

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук
(ИОНХ РАН)

На правах рукописи



Бовкунова Анна Андреевна

**КОМПЛЕКСЫ 3d- (Mn^{II} , Co^{II} , Cu^{II} , Zn^{II}) И 4f-МЕТАЛЛОВ (Eu^{III} , Gd^{III} ,
 Tb^{III} , Dy^{III}) С ПОЛИДЕНТАТНЫМИ АЗОМЕТИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ НА
ОСНОВЕ 4-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛА**

1.4.1 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2024

Работа выполнена в Лаборатории химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Научный руководитель: **Бажина Евгения Сергеевна**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Официальные оппоненты: **Третьяков Евгений Викторович**, доктор химических наук, заведующий Лабораторией гетероциклических соединений им. академика А.Е. Чичибабина (№3) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

Грачева Елена Валерьевна, доктор химических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» (СПбГУ)

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского»

Защита диссертации состоится «19» декабря 2024 года в 13:00 часов на заседании диссертационного совета 01.4.001.91 при ИОНХ РАН по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться у Ученого секретаря ИОНХ РАН (Ленинский пр., д.31) и на сайте ИОНХ РАН: <http://www.igic.ras.ru/>

Автореферат разослан «15» ноября 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 01.4.001.91
кандидат химических наук



Бузанов Г.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Азотистые производные 4-амино-1,2,4-триазола являются перспективными полидентатными лигандами с широкими координационными возможностями, что позволяет использовать их в качестве инструмента для химического конструирования координационных соединений с определенными физико-химическими свойствами и/или биологической активностью. Преимуществом данного класса лигандов является возможность варьирования ароматического фрагмента (R) при атоме углерода иминной связи (R–C=N–), который оказывает влияние на геометрию и дентатность органической молекулы, а значит и на строение получаемых координационных соединений, и, как результат, их свойства. При этом набор и тип проявляемых комплексами свойств будет определяться также природой металла-комплексобразователя, что существенно расширяет перспективы направленных синтезов.

Поскольку фрагмент 1,2,4-триазола является известным фармакофором, органические триазолсодержащие молекулы способны проявлять широкий спектр биологической активности, в частности, антибактериальные и противогрибковые свойства, поэтому многие из них составляют основу известных лекарственных препаратов. Координация таких биологически активных молекул ионами жизненно важных *3d*-металлов (Mn^{II/III}, Fe^{II/III}, Co^{II/III}, Cu^{II}, Zn^{II}) позволяет повысить биодоступность образующихся соединений и усилить терапевтический эффект, обусловленный органической компонентой.

Рассматривая физико-химические свойства координационных соединений, можно заметить, что расположение донорных центров во фрагменте 1,2,4-триазола способствует формированию полиядерных соединений с парамагнитными ионами *3d*-металлов, для которых могут наблюдаться как сильные спин-спиновые обменные взаимодействия, реализующиеся за счет коротких «мостиков» M–N–N–M, так и медленная релаксация намагниченности (Mn^{III}, Fe^{III}, Co^{II}), а также эффект спин-кроссовера или термохромизм (Mn^{III}, Fe^{II/III}, Co^{II/III}, Cr^{II}). В комплексах *4f*-элементов триазолсодержащие азотистые лиганды могут обеспечивать эффективную сенсбилизацию люминесценции иона лантанида (Eu^{III}, Tb^{III}) за счет «эффекта антенны», обеспечивая эффективную сенсбилизацию иона лантанида (Eu^{III}, Tb^{III}) для усиления металл-центрированной люминесценции, а также оказывать влияние на собственную магнитную анизотропию парамагнитного иона (Tb^{III}, Dy^{III}) для получения веществ со свойствами мономолекулярных магнитов.

Степень разработанности темы исследования. Анализ научной литературы и Кембриджского банка структурных данных показал, что систематическое исследование строения и свойств соединений *3d*- и *4f*-металлов с азотистыми лигандами на основе 4-амино-1,2,4-триазола отсутствует. В рамках данной тематики наиболее развитым направлением является синтез и изучение комплексов Fe^{II}, для которых наблюдается эффект спин-кроссовера, а существующие данные о структуре и свойствах соединений других *3d*-металлов (Mn^{II}, Co^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}) носят эпизодический характер. Соединения *4f*-металлов с 1,2,4-триазолсодержащими

азометинами представлены узким кругом работ, в которых не описаны исследования их магнитных или фотофизических свойств.

Цель работы – Разработка подходов к синтезу координационных соединений $3d$ - (Mn^{II} , Co^{II} , Cu^{II} , Zn^{II}) и $4f$ -металлов (Eu^{III} , Gd^{III} , Tb^{III} , Dy^{III}) на основе азометиновых производных 4-амино-1,2,4-триазола, исследование их строения, магнитных и фотофизических свойств и/или биологической активности.

Для достижения заданной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Разработать методики направленного синтеза координационных соединений $3d$ - и $4f$ -металлов с азометиновыми производными 4-амино-1,2,4-триазола, содержащими при атоме углерода иминной связи фрагменты пиридина, пиррола, 2-гидроксифенила, 8-гидроксихинолина.
2. Установить состав и строение новых соединений методами рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа.
3. Исследовать противомикробную активность комплексов с ионами жизненно важных $3d$ -металлов (Mn^{II} , Co^{II} , Cu^{II} , Zn^{II}).
4. Изучить магнитные свойства комплексов парамагнитных $3d$ - (Mn^{II} , Co^{II} , Cu^{II}) и $4f$ -металлов (Tb^{III} , Dy^{III}).
5. Исследовать фотофизические свойства комплексов $4f$ -металлов (Eu^{III} , Gd^{III} , Tb^{III}).

Научная новизна:

Впервые разработаны методики синтеза новых координационных соединений $3d$ - и $4f$ -металлов с азометиновыми производными 4-амино-1,2,4-триазола, содержащими при атоме углерода иминной связи фрагменты пиридина, пиррола, 2-гидроксифенила, 8-гидроксихинолина.

Проанализировано влияние геометрических и электронных характеристик азометинового 1,2,4-триазолсодержащего лиганда, а также условий реакции и исходной соли металла на состав и строение продуктов комплексообразования.

Обнаружены условия формирования *in situ* нового полидентатного лиганда 4-[бис(пиридин-2-ил-метанол)]амино-1,2,4-триазола и полиядерных координационных соединений Cu^{II} и $Cu^{II}-Ln^{III}$ на его основе.

Показана возможность взаимного превращения комплексов Zn^{II} , содержащих анионную и молекулярную форму 4-(2-гидроксифенил)метилиденамино-1,2,4-триазола или 4-(8-гидроксихинолин-2-ил)метилиденамино-1,2,4-триазола, при добавлении HCl или Et_3N соответственно.

Получена серия новых комплексов Mn^{II} , Co^{II} , Cu^{II} и Zn^{II} , проявляющих ингибирующую активность в отношении штаммов бактерий *E. coli*, *P. aeruginosa*, *E. faecium* и *S. aureus* и дрожжевых грибков рода *Candida*.

Найдены синтетические подходы к получению новых цепочечных координационных полимеров с ионами Cu^{II} , в которых реализуются сильные антиферромагнитные обменные взаимодействия, и новых соединений Co^{II} и Dy^{III} , демонстрирующих поведение, характерное для мономолекулярных магнитов.

На примере полученных комплексов Tb^{III} показана возможность управления цветом эмиссии при варьировании длины волны возбуждающего излучения.

Обнаружен пример редко встречаемой сенсibilизации ион-центрированной люминесценции Tb^{III} за счет прямой передачи энергии излучения от высших возбужденных синглетных уровней лигандного окружения к иону металла.

Теоретическая и практическая значимость результатов исследования:

Получены новые данные о координационных возможностях азометиновых производных 4-амино-1,2,4-триазола в реакциях комплексообразования с ионами 3*d*- и 4*f*-металлов.

Результаты исследований биологической активности полученных в работе комплексов 3*d*-металлов могут быть использованы для разработки новых антибактериальных или противогрибковых препаратов на основе 1,2,4-триазолсодержащих органических молекул.

Разработанные методики синтеза новых координационных соединений Dy^{III} могут быть полезны для специалистов, работающих в области поиска новых типов мономолекулярных магнитов, перспективных для создания элементов магнитной памяти.

Полученные соединения Eu^{III} и Tb^{III} могут найти применение в качестве компонентов светоизлучающих диодов и в сенсорных технологиях.

Методы исследования и степень достоверности результатов. Достоверность результатов исследования определяется использованием комплекса высокоточных и взаимодополняющих физико-химических методов анализа (рентгеноструктурный анализ, рентгенофазовый анализ, инфракрасная спектроскопия, элементный CHNS-анализ, ядерный магнитный резонанс, измерения магнитной восприимчивости, фотолюминесцентная спектроскопия), данные которых хорошо воспроизводятся и согласуются между собой.

Положения, выносимые на защиту:

1. Методики синтеза 43 новых координационных соединений 3*d*- и 4*f*-металлов с азометиновыми лигандами на основе 4-амино-1,2,4-триазола.
2. Анализ влияния геометрических характеристик исследуемых органических лигандов, исходных солей металлов и условий проведения реакций на строение формирующихся комплексов.
3. Результаты исследования физико-химических свойств и биологической активности полученных соединений.

Апробация результатов исследования. Результаты данной работы были представлены на VII, VIII, IX и XI Конференциях молодых ученых по общей и неорганической химии (г. Москва, 2017-2019, 2021), XXVII и XXVIII Международных Чугаевских конференциях по координационной химии (г. Нижний Новгород, 2017; г. Туапсе, 2021), IV и VIII Всероссийских конференциях «Российский день редких земель» (г. Москва, 2018; г. Нижний Новгород, 2024), Всероссийском кластере конференций по неорганической химии «Inorgchem 2018» (г. Астрахань, 2018), IX и X Международных конференциях «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики» (г. Нижний Новгород, 2021; г. Новосибирск, 2023), VI Школе-конференции молодых ученых «Неорганические соединения и

функциональные материалы» (г. Новосибирск, 2022), IX Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров (г. Нижний Новгород, 2022).

Работа выполнена в рамках реализации проектов Российского научного фонда №16-13-10537 и № 22-73-10199, а также в соответствии с государственным заданием ИОНХ РАН.

Публикации. Основные результаты работы опубликованы в 4 статьях в научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, а также в виде 13 тезисов докладов на научных конференциях, в том числе международных.

Личный вклад автора. Автором выполнен весь объем экспериментальных исследований по синтезу новых соединений и их выделению в виде монокристаллов для рентгеноструктурного анализа, а также изучению полученных образцов методом ИК-спектроскопии. При непосредственном участии соискателя были проведены обзор литературы, постановка задач исследования, анализ кристаллических структур новых соединений и обсуждение результатов исследований физико-химических свойств и биологической активности, сформулированы выводы. Подготовка публикаций по теме диссертационной работы проводилась совместно с научным руководителем и соавторами.

Соответствие специальности. Диссертационная работа соответствует ПП. 1-3, 5-7 паспорта специальности 1.4.1 – Неорганическая химия (химические науки).

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 183 странице и содержит 61 рисунок, 29 таблиц и 31 схему. Она состоит из введения, списка используемых сокращений, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы (188 наименований) и приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, представлены научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов работы и положения, выносимые на защиту, приведены данные о методах исследования и достоверности полученных результатов, представлена информация об апробации результатов работы.

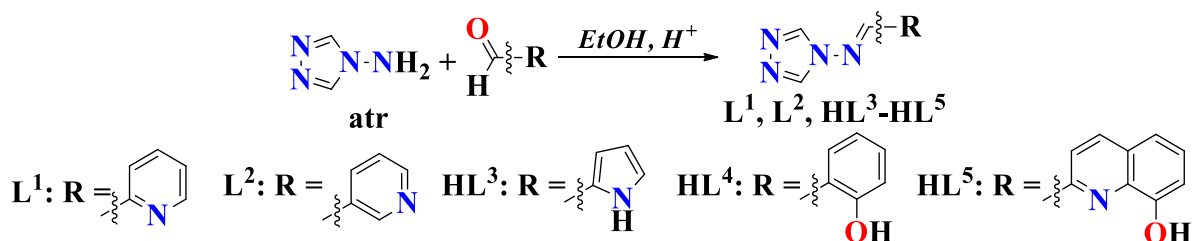
Глава 1. Литературный обзор. Систематизированы и обобщены актуальные сведения о методах синтеза, структуре и свойствах гомо- и гетерометаллических координационных соединений *d*- и *4f*-металлов с известными азометиновыми производными 4-амино-1,2,4-триазола.

