

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

Специальность 1.4.1 – Неорганическая химия

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
к.х.н. Бажина Евгения Сергеевна

Москва - 2024

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4-8
Глава 1. Литературный обзор.....	9-39
1.1. Комплексы d-металлов с азометиновыми производными 4-амино-1,2,4-триазола.....	9-34
1.1.1. Комплексы d-металлов с азометиновыми производными 4-амино-1,2,4-триазола, содержащими дополнительные донорные центры	11-18
1.1.2. Комплексы d-металлов с другими азометиновыми производными 4-амино-1,2,4-триазола.....	18-34
1.3. Комплексы 4f-металлов с азометиновыми производными 4-амино-1,2,4-триазола.....	35-37
1.4. Гетерометаллические соединения с азометиновыми производными 4-амино-1,2,4-триазола.....	38-39
Глава 2. Экспериментальная часть.....	40-69
2.1. Используемые реагенты и растворители.....	40
2.2. Методы исследования.....	40-43
2.3. Синтез соединений.....	43-69
2.3.1. Синтез азометинов на основе 4-амино-1,2,4-триазола.....	43-46
2.3.2. Синтез новых координационных соединений.....	47-69
Глава 3. Обсуждение результатов.....	70-130
3.1. Комплексы 3d-металлов (Mn^{II}, Co^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}) с полидентатными азометиновыми лигандами на основе 4-амино-1,2,4-триазола.....	70-112
3.1.1. Гомо- и гетерометаллические комплексы 3d-металлов с пиридинсодержащими азометинами.....	71-90
3.1.2. Комплексы 3d-металлов с пирролсодержащим азометином.	90-95
3.1.3. Комплексы 3d-металлов с азометинами, содержащими фрагмент фенола или оксихинолина.....	95-102
3.1.4. Результаты магнетохимических исследований комплексов Mn^{II}, Co^{II}, Cu^{II}.....	102-106
3.1.5. Изучение биологической активности комплексов Mn^{II}, Co^{II}, Cu^{II} и Zn^{II}....	107-108
3.2.1. Комплексы 4f-металлов (Eu^{III}, Gd^{III}, Tb^{III}, Dy^{III}) с полидентатными	

азометиновыми лигандами на основе 4-амино-1,2,4-триазола.....	109-113
3.2.2. Результаты магнетохимических исследований комплексов 4 <i>f</i> -металлов (Tb ^{III} , Dy ^{III}).....	113-122
3.2.3. Результаты фотофизических исследований комплексов 4 <i>f</i> -металлов (Eu ^{III} , Tb ^{III})	123-130
Список сокращений.....	131
Выводы.....	132-133
Список литературы.....	134-156
Приложение.....	157-168

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. Азотетинные производные 4-амино-1,2,4-триазола являются удобными полидентатными лигандами для синтеза координационных соединений с разнообразными физико-химическими свойствами. Преимуществом данного класса лигандов является возможность варьирования функционального фрагмента (R) при атоме углерода азотетинной связи (RC=N–), который будет оказывать влияние на координационные возможности органической молекулы, а также на строение и свойства получаемых координационных соединений.

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, применяемых в настоящее время в клинической практике [1, 2]. В то же время координация биологически активных молекул ионами жизненно важных 3*d*-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 частью [3–5].

Расположение донорных центров во фрагменте 1,2,4-триазола способствует формированию полиядерных соединений 3*d*-металлов, для которых могут наблюдаться сильные спин-спиновые обменные взаимодействия, реализующиеся за счет коротких «мостиков» M–N–N–M [6–8], медленная релаксация намагниченности (Mn^{III}, Fe^{III}, Co^{II}) [9–12], эффект спин-кроссовера или термохромизм (Mn^{III}, Fe^{II/III}, Co^{II/III}, Cr^{II}) [13–15].

В комплексах 4*f*-элементов триазолсодержащие азотетины могут выступать в роли «антенн», обеспечивая эффективную сенсбилизацию иона лантанида для усиления металл-центрированной люминесценции, а также оказывать влияние на собственную магнитную анизотропию парамагнитного иона для получения веществ со