Глава 2. Экспериментальная часть. Описаны используемые реактивы и оборудование, приведены методики синтеза всех полученных соединений, представлены данные их характеристики методами ИК-спектроскопии, CHNS-анализа и спектроскопии ЯМР.

Глава 3. Обсуждение результатов состоит из двух разделов, посвященных описанию синтеза, анализу строения и обсуждению результатов исследований

свойств новых комплексов 3*d*- и 4*f*-металлов с 4-(пиридин-2-ил)метилиденамино-1,2,4-триазолом (**L**¹), 4-(пиридин-3-ил)метилиденамино-1,2,4-триазолом (**L**²), 4-(пиррол-2-ил)метилиденамино-1,2,4-триазолом (**HL**³), 4-(2-гидроксифенил)метилиденамино-1,2,4-триазолом и 4-(8-гидроксихинолин-2-ил)метилиденамино-1,2,4-триазолом (**HL**⁵).

В ряду выбранных лигандов варьируется ароматический фрагмент при атоме углерода иминовой связи, содержащий дополнительные донорные центры различного типа, природа и положение которых определяют координационные возможности органической молекулы (схема 1).

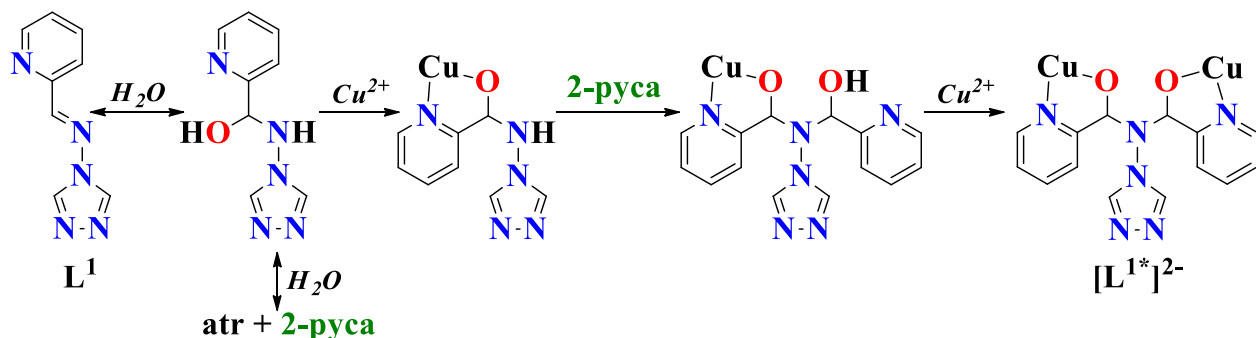


Для синтеза координационных соединений были выбраны металлы различной природы, 3*d*- (Mn^{II} , Co^{II} , Cu^{II} , Zn^{II}) и 4*f*-металлы (Eu^{III} , Gd^{III} , Tb^{III} , Dy^{III}), поскольку электронное строение иона-комплексообразователя, а также его заряд и радиус, являются важными факторами, оказывающими влияние на строение и свойства получаемого соединения.

3.1. Координационные соединения 3*d*-металлов (Mn^{II} , Co^{II} , Cu^{II} , Zn^{II}) с полидентатными азометиновыми лигандами на основе 4-амино-1,2,4-триазола.

Положение пиридинского атома N в молекуле азометина **L**¹ способствует образованию пятичленного хелатного цикла при формировании комплексов с ионами 3*d*-металлов. В случае дополнительной координации атома N триазольного кольца возможно образование полимерных структур (схема. 1).

Установлено, что взаимодействие $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ с **L**¹ в воде ускоряет гидролиз азометина и способствует образованию исходных 4-амино-1,2,4-триазола (**atr**) и пиридин-2-карбальдегида (**2-пуса**), а также дианионов нового полидентатного лиганда 4-[бис(пиридин-2-ил-метанол)]амино-1,2,4-триазола (**H₂L^{1*}**) (схема 2).



Методом медленной диффузии MeOH или EtOH в водный раствор взаимодействующих реагентов были получены додекаядерный комплекс $[\text{Cu}_{12}(\text{L}^{1*})_4(\text{atr})_6(\text{NO}_3)_6(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_{10} \cdot 3\text{MeOH} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (1) и координационный 1D-полимер $\{[\text{Cu}_3(\text{L}^{1*})(\text{atr})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2) соответственно. Молекулярная структура 1 образована четырьмя фрагментами $\{\text{Cu}_3\}$ двух типов. В состав первого из них входят атомы Cu1, Cu2, Cu3, связанные за счёт атомов O дианиона $[\text{L}^{1*}]^{2-}$, атомов N мостиковой молекулы atr и триазольного кольца $[\text{L}^{1*}]^{2-}$ соседнего фрагмента $\{\text{Cu}_3\}$. Фрагмент $\{\text{Cu}_3\}$ второго типа образуют атомы Cu4, Cu5, Cu6, связанные атомами O аниона $[\text{L}^{1*}]^{2-}$ и двумя мостиковыми молекулами atr. Связывание фрагментов $\{\text{Cu}_3\}$ между собой происходит за счёт атомов N триазольных колец $[\text{L}^{1*}]^{2-}$ (рис. 2). Структура 2 состоит из одинаковых фрагментов $\{\text{Cu}_3\}$, связанных между собой триазольными кольцами дианионов $[\text{L}^{1*}]^{2-}$ в полимерную цепь. В каждом фрагменте $\{\text{Cu}_3\}$ атомы Cu связаны двумя атомами O одного аниона $[\text{L}^{1*}]^{2-}$ и двумя мостиковыми молекулами atr (рис. 3).

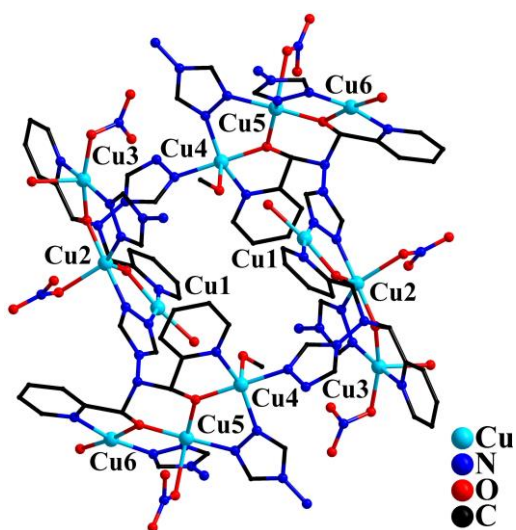


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса 1 (атомы H, внешнесферные анионы NO_3^- и сольватные молекулы не показаны).

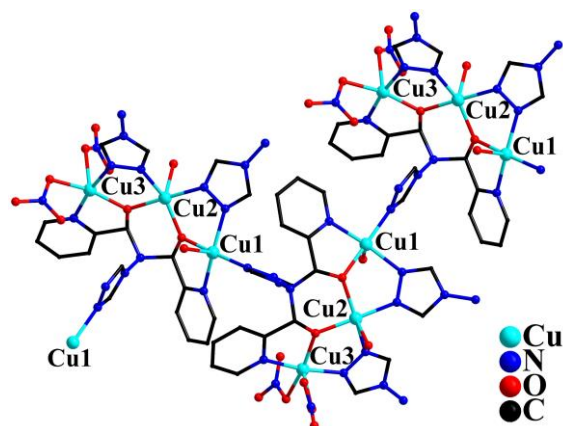


Рис. 3. Фрагмент полимерной цепи 2. (атомы H, внешнесферные анионы NO_3^- и сольватные молекулы не показаны).

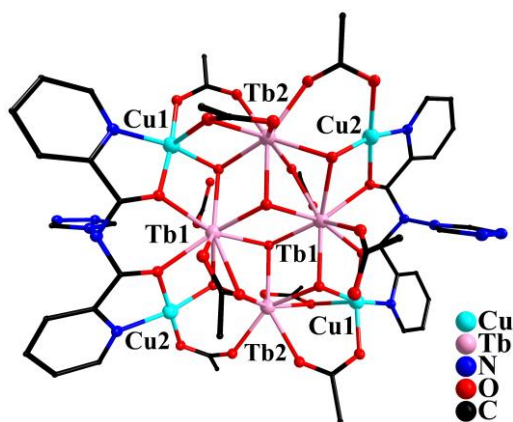


Рис. 4. Структура комплекса 3 (CH_3 -группы, сольватные молекулы и атомы H не показаны).

Аналогичную трансформацию L^1 претерпевает в ходе реакции, проводимой с гетерометаллическим медьсодержащим комплексом $[\text{Tb}_2\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{piv})_8(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{EtOH}$ [1] (piv^- – триметилацетат-анион) в EtOH (схема 2). В результате формируется октаядерный гетерометаллический комплекс $[\text{Tb}_4\text{Cu}_4(\text{OH})_6(\text{piv})_{10}(\text{L}^{1*})_2] \cdot 3\text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3), в состав которого, подобно 1 и 2, входят дианионы $[\text{L}^{1*}]^{2-}$. В 3 атомы Tb и Cu дополнительно связаны между собой шестью μ_3 -мостиковыми OH-группами и десятью μ -мостиковыми анионами piv^- (рис. 4).

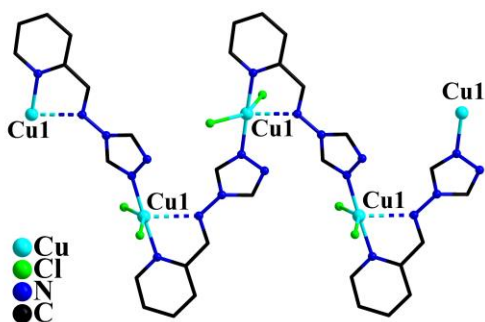


Рис. 5. Фрагмент полимерной цепи 4 (атомы Н не показаны).

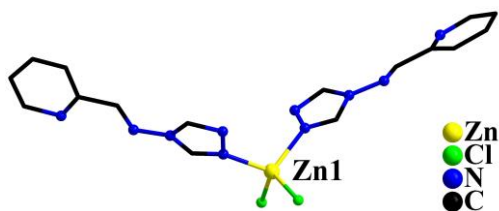


Рис. 6. Структура комплекса 5 (атомы Н и сольватная молекула не показаны).

исключительно монодентатную координацию и связаны с атомом Zn за счет триазольных атомов N (рис. 6). Замена исходной соли на $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в реакции, проводимой в смеси $\text{MeOH}-\text{MeCN}$, привела к формированию трехъядерного комплекса $[\text{Zn}_3(\text{OAc})_6(\text{L}^1)_2]$ (6), в структуре которого два терминальных атома Zn1 связаны с центральным атомом Zn2 шестью μ -ацетат-анионами и координируют по одной молекуле L^1 , образующей с металлоцентром хелатный цикл (рис. 7).

В ходе реакции $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с L^1 в EtOH исходный азометин, также как и в случае солей меди(II), претерпевал гидролиз с образованием atr, создающего слабоосновную среду, которая способствовала медленному окислению Mn^{2+} до Mn^{3+} кислородом воздуха. Из реакционного раствора были получены кристаллы соединения $\{[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{atr})_3](\text{NO}_3)_3\}_n$ (7), линейные полимерные цепи которого образованы атомами Mn, попарно связанными между собой тремя μ -мостиковыми молекулами atr за счет координации атомов N (рис. 8).

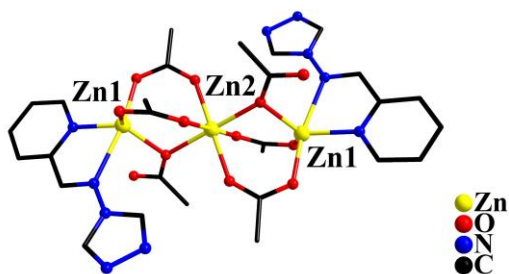


Рис. 7. Структура комплекса 6 (атомы Н не показаны).

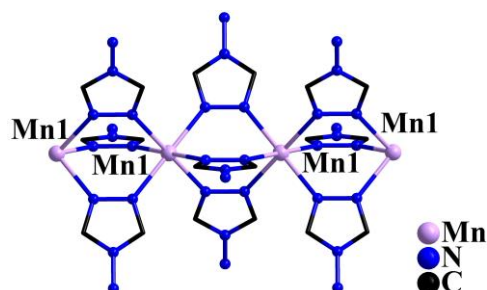


Рис. 8. Фрагмент полимерной цепи 7 (атомы Н и анионы NO_3^- не показаны).

В отличие от L^1 , пиридинильный атом N в молекуле азометина L^2 находится в *мета*-положении, вследствие чего данный лиганд при комплексообразовании часто проявляет исключительно мостиковую координацию (схема. 1).

Реакция $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с L^2 в MeCN или MeOH привела к образованию координационных 1D-полимеров схожего строения $\{[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{L}^2)] \cdot \text{Solv}\}_n$ ($\text{Solv} = 2\text{MeCN}$ (**8**), MeOH (**9**)). Структуры **8** и **9** образованы биядерными фрагментами $\{\text{Cu}_2(\text{OAc})_4\}$, связанными в зигзагообразную цепь за счет координации атомов N тиразольных и пиридиньных фрагментов молекул L^2 (рис. 9).

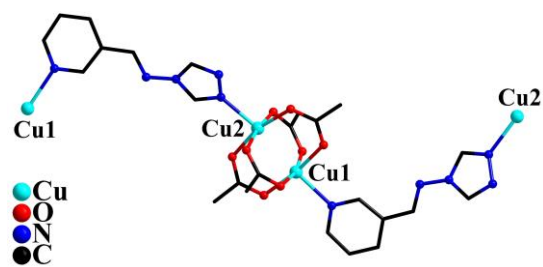


Рис. 9. Фрагмент полимерной цепи **8** (атомы H и сольватные молекулы не показаны).

При введении триметилацетата меди(II) в реакцию с L^2 наблюдалась зависимость состава и строения формирующегося соединения от природы используемого растворителя. Так, синтез в MeCN привел к образованию соединения $\{[\text{Cu}_2(\text{piv})_4(\text{L}^2)] \cdot \text{MeCN}\}_n$ (**10**), имеющего 1D-полимерное строение, схожее с **8** и **9**. Аналогичная реакция в MeOH или EtOH при соотношении исходных реагентов 1 : 1 привела к образованию смеси двух соединений $\{[\text{Cu}_6(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{L}^2)_2(\text{ROH})_2] \cdot 4\text{ROH}\}_n$ ($\text{R} = \text{Et}$ (**11**), Me (**12**)) (рис. 10) и $[\text{Cu}(\text{piv})_2(\text{L}^2)]_n$ (**13**) (рис. 11). Изменение условий реакции (соотношение реагентов 3 : 2 и добавление Et_3N) позволило выделить **11** и $\mathbf{12}$ в чистом виде. При проведении реакций в спиртах с избытком азотина ($\text{Cu} : \text{L}^2 = 1 : 3$) единственным продуктом был полимер **13** (схема 3).

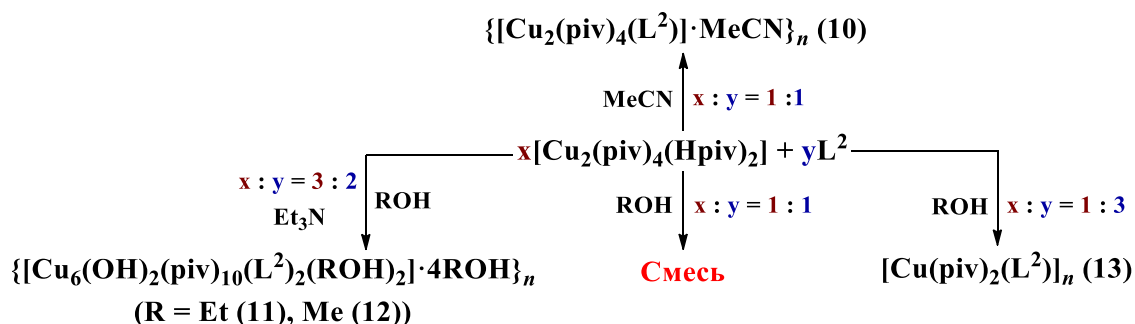


Схема 3.

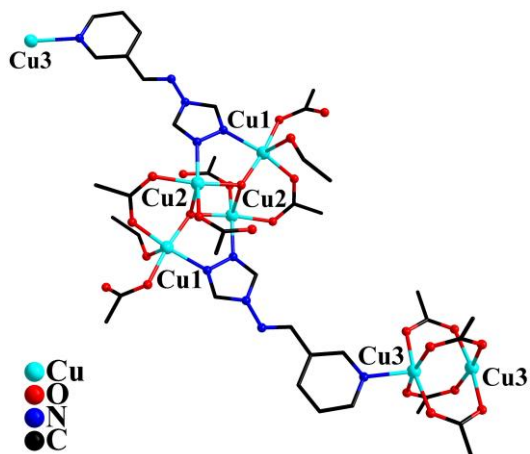


Рис. 10. Фрагмент полимерной структуры **11** (атомы H, сольватные молекулы и CH_3 -группы не показаны).

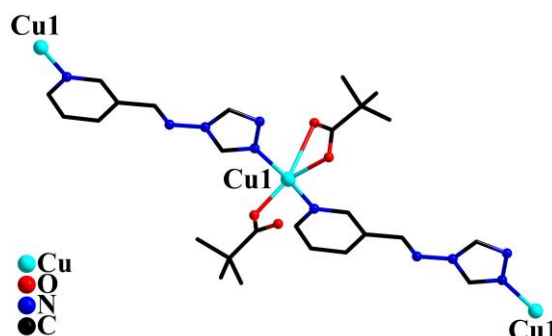


Рис. 11. Фрагмент полимерной цепи соединения **13** (атомы H не показаны).

Соединения **11** и **12** имеют схожее строение: фрагменты $\{\text{Cu}_2(\text{piv})_4\}$ и $\{\text{Cu}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_6(\text{ROH})_2\}$, чередуясь, связаны в полимерную цепь за счет координации триазольных и пиридиньных атомов N мостиковых молекул L^2 . Во фрагменте $\{\text{Cu}_4\}$ четыре атома Cu связаны между собой двумя μ_3 -мостиковыми OH-группами. Дополнительно атомы Cu1 и Cu2 попарно связаны за счет атомов O двух μ -мостиковых анионов piv^- и атомов N триазольного кольца L^2 . Каждый атом Cu1 координирует одну молекулу растворителя и один анион piv^- , а Cu2 – только один монодентатный анион piv^- . В **13** атомы Cu связаны в линейную полимерную цепь мостиковыми молекулами L^2 , и каждый из них координирует один хелатирующий и один монодентатный анион piv^- (рис. 11).

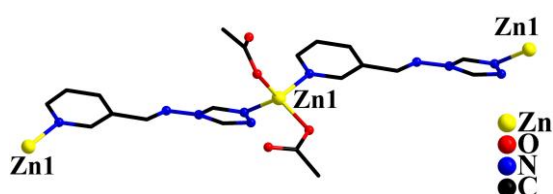


Рис. 12. Фрагмент полимерной цепи соединения **14** (атомы H не показаны).

В отличие от карбоксилатов меди(II), реакции ацетата или триметилацетата цинка(II) с L^2 в смеси MeOH-MeCN ведут к образованию схожих линейных 1D-полимеров $[\text{Zn}(\text{OAc})_2(L^2)]_n$ (**14**) и $[\text{Zn}(\text{piv})_2(L^2)]_n$ (**15**), сформированных моноядерными Zn-содержащими

фрагментами с двумя монодентатно координированными карбоксилат-анионами, которые связаны между собой мостиковыми молекулами L^2 (рис. 12).

Наличие протонированного атома N в пиррольном фрагменте азометинового лиганда HL^3 предполагает, что формирование комплексов на его основе может осуществляться как за счет координации триазольного фрагмента, так и при участии пиррольного атома N в случае его депротонирования и образования анионной формы $[\text{L}^3]^-$ азометина (схема. 1). Однако во всех полученных нами соединениях атом азота пиррольного фрагмента не вовлечен в координацию металлоцентра.

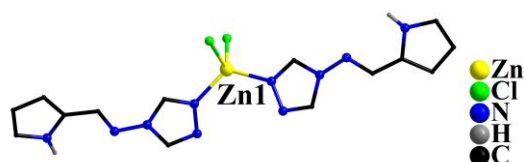


Рис. 13. Структура комплекса **16** (атомы H при атомах C не показаны).

Взаимодействием $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с HL^3 в смеси EtOH- H_2O был получен молекулярный комплекс $[\text{Zn}(\text{HL}^3)_2\text{Cl}_2]$ (**16**), имеющий схожее строение с комплексом **5**: координационное окружение Zn образовано двумя триазольными атомами N двух

монодентатных молекул HL^3 и двумя атомами Cl (рис. 13).

Реакцией $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с HL^3 в EtOH получен трехъядерный комплекс $[\text{Co}^{\text{II}}_3(\text{HL}^3)_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**17**), в структуре которого атомы Co связаны между собой за счет триазольных атомов N шести мостиковых молекул HL^3 с образованием линейного металлоостова. Терминальные атомы Co дополнительно координируют по три атома O монодентатных молекул воды (рис. 14). В результате взаимодействия $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, HL^3 и Et_3N ($\text{Co} : \text{HL}^3 : \text{Et}_3\text{N} = 2 : 1 : 1$) в MeOH был выделен комплекс $[\text{Co}^{\text{II}}_4(\text{OMe})_2(\text{OAc})_6(\text{HL}^3)_2(\text{MeOH})_2] \cdot 4\text{MeOH}$ (**18**), структура которого образована четырьмя атомами Co двух типов, связанными между собой двумя μ_3 -мостиковыми OMe-группами. Атомы Co1 и Co2 также попарно связаны за счет атомов N триазольных фрагментов HL^3 и атомов O четырех μ -мостиковых анионов OAc^- .

Атом Co1 дополнительно координирует молекулу MeOH, а Co2 – хелатирующий анион OAc⁻ (рис. 15).

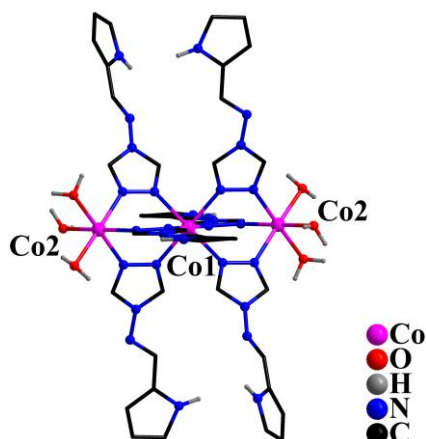


Рис. 14. Структура комплекса **17** (атомы Н при атомах С, внешнесферные NO₃⁻ и сольватные молекулы не показаны).

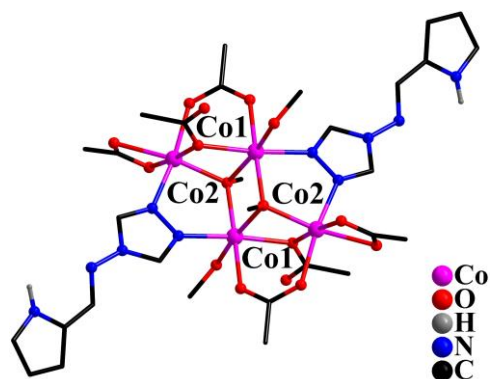


Рис. 15. Структура комплекса **18** (сольватные молекулы и атомы Н при атомах С не показаны).

Реакция MnCl₂·4H₂O с HL³ в EtOH приводит к формированию кристаллов соединения [Mn^{II}₂(HL³)₂(H₂O)₂Cl₄]_n (**19**), полимерная цепь которого образована атомами Mn, связанными между собой за счет триазольных атомов N лиганда HL³ и мостиковых хлорид-анионов. Каждый атом Mn дополнительно координирует монодентатный хлорид-анион и молекулу воды (рис. 16).

В результате взаимодействия Cu(tfac)₂·H₂O (tfac⁻ – трифторацетат-анион) с HL³ в соотношении 1 : 1 в MeCN выделены кристаллы соединения [Cu₃(OH)(tfac)₄(HL³)₃(MeCN)₂](tfac) (**20**). В **20** три независимых атома Cu связаны между собой за счет атома О μ₃-мостиковой OH-группы и триазольных атомов N трех молекул HL³ с образованием треугольного металлоостова. Атомы Cu₂ и Cu₃ также связаны одним μ-мостиковым анионом tfac⁻ и дополнительно координируют, соответственно, один карбоксилат-анион и две молекулы MeCN, а атом Cu₁ достраивает окружение за счет атомов О двух монодентатных анионов tfac⁻ (рис. 17).

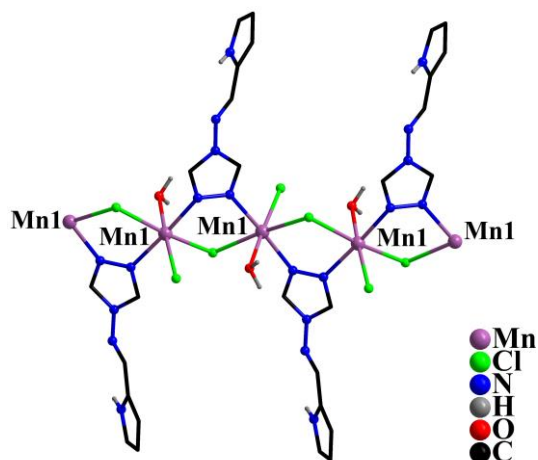


Рис. 16. Фрагмент полимерной цепи **19** (атомы Н при атомах С не показаны).

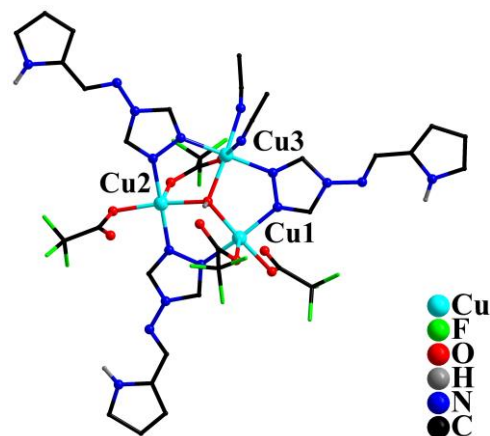


Рис. 17. Структура комплекса **20** (анионы tfac⁻ и атомы Н при атомах С не показаны).

Положение гидроксильной группы в HL^4 и HL^5 способствует образованию хелатного цикла с ионом $3d$ -металла при условии ее депротонирования. Можно предположить, что способы координации молекул этих азометинов будут схожи, однако для анионной формы $[L^5]^-$ хелатирование будет осуществляться с участием атома N хинолинового фрагмента, а не азометиновой группы (схема. 1).

При взаимодействии солей меди(II) с HL^4 в MeOH формировался малорастворимый коричневый осадок. Монокристаллы соединения $[Cu(L^4)_2]$ (**21**) удалось получить медленной диффузией MeOH в раствор $Cu(tfac)_2 \cdot H_2O$ и HL^4 в ДМСО (рис. 18). В **21** атом Cu координирует два иминовых атома N и два атома O депротонированных OH-групп двух хелатирующих анионов $[L^4]^-$. В кристалле за счет контактов $Cu \cdots N$ (2.744 Å) между атомами Cu каждого фрагмента $\{Cu(L^4)_2\}$ с триазольными атомами N двух соседних фрагментов образуется супрамолекулярная слоистая структура.

Медленной диффузией паров MeOH в раствор взаимодействующих в ДМСО $ZnCl_2 \cdot 6H_2O$, HL^4 и Et_3N были получены ярко-желтые кристаллы координационного 2D-полимера $[Zn(L^4)_2]_n$ (**22**), образованного, подобно **21**, моноядерными бисхелатными Zn-содержащими фрагментами (рис. 19).

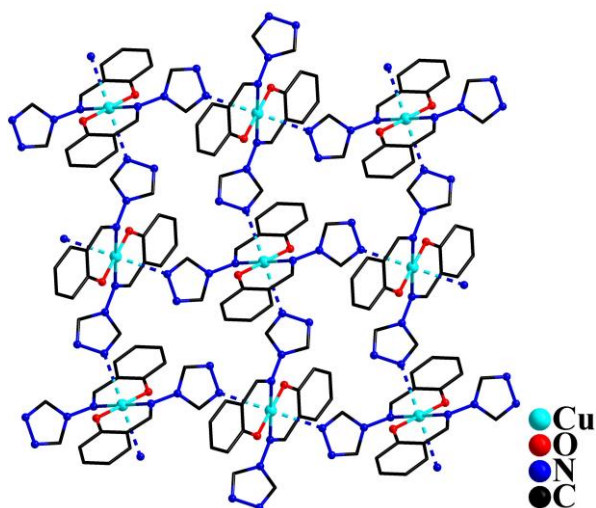


Рис. 18. Фрагмент супрамолекулярного слоя **21** (атомы H не показаны).

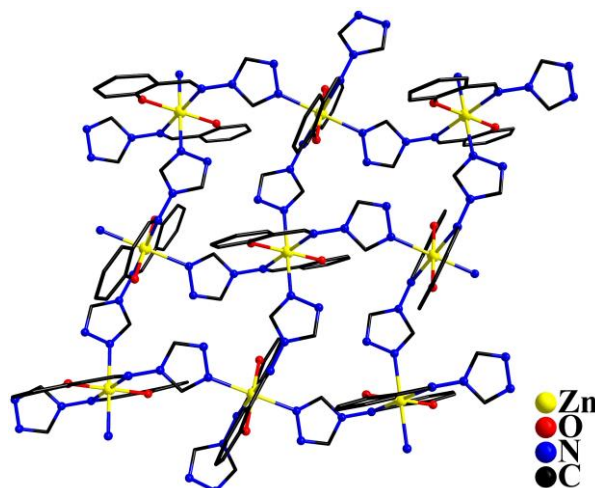


Рис. 19. Фрагмент 2D-полимерной структуры **22** (атомы H не показаны).

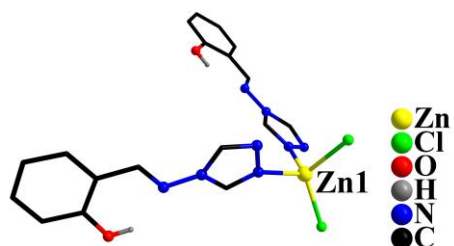
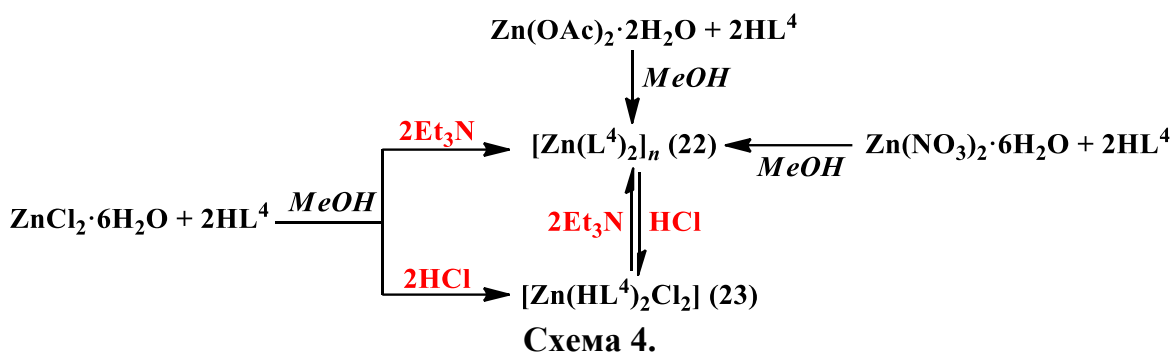


Рис. 20. Структура комплекса **16** (атомы H при атомах C не показаны).

Замена в реакции основания (Et_3N) на протонирующий агент (HCl) позволила выделить из раствора в MeOH бесцветные кристаллы комплекса $[Zn(HL^4)_2Cl_2]$ (**23**), имеющего схожее с комплексами **5** и **16** строение (рис. 20). Обнаружено, что добавление HCl к желтой суспензии **22** в MeOH ведет к образованию прозрачного раствора, из которого выделяются кристаллы **23**. Депротонирование входящих в состав **23** молекул HL^4 происходит при добавлении Et_3N к раствору комплекса **23** в MeOH, в результате чего формируется однофазный продукт **22** (схема 4).

Депротонирование входящих в состав **23** молекул HL^4 происходит при добавлении Et_3N к раствору комплекса **23** в MeOH, в результате чего формируется однофазный продукт **22** (схема 4).



Взаимодействие $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, HL^5 и Et_3N привело, в отличие от системы с HL^4 , к формированию красных кристаллов молекулярного комплекса $[\text{Zn(L}^5)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**24**), в котором атом Zn координирует атомы O и N оксихинолиновых фрагментов двух анионов $[\text{L}^5]^-$ и атомы O двух молекул воды (рис. 21). При замене основания на HCl в MeOH формировались бежевые кристаллы комплекса $[\text{Zn(HL}^5)_2\text{Cl}_2]$ (**25**) схожего по строению с **23** (рис. 22). Аналогично системам с HL^5 показано взаимное превращение комплексов **24** и **25** при добавлении соответственно HCl или Et_3N к их суспензиям в MeOH.

Методом медленной диффузии MeCN в раствор взаимодействующих в ДМСО $\text{Mn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, HL^5 и Et_3N получен комплекс $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L}^5)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**26**), являющийся структурным аналогом комплекса **24**.

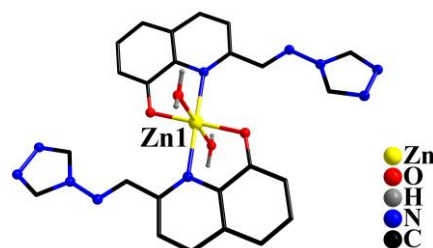


Рис. 21. Структура комплекса **24** (атомы H при атомах C не показаны).

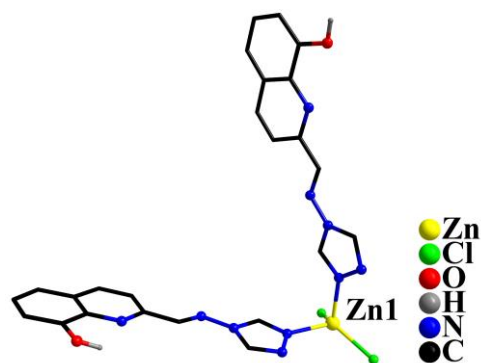


Рис. 22. Структура комплекса **25** (атомы H при атомах C не показаны).

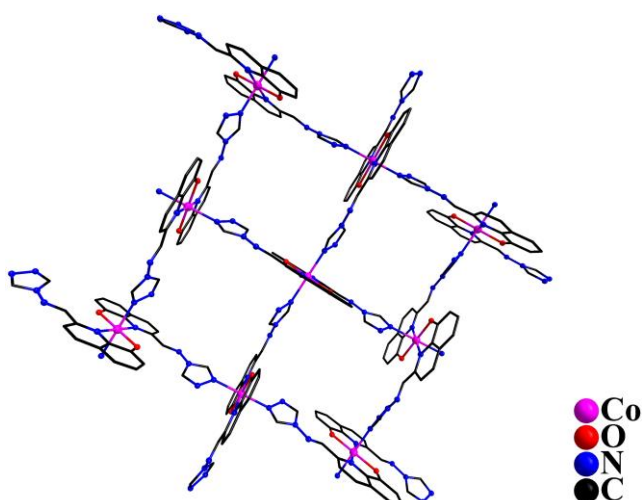


Рис. 23. Фрагмент 2D-полимерной структуры **27** (сольватные молекулы и атомы H не показаны).

При использовании $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в качестве исходной соли в реакции синтеза **26** образуются кристаллы координационного полимера $\{[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}^5)_2] \cdot 2\text{DMSO}\}_n$ (**27**), слоистая структура которого образована моноядерными фрагментами $\{\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}^5)_2\}$ с двумя хелатирующими анионами $[\text{L}^5]^-$, которые связаны между собой за счет координации атомами Co двух атомов N триазольных колец соседних фрагментов (рис. 23).

3.2. Результаты магнетохимических исследований соединений Mn^{II} , Co^{II} , Cu^{II} .

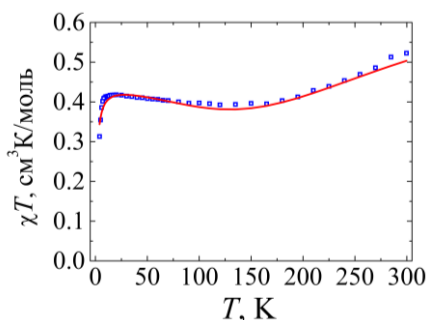


Рис. 24. Зависимости $\chi T(T)$ для **2** ($H = 5000$ Э); Красная линия – теоретическая кривая.

По данным магнетохимических исследований в соединении **2** преобладают антиферромагнитные обменные взаимодействия между ионами Cu^{2+} внутри трёхъядерного линейного фрагмента $\{Cu_3\}$ (таблица 2). В результате теоретической аппроксимации экспериментальной зависимости $\chi T(T)$ были получены следующие параметры: $J_{12} = -149$ cm^{-1} , $J_{23} = -175$ cm^{-1} , $zJ = -0.7$ cm^{-1} , $g_1 = g_2 = g_3 = 2.20$ (рис. 24).

Для полимеров **10** и **11** величины χT при 300 К значительно ниже теоретических значений (таблица 2), а при понижении T наблюдается линейное уменьшение значений χT , обусловленное наличием сильных обменных взаимодействий антиферромагнитного типа между ионами Cu^{2+} (рис. 25 а, б), которые для **10** реализуются в биядерном фрагменте $\{Cu_2(piv)_4\}$ ($J = -190.5$ cm^{-1}). Для описания обменных взаимодействий в **11** было выделено два независимых фрагмента полимерной цепи. Во фрагменте $\{Cu_4\}$ обмен по пути J_4 (рис. 25 б, в) принимался равным нулю из-за большого расстояния между атомами Cu (5.932(2) Å); в биядерном фрагменте $\{Cu_2(piv)_4\}$ обменные взаимодействия описывает параметр J_5 . Вычисленные значения параметров составили: $J_1 = -202$ cm^{-1} , $J_2 = -23$ cm^{-1} , $J_3 = 18$ cm^{-1} , $J_5 = -215$ cm^{-1} , $g_1 = g_2 = g_3 = g_4 = 2.20$, $g_5 = g_6 = 2.18$. Таким образом, самые сильные антиферромагнитные взаимодействия (J_1) соответствуют обменным путям через μ_3 -ОН и μ -trz мостики.

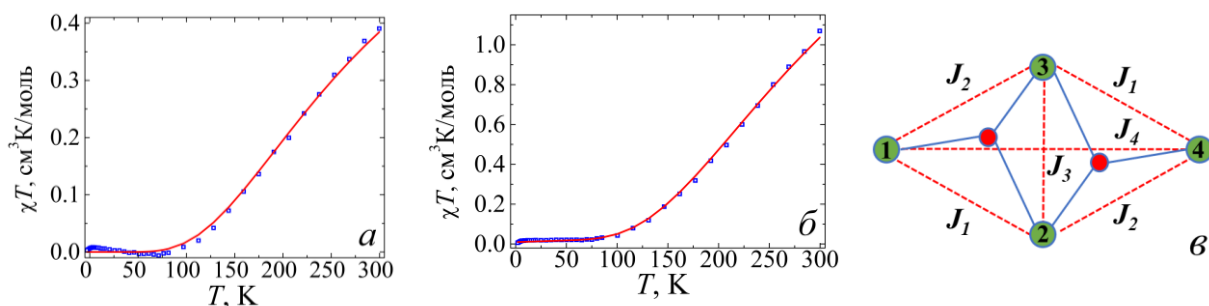


Рис. 25 Зависимости $\chi T(T)$ для **11** (а), **12** (б) и модель обменных взаимодействий в тетраэдерном фрагменте $\{Cu_4\}$ в **12** (в); Красные линии – теоретические кривые.

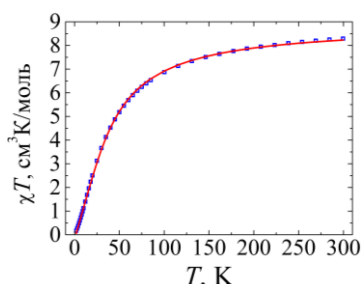


Рис. 26. Зависимости $\chi T(T)$ для **19** ($H = 5000$ Э); Красная линия – теоретическая кривая.

Для соединения **19** наблюдается плавное уменьшение значений χT при понижении T (таблица 2). Вычисленные значения параметров обмена ($J = -2.69$ cm^{-1} , $g = 2.02$) указывают на преобладание антиферромагнитных обменных взаимодействий между ионами Mn^{2+} в полимерной цепи (рис. 26).

Завышенное экспериментальное значение χT при 300 К для одного магнитно изолированного Co^{2+} в соединении **27** обусловлено большим орбитальным вкладом в общий магнитный момент (таблица 2).

Таблица 2. Значения χT для **2, 3, 11, 13, 19** и **27** ($H_{dc} = 5000$ Э).

Соединение	Ионы	χT (теор.), см ³ ·К/моль [3]	χT (300 К), см ³ ·К/моль	χT (2 К), см ³ ·К/моль
2	3 Cu ²⁺	1.14	0.52	0.31
10	2 Cu ²⁺	0.76	0.39	0.01
11	6 Cu ²⁺	2.27	1.07	0.01
19	2 Mn ²⁺	8.87	8.29	0.17
27	1 Co ²⁺	1.90	2.62	1.21

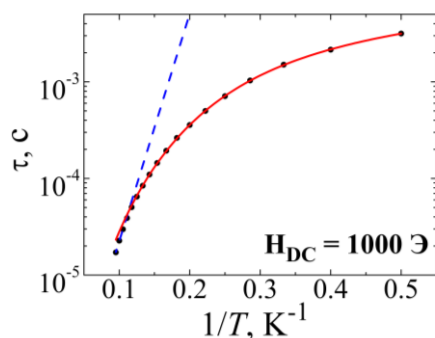


Рис. 27. Зависимость τ (T^{-1}) для **27**.

Синяя линия – аппроксимация высокотемпературной части по механизму Орбаха. Красная линия – аппроксимация суммой прямого и Рамановского релаксационных механизмов.

$\tau_0 = 1 \cdot 10^{-7}$ с и величина энергетического барьера перемагничивания $\Delta E/k_B = 54$ К. Наилучшее соответствие теоретической модели и экспериментальных данных во всем температурном диапазоне было достигнуто с использованием суммы прямого и Рамановского релаксационных механизмов с параметрами: $A_{direct} = 1.31 \cdot 10^{-10}$ с⁻¹Э^{-ndirect}К⁻¹, $n_{direct} = 4$; $C_{Raman} = 3.4$ с⁻¹К^{-nRaman}, $n_{Raman} = 4$ (рис. 27).

3.3. Изучение биологической активности соединений Mn^{II}, Co^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}.

Методом серийных разведений с определением МИК (минимальной ингибирующей концентрации, мг/мл) для L¹, L² и соединений **2, 6, 8, 14** была определена противомикробная активность в отношении бактерий *E. faecalis*, *S. aureus*, *P. aeruginosa*, *E. coli*. (таблица 3) и грибков семейства *Candida* (таблица 4). Комплексы металлов продемонстрировали наибольшую активность по сравнению с исходными азометинами, при этом лучшие антибактериальные свойства проявили комплексы Cu^{II} с L² и [L^{1*}]⁻, а наивысшая противогрибковая активность была отмечена для комплексов Zn^{II} с L¹ и L², (**6** и **14**), которые показали схожие результаты МИК независимо от природы лиганда и, соответственно, от состава и строения.

Чувствительность бактерий *S. aureus* и *E. coli* к азометинам L¹, HL³–HL⁵ и ряду соединений **4, 5, 16, 19, 21–27** определяли диско-диффузионным методом путем сравнения величины диаметра зоны задержки роста (мм) бактериальной культуры. Исследования показали, что зоны задержки роста микроорганизмов у исследуемых комплексов в большинстве случаев находятся на уровне с некоординированными

органическими молекулами. При этом лучшее действие против грамположительных бактерий *S. aureus* показали цинксодержащие комплексы **23** и **25** с азометинами, содержащими гидроксифенильный или гидроксихинолиновый фрагменты (таблица 5).

Таблица 3. Результаты исследований бактериостатической активности L¹, L² и соединений **2**, **6**, **8**, **14** методом серийных разведений (МИК, мг/мл).

Соединение	<i>E. faecalis</i>	<i>S. aureus</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>E. coli</i>
L ¹	25	6.3	12.5	12.5
2 (Cu ^{II})	1.02	0.25	4.06	1.02
6 (Zn ^{II})	6.3	0.8	3.1	1.7
L ²	>50	25	25	12.5
8 (Cu ^{II})	1.6	0.8	0.8	0.4
14 (Zn ^{II})	25	1.6	3.0	3.0

Таблица 4. Результаты исследований противогрибковой активности L¹, L² и соединений **6**, **8**, **14** (МИК, мг/мл).

Соединение	<i>C. albicans</i>	<i>C. krusei</i>	<i>C. tropicalis</i>	<i>C. parapsilosis</i>
L ¹	6.3	6.3	6.3	3.1
6 (Zn ^{II})	0.4	0.8	0.2	0.2
L ²	13	25	25	6.3
8 (Cu ^{II})	0.8	0.8	0.8	0.4
14 (Zn ^{II})	0.4	0.8	0.2	0.2

Таблица 5. Результаты исследований бактериостатической активности для L¹, HL³–HL⁵ и соединений **4**, **5**, **16**, **19**, **21–27** диско-диффузионным методом (зона задержки, мм).

Соединение	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>
L ¹	10±0.09	8±0.06
4 (Cu ^{II})	7±0.07	7±0.07
5 (Zn ^{II})	7±0.5	7±0.05
HL ³	7±0.04	7±0.04
16 (Zn ^{II})	7±0.07	7±0.06
19 (Mn ^{II})	0	0
HL ⁴	8±0.07	8±0.08
21 (Cu ^{II})	7±0.06	7±0.05
22 (Zn ^{II})	7±0.05	8±0.06
23 (Zn ^{II})	15±0.17	0
HL ⁵	8±0.06	9±0.07
24 (Zn ^{II})	7±0.05	7±0.05
25 (Zn ^{II})	15±0.12	0
26 (Mn ^{II})	7±0.05	8±0.06
27 (Co ^{II})	0	7±0.05
Ципрофлоксацин	29±0.25	33±0.31
Фуразолидон	18±0.17	25±0.22

3.4. Комплексы 4f-металлов (Eu^{III}, Gd^{III}, Tb^{III}, Dy^{III}) с полидентатными азометиновыми лигандами на основе 4-амино-1,2,4-триазола.

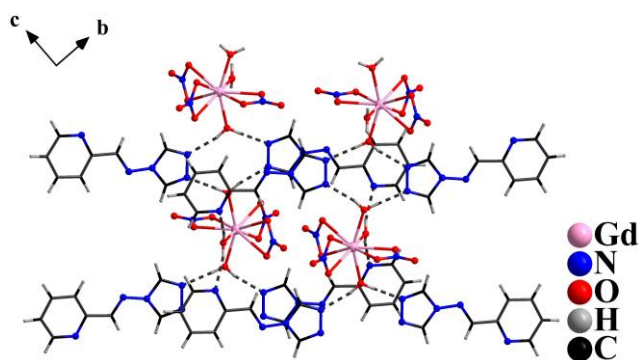


Рис. 28. Фрагмент кристаллической упаковки соединения **28Ga**. Пунктирами показаны водородные связи.

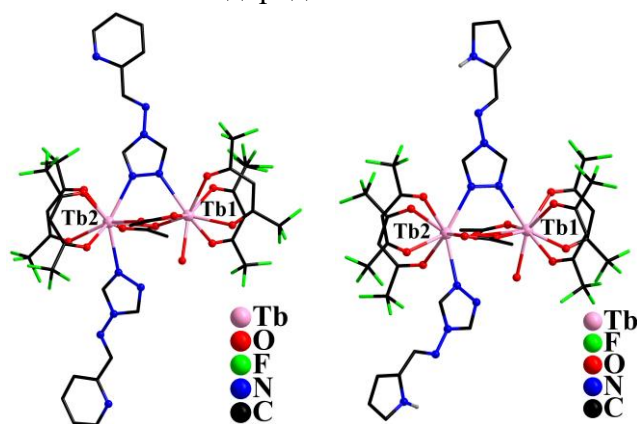


Рис. 29. Строение комплекса **29Tb** (слева) и **30Tb** (справа) (атомы Н при атомах С и сольватные молекулы не показаны).

неэквивалентных атома Ln связаны между собой двумя хелатно-мостиковыми анионами OAc⁻ и одной мостиковой молекулой L¹ или HL³, координированной за счет триазольных атомов N. Атом Ln координирует два хелатирующие дикетонат-аниона и дополняет свое окружение за счет атома N монодентатной молекулы азометина (Ln₂) или атома O молекулы воды (Ln₁) (рис. 29).

Реакцией известных комплексов [Ln(acac)₃(H₂O)₂]·1.5MeOH (acac⁻ – ацетилацетонат-анион [5]) с HL⁵ и Et₃N в MeCN были получены изоструктурные тетраядерные соединения [Ln₄(OH)₂(acac)₈(L⁵)₂]·2MeCN (**30**_{Ln}, Ln = Eu, Gd, Tb, Dy), в которых атомы Ln двух типов связаны двумя μ₃-мостиковыми OH-группами и четырьмя хелатно-мостиковыми дикетонат-анионами. Каждый атом Dy координирует по четыре атома O двух хелатирующих анионов acac⁻. Атом Dy₁ координирует один анион [L⁵]⁻ за счет хинолинового атома N и атома O депротонированной OH-группы (рис. 30).

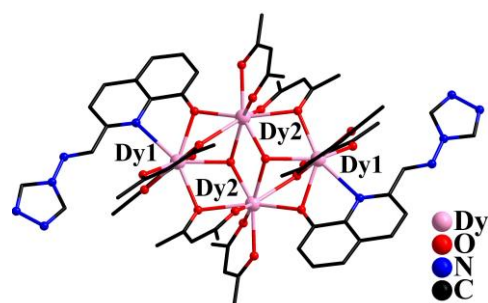


Рис. 30. Строение комплекса **31Dy** (атомы Н и сольватные молекулы не показаны).

При взаимодействии Ln(NO₃)₃·xH₂O с L¹ в MeCN-EtOH образуются изоструктурные соединения [Ln(NO₃)₃(H₂O)₃]·2L¹ (**28**_{Ln}, Ln = Eu, Gd, Tb, Dy), в которых атом металла координирует три нитрат-аниона и три монодентатных молекулы воды. Каждая молекула [Ln(NO₃)₃(H₂O)₃] в кристалле связана с шестью молекулами L¹ за счет водородных связей с образованием слоистой супрамолекулярной структуры (рис. 28).

Реакции известных комплексов [Ln(hfac)₂(OAc)(H₂O)₂] (hfac⁻ – гексафторацетилацетонат-анион [4]) с L¹ или HL³ в MeCN приводят к формированию схожих по составу и строению молекулярных комплексов [Ln₂(hfac)₄(OAc)₂(L)₂(H₂O)]·MeCN (Ln = Eu, Gd, Tb, Dy; **29**_{Ln}, L = L¹; **30**_{Ln}, L = HL³) соответственно. В структурах **29**_{Ln} и **30**_{Ln} два кристаллографически

3.5. Результаты магнетохимических исследований комплексов Tb^{III} и Dy^{III}.

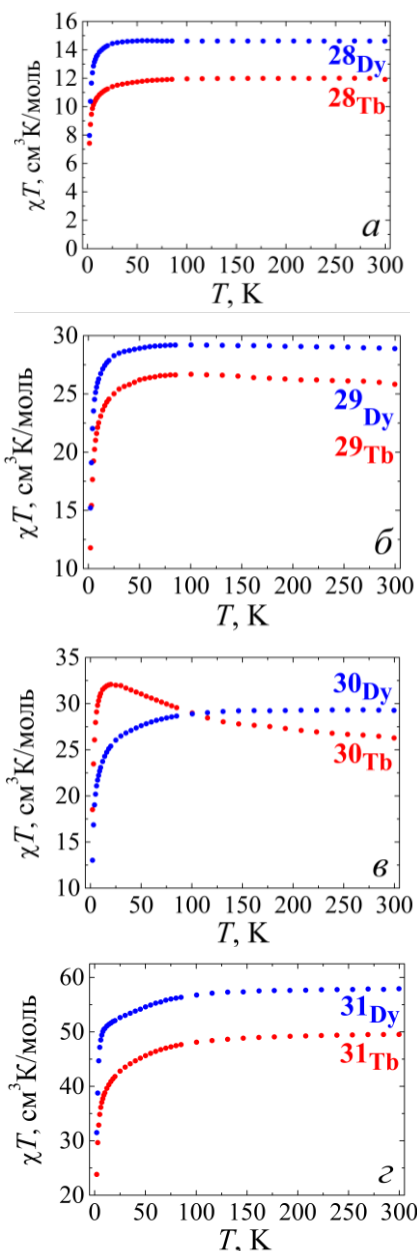


Рис. 31. Зависимости $\chi T(T)$ для $28L_n-31L_n$ ($L_n = Tb, Dy$) ($H = 5000$ Э).

Таблица 6. Значения χT для комплексов $28L_n-31L_n$ ($H_{dc} = 5000$ Э).

Соединение	χT (теор.), см ³ ·К/моль [3]	χT (300 К), см ³ ·К/моль	χT (2 К), см ³ ·К/моль
28Tb	11.82	11.99	7.42
28Dy	14.17	14.61	7.96
29Tb	23.64	25.83	11.78
30Tb		26.28	18.51
29Dy	28.34	28.89	11.78
30Dy		29.27	13.02
31Tb	47.28	49.53	23.82
31Dy	56.68	57.92	31.50

Экспериментальные значения χT при $T = 300$ К для $28Tb$ и $28Dy$ хорошо согласуются с теоретическими значениями для одного иона L_n^{3+} . Для биядерных $29L_n$, $30L_n$ и тетраядерных $31L_n$ ($L_n = Tb, Dy$) значения χT при $T = 300$ К немного превышают теоретические значения для двух или четырех невзаимодействующих ионов L_n^{3+} соответственно, что может быть обусловлено орбитальным вкладом в полный магнитный момент (таблица 6).

Величины χT для $28Tb$, $28Dy$, $29Tb$ и $29Dy$ практически не меняются в диапазоне 300–100 К (рис. 31 а, б), а для $30Dy$, $31Tb$ и $31Dy$ происходит их монотонное уменьшение (рис. 31 в, г). При дальнейшем понижении температуры до 20 К значения χT монотонно (для $28Tb$, $28Dy$) или плавно уменьшаются (для $29Tb$, $29Dy$, $30Dy$, $31Tb$ и $31Dy$). Для $30Tb$ наблюдается плавное увеличение χT в интервале 300–20 К, что может свидетельствовать о наличии ферромагнитных обменных взаимодействий между ионами Tb^{3+} .

При понижении температуры ниже 20 К для всех соединений наблюдается резкое уменьшение χT до минимальных значений при 2 К (таблица 6), что может быть обусловлено уменьшением термической заселенности уровней m_j , расщепленных кристаллическим полем, а также возможным наличием обменных взаимодействий антиферромагнитного типа между ионами L_n^{3+} .

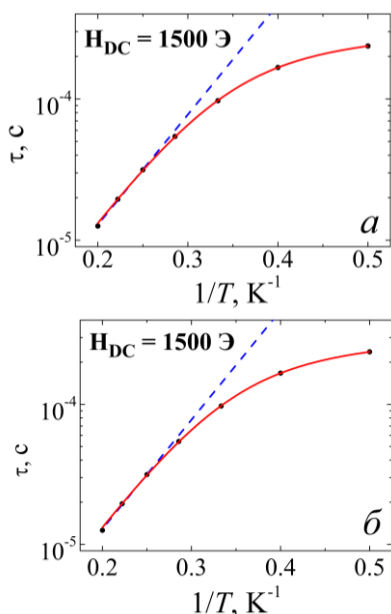


Рис. 32. Зависимость τ (T^{-1}) для $28Dy$ (а) и $29Dy$ (б) ($H = 1500$ Э).

Синяя линия – аппроксимация высокотемпературных данных по механизму Орбаха. Красная линия – аппроксимация всего температурного диапазона суммой релаксационных механизмов: прямого, Рамана и Орбаха (а) Рамана и Орбаха (б).

высоких (HF) частот, что, вероятно, связано с наличием в структуре двух неэквивалентных ионов Dy^{3+} (рис. 33 а). Частотные зависимости χ'' для $31Dy$ также были исследованы и в оптимальном магнитном поле 1000 Э, что позволило уменьшить вероятность квантового туннелирования намагниченности (КТН) и привело к увеличению наблюдаемого значения $\Delta E/k_B$ (рис. 33 б). Параметры наилучшего совпадения теоретических кривых с экспериментальными данными для $28Dy$, $29Dy$ и $31Dy$ приведены в таблице 7.

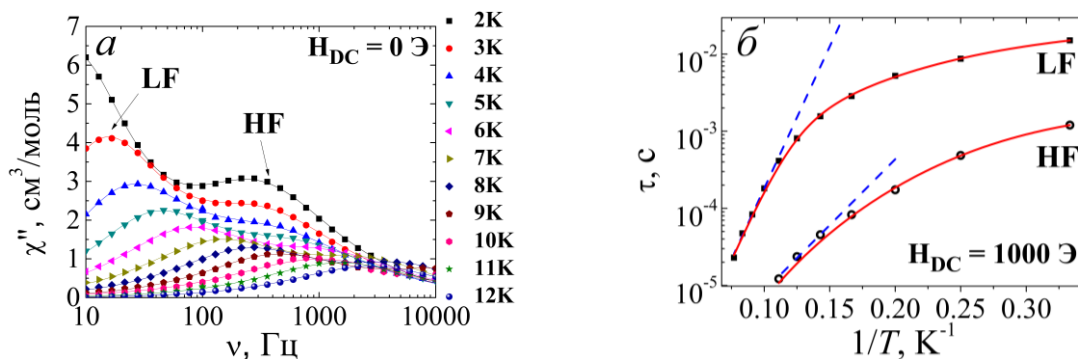


Рис. 33. Частотные зависимости мнимой части (χ'') динамической магнитной восприимчивости ($H = 0$ Э) для $31Dy$, (а); Зависимость τ (T^{-1}) для $31Dy$ ($H = 1000$ Э) (б) (Синие пунктирные линии – аппроксимации высокотемпературных частей по механизму Орбаха. Сплошные линии – аппроксимации всего температурного диапазона суммой релаксационных механизмов Орбаха, Рамана и КТН для LF и Рамана и КТН для HF).

Для $28Dy$ было выявлено наличие медленной релаксации намагниченности уже в нулевом поле, однако только приложение внешнего магнитного поля 1500 Э позволило определить величину эффективного энергетического барьера перемагничивания ($\Delta E/k_B$) (рис. 32 а). Сравнение структурных и магнитных характеристик $[Dy(NO_3)_3(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ [6] и $28Dy$ показало, что изменение сольватного состава приводит к изменению геометрии координационного полиэдра атома Dy и увеличению межатомного расстояния Dy...Dy (с 6.32 до 7.14 Å), что снижает вклад диполь-дипольных взаимодействий между металлоцентрами в кристалле, и приводит к почти двукратному увеличению $\Delta E/k_B$ с 58 до 86 К.

Несмотря на схожее строение биядерных комплексов $29Ln$ и $30Ln$, медленная магнитная релаксация в приложенном магнитном поле была обнаружена только для $29Dy$ (рис. 32 б).

Для $31Dy$ в нулевом поле наблюдались два процесса релаксации в диапазоне низких (LF) и

Таблица 7. Параметры медленной магнитной релаксации для $28Dy$, $29Dy$ и $31Dy$.

Соединение	Высоко-температурная часть (механизм Орбаха)	Весь температурный диапазон		
		Механизм Орбаха	Дополнительные механизмы релаксации*:	
		$\Delta E/k_B$ (К) / τ_0 (с)	$\Delta E/k_B$ (К) / τ_0 (с)	
$28Dy$ ($H_{dc} = 1500$ Э)	72 / $3.1 \cdot 10^{-10}$	86 / $5.1 \cdot 10^{-11}$	<i>P</i> : $A_{direct}^{[a]} = 1.66 \cdot 10^{-12}$, $n = 4$ <i>P</i> : $C_{Raman}^{[б]} = 6.0 \cdot 10^{-4}$, $n = 9$	
$29Dy$ ($H_{dc} = 1500$ Э)	18 / $3.5 \cdot 10^{-7}$	19.5 / $2.9 \cdot 10^{-7}$	<i>P</i> : $C_{Raman} = 2635$, $n = 0.61$	
$31Dy$ ($H_{dc} = 0$)	LF	68 / $2 \cdot 10^{-7}$	47 / $2.4 \cdot 10^{-6}$	<i>P</i> : $C_{Raman} = 15.9$, $n = 1.574$
	HF	42 / $1.4 \cdot 10^{-7}$	–	<i>P</i> : $C_{Raman} = 0.17$, $n = 5.8$ <i>KTH</i> : $B = 1983$
$31Dy$ ($H_{dc} = 1000$ Э)	LF	85 / $4 \cdot 10^{-8}$	89 / $2.9 \cdot 10^{-8}$	<i>P</i> : $C_{Raman} = 0.9$, $n = 3.2$ <i>KTH</i> : $B = 35$
	HF	39 / $1.7 \cdot 10^{-7}$	–	<i>P</i> : $C_{Raman} = 1.6$, $n = 5$ <i>KTH</i> : $B = 443$

*Механизмы релаксации: *P* – прямой, *R* – Рамановский.
Единицы измерения: [a] A_{direct} ($c^{-1}\Theta^{-n}K^{-1}$); [б] C_{Raman} ($c^{-1}K^{-n}$).

3.6. Результаты исследований фотофизических свойств комплексов Eu^{III} и Tb^{III} .

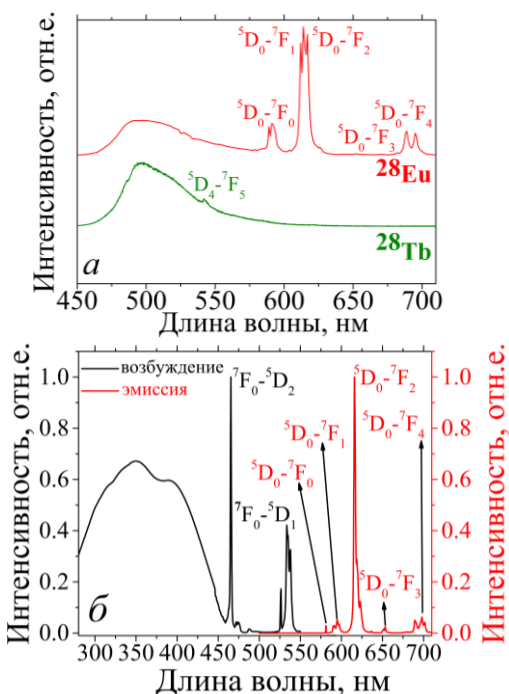


Рис. 34. Спектры эмиссии для $28Ln$ ($Ln = Eu, Tb$) ($\lambda_{возб} = 370$ нм) (а), спектры возбуждения и эмиссии для $28Eu$ ($\lambda_{возб} = 370$ нм) (б).

По спектрам фосфоресценции $28Gd-31Gd$ были определены энергии триплетных уровней лигандного окружения, которые равны 20500 см^{-1} , 20500 см^{-1} , 22370 см^{-1} и 16150 см^{-1} соответственно.

В спектрах люминесценции соединений $28Ln$ ($Ln = Eu, Tb$) наблюдаются широкие полосы эмиссии азометина L^1 в диапазоне 450-580 нм, что свидетельствует о неэффективной сенсбилизации иона металла лигандом (рис. 34 а). В спектре эмиссии $28Eu$ присутствуют характерные узкие полосы, относящиеся к электронным переходам $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-4$) иона Eu^{3+} (внутренний квантовый выход люминесценции, $Q_{Ln}^{Ln} = 7\%$).

Биядерные комплексы $29Eu$ и $30Eu$ проявили ярко-красную ион-центрированную эмиссию при возбуждении в широком диапазоне 280-550 нм. Наличие в их спектрах эмиссии узких полос, соответствующих переходам $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-4$) иона Eu^{3+} , а

также отсутствие широких полос, связанных с фосфоресценцией и флуоресценцией лигандов, указывает на более эффективную сенсбилизацию, чем в **28Eu** ($Q_{Ln}^{Ln} = 54\%$, коэффициент сенсбилизации (η) = 0.36 для **29Eu**, $Q_{Ln}^{Ln} = 60\%$ для **30Eu**) (рис. 34 б).

При возбуждении в диапазоне 280-320 нм комплексы **29Tb** и **30Tb** демонстрируют зеленую эмиссию. Наблюдаемые полосы люминесценции связаны с переходами $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 6-3$) иона Tb^{3+} (рис. 32 а). При смещении длины волны возбуждающего излучения в длинноволновую область происходит относительное увеличение интенсивности эмиссии при 400-550 нм (переход $S_1 \rightarrow S_0$ в лиганде), интенсивность ион-центрированной люминесценции уменьшается и происходит линейный сдвиг координат цвета эмиссии на цветовой диаграмме (рис. 35 б).

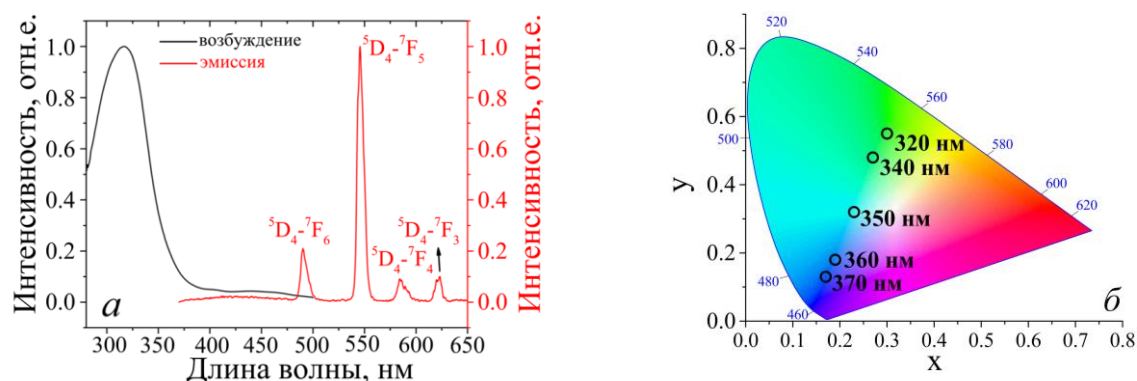


Рис. 35. Спектры возбуждения и эмиссии для **29Tb** ($\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм) (а) и цветровая диаграмма для **29Tb** (б).

Для **31Eu** при возбуждении на длинах волн от 300 до 400 нм ион-центрированная люминесценция не наблюдалась. Соединение **31Tb** при возбуждении в 390 нм демонстрирует оранжевое свечение, обусловленное флуоресценцией ($\tau = 7$ нс) и фосфоресценцией ($\tau = 770$ нс и 3.2 мкс) лигандного окружения, однако при возбуждении в 320 нм наблюдается ион-центрированная люминесценция желтого цвета (переходы $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 3-6$)) (рис. 36 а и рис. 36 б). Ввиду несоответствия энергий возбужденного триплетного уровня лиганда (16150 см^{-1}) и резонансного уровня 5D_4 иона Tb^{3+} (20550 см^{-1}), прямая передача энергии с триплетного уровня невозможна. Можно предположить, что сенсбилизация люминесценции происходит за счет редкой прямой передачи энергии от высших возбужденных синглетных уровней лиганда.

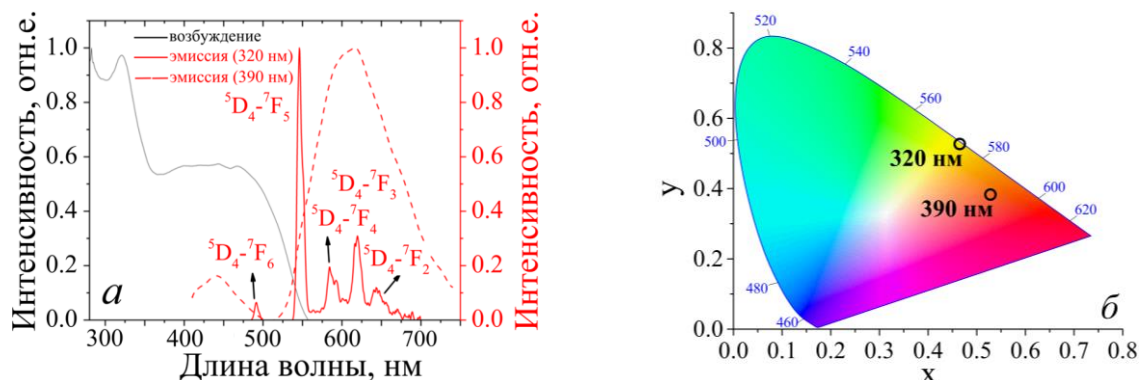


Рис. 36. Спектры возбуждения и эмиссии для **31Tb** ($\lambda_{\text{возб}} = 320$ и 390 нм) (а) и цветровая диаграмма для **31Tb** (б).

ВЫВОДЫ

1. Разработаны эффективные методики синтеза новых координационных соединений $3d$ - (Mn^{II} , Co^{II} , Cu^{II} , Zn^{II}) и $4f$ - (Eu^{III} , Gd^{III} , Tb^{III} , Dy^{III}) металлов на основе азометиновых производных 4-амино-1,2,4-триазола, содержащих при атоме углерода иминной связи фрагменты пиридина, пиррола, 2-гидроксифенила и 8-гидроксихинолина.
2. Проведен систематический анализ влияния геометрических и электронных характеристик варьируемого ароматического фрагмента 1,2,4-триазолсодержащего лиганда на состав и строение формирующихся координационных соединений. Установлено, что в реакциях с пиридилсодержащими азометинами, в зависимости от положения пиридилного атома N, природы иона-комплексобразователя, исходной соли и условий синтеза, возможно формирование соединений различных структурных типов (от моноядерных комплексов до координационных 1D-полимеров). Показано, что в соединениях с 4-(пиррол-2-ил)метилиденамино-1,2,4-триазолом, независимо от природы металлоцентра, реализуется исключительно мостиковая координация лиганда за счет триазольного фрагмента, а для соединений $3d$ -металлов с N,O-донорными азометинами характерно образование моноядерных или 2D-полимерных структур, содержащих бисхелатные фрагменты $\{ML_2\}$.
3. Найден подход к синтезу новых координационных соединений с ионами Mn^{II} , Co^{II} , Cu^{II} и Zn^{II} , которые проявляют ингибирующую активность в отношении бактериальных штаммов *E. coli*, *P. aeruginosa*, *E. faecium* и *S. aureus* и грибков рода *Candida*. Показано, что соединения Cu^{II} и Zn^{II} более эффективны в отношении бактерий, чем комплексы Mn^{II} и Co^{II} , а комплексы Zn^{II} демонстрируют высокую противогрибковую активность.
4. Получена серия новых цепочечных координационных полимеров с ионами Cu^{II} , для которых наблюдаются сильные антиферромагнитные обменные взаимодействия, а также соединения Co^{II} и Dy^{III} , демонстрирующие медленную релаксацию намагниченности в приложенном магнитном поле.
5. На примере полученных комплексов Eu^{III} и Tb^{III} с 4-(пиридин-2-ил)- и 4-(пиррол-2-ил)метилиденамино-1,2,4-триазолами показана возможность сенсбилизации люминесценции иона $4f$ -элемента за счет «эффекта антенны», в то время как в моноядерных соединениях с внешнесферным азометином канал переноса энергии от ароматического лиганда к иону металла отсутствует. Выявлено влияние длины волны возбуждающего излучения на цвет эмиссии биядерных комплексов Tb^{III} , что обусловлено изменением вкладов интенсивности ион-центрированной люминесценции и флуоресценции лигандного окружения.

**ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В
СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:**

1. Bazhina E. Lanthanide(III) (Eu, Gd, Tb, Dy) Complexes Derived from 4-(Pyridin-2-yl)methyleneamino-1,2,4-triazole: Crystal Structure, Magnetic Properties, and Photoluminescence / Bazhina E., **Bovkunova A.**, Medved'ko A., Varaksina E., Taidakov I., Efimov N., Kiskin M., Eremenko I. // Chemistry – An Asian Journal – 2018. – Vol. 13. – P. 2060–2068.
2. Bazhina E.S. Unusual Polynuclear Copper(II) Complexes with a Schiff-Base Ligand Containing Pyridyl and 1,2,4-Triazolyl Rings / Bazhina E.S., **Bovkunova A.A.**, Medved'ko A.V., Efimov N.N., Kiskin M.A., Eremenko I.L. // Journal of Cluster Science – 2019. – Vol. 30. – P. 1267–1275.
3. Bazhina E.S. Solvent-dependent formation of 1D coordination polymers based on polynuclear copper(II)-carboxylate fragments and 4-(pyridine-3-yl)methyleneamino-1,2,4-triazole linkers / Bazhina E.S., **Bovkunova A.A.**, Shmelev M.A., Babeshkin K.A., Efimov N.N., Eremenko I.L., Kiskin M.A. // Polyhedron – 2022. – Vol. 228. – P. 116174.
4. Bazhina E.S. Zinc(II) and copper(II) complexes with N-substituted imines derived from 4-amino-1,2,4-triazole: Synthesis, crystal structure, and biological activity / Bazhina E.S., **Bovkunova A.A.**, Shmelev M.A., Korlyukov A.A., Pavlov A.A., Hochvaldová L., Kvítek L., Panáček A., Kopel P., Eremenko I.L., Kiskin M.A. // Inorganica Chimica Acta – 2023. – Vol. 547. – P. 121359.
5. **Бовкунова А.А.**, Бажина Е.С., Вараксина Е.А., Медведько А.В., Ефимов Н.Н., Корлюков А.А., Кискин М.А., Ерёмченко И.Л., Комплексы 3d- и 4f-элементов с 4-(пиридин-2-ил)метиленамино-1,2,4-триазолом // Тезисы докладов VII конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. – 2017. – г. Москва. – С. 23–24.
6. **Bovkunova A.A.**, Bazhina E.S., Varaksina E.A., Medvedko A.V., Efimov N.N., Korlukov A.A., Kiskin M.A., Eremenko I.L., Synthesis, structure and properties of the new complexes of copper(II) and lanthanides(III) with 4-(pyridin-2-yl)methyleneamin-1,2,4-triazole // Book of abstracts of 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry. –2017. – Nizhny Novgorod. – P. P17.
7. **Бовкунова А.А.**, Бажина Е.С., Медведько А.В., Ефимов Н.Н., Корлюков А.А., Кискин М.А., Сидоров А.А., Ерёмченко И.Л., Комплексы Cu(II) с N-донорными лигандами - производными 4-амино-1,2,4-триазола и 1,2,4,5-тетразина // Сборник тезисов VIII конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. – 2018. – г. Москва. – С. 109–110.
8. **Бовкунова А.А.**, Бажина Е.С., Вараксина Е.А., Медведько А.В., Ефимов Н.Н., Кискин М.А., Ерёмченко И.Л., Синтез, строение и свойства комплексов Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III) с 4-(пиридин-2-ил)метиленамино-1,2,4-триазолом // Сборник тезисов Всероссийской конференции «IV Российский день редких земель». – 2018. – г. Москва. – С. 55.
9. **Bovkunova A.**, Bazhina E., Medved'ko A., Rusinov G., Korlyukov A., Varaksina E., Taidakov I., Efimov N., Kiskin M., Sidorov A., Eremenko I., New 3d- and 4f-metal complexes with 1,2,4-triazole and 1,2,4,5-tetrazine derivatives // Book of abstracts of The

Russian Cluster of Conferences on Inorganic Chemistry «InorgChem 2018». – 2018. – Astrakhan. – P. 242-243.

10. **Бовкунова А.А.**, Бажина Е.С., Медведько А.В., Русинов Г.Л., Корлюков А.А., Вараксина Е.А., Тайдаков И.В., Ефимов Н.Н., Кискин М.А., Сидоров А.А., Ерёменко И.Л., Комплексы 3d- и 4f-металлов с гетероциклическими лигандами – производными 1,2,4-триазола и 1,2,4,5-тетразина // Сборник тезисов IX конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. – 2019. – г. Москва. С. 34-35.

11. **Бовкунова А.А.**, Шмелев М.А., Бажина Е.С., Кискин М.А. и Еременко И.Л., Исследование влияния условий синтеза на состав и строение комплексов меди(II) с 4-(пиридинил)метиленамино-1,2,4-триазолами // Сборник тезисов XI конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. – 2021. – г. Москва. – С. 11-12.

12. **Bovkunova A.**, Bazhina E., Evstifeev I., Shmelev M., Voronina Yu., Babeshkin K., Kiskin M., Eremenko I., A New family of Cu^{II}-Ln^{III} carboxylate complexes: crystal structure and magnetic properties // Book of abstracts of IX International conference «High-spin molecules and molecular magnets». – 2021. – Nizhny Novgorod. – P.96.

13. **Бовкунова А.А.**, Бажина Е.С., Шмелев М.А., Зубенко А.А., Кискин М.А., Еременко И.Л., Синтез, строение и противомикробные свойства комплексов Cu^{II} и Zn^{II} с триазолсодержащими основаниями Шиффа // Сборник тезисов докладов VI Школы-конференции молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022. – 2022. – г. Новосибирск. – С. 37.

14. **Бовкунова А.**, Шмелев М., Бажина Е., Кискин М., Еременко И., Роль условий синтеза при формировании комплексов меди(II) с 4-(пиридинил)метиленамино-1,2,4-триазолами // Сборник тезисов XI конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. – 2022. – г. Туапсе. – С. 158.

15. **Бовкунова А.А.**, Шмелев М.А., Кононенко К.Н., Зубенко А.А., Бажина Е.С., Кискин М.А., Еременко И.Л., Новые биоактивные комплексы Cu(II) и Zn(II) с иминовыми производными 4-амино-1,2,4-триазола // Тезисы докладов IX Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022». – 2022. – г. Нижний Новгород. – С. 93.

16. **Bovkunova A.**, Bazhina E., Shmelev M., Babeshkin K., Efimov N., Varaksina E., Metlin M., Taidakov I., Kiskin M., Eremenko I., A new family of lanthanide(III) complexes with triazole-containing Schiff bases: slow magnetic relaxation and luminescent properties // Book of abstracts of X International Conference «High-spin molecules and molecular magnets». – 2023. – Novosibirsk. – P. O20.

17. **Бовкунова А.А.**, Бажина Е.С., Шмелев М.А., Вараксина Е.А., Бабешкин К.А., Метлин М.Т., Тайдаков И.В., Ефимов Н.Н., Кискин М.А., Еременко И.Л., Комплексы лантанидов(III) с азометиновыми лигандами на основе 4-амино-1,2,4-триазола: синтез, структура, молекулярный магнетизм и люминесценция // Сборник тезисов докладов Всероссийской конференции с международным участием "VIII Российский день редких земель". – 2024. – г. Нижний Новгород. – С. O14.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bovkunova A.A. Two types of Ln_2Cu_2 hydroxo-trimethylacetate complexes with 0D and 1D motifs: synthetic features, structural differences, and slow magnetic relaxation / Bovkunova A.A., Bazhina E.S., Evstifeev I.S., Nelyubina Y.V., Shmelev M.A., Babeshkin K.A., Efimov N.N., Kiskin M.A., Eremenko I.L. // Dalton Transactions – 2021. – Vol. 50. – P. 12275.
2. Dîrtu M.M. New Mononuclear Cu(II) Complexes and 1D Chains with 4-Amino-4H-1,2,4-triazole / Dîrtu M.M., Boland Y., Gillard D., Tinant B., Robeyns K., Safin D.A., Devlin E.Y., Sanakis Y., Garcı Y. // International Journal of Molecular Sciences – 2013. – Vol. 14. – №12. – P. 23597-23613.
3. Kahn O. Molecular Magnetism // VCH Publishers. Inc. New York. –1993. – P. 380.
4. Xu H.-B. Syntheses, structures and photophysical properties of heterotrinnuclear Zn_2Ln clusters (Ln = Nd, Eu, Tb, Er, Yb) / Xu H.-B., Zhong Y.-T., Zhang W.-X., Chen Z.-N., Chen X.-M. // Dalton Transactions – 2010. – Vol. 39. – P. 5676.
5. Илюхин А.Б. Новые сольватные полиморфы трис-ацетилацетонатов лантанидов. Кристаллическая структура $[\text{Ln}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{Solv}$ (Ln = Eu, Dy; Solv = THF, H_2O + EtOH, MeOH) / Илюхин А.Б., Гавриков А.В., Доброхотова Ж.В., Новоторцев В.М. // Журнал неорганической химии – 2018. – Том. 63. – С. 1161.
6. Mamontova E. Magneto-Luminescence Correlation in the Textbook Dysprosium(III) Nitrate Single-Ion Magnet / Mamontova E., Long J., Ferreira R.A.S., Botas A.M.P., Luneau D., Guari Y., Carlos L.D., Larionova J. // Magnetochemistry – 2016. – Vol. 2 – № 4 – P.41.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает особую благодарность своему научному руководителю к.х.н. Бажиной Е.С. (ИОНХ РАН) за активную помощь на протяжении всей научной деятельности автора, а также Руководителю, академику Еременко И.Л., всему коллективу Лаборатории химии координационных полиядерных соединений и к.х.н. Анисимову А.А. (ИНЭОС РАН) за поддержку и ценные советы. Автор благодарен коллегам за помощь в проведении экспериментов по исследованию состава, строения и свойств полученных соединений: д.х.н. Кискину М.А., д.х.н. Корлюкову А.А. и к.х.н. Шмелеву М.А. за проведение монокристалльного рентгеноструктурного анализа; к.х.н. Гоголевой Н.В. за исследования методом рентгенофазового анализа, к.т.н. Ляминой О.И. и к.т.н. Фатюшиной Е.В. за проведение элементного СНН-анализа; к.х.н. Алешину Д.Ю. и к.х.н. Павлову А.А. за исследования методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса; Бабешкину К.А. и к.х.н. Ефимову Н.Н. за магнетохимические исследования; к.в.н. Фетисову Л.Н., к.с.-х.н. Святогоровой А.Е., Андрос Н.О., д.б.н. Зубенко А.А. за изучение биологической активности; Вараксиной Е.С., к.ф.-м.н. Метлину М.Т., д.х.н. Тайдакову И.В. за исследование фотофизических свойств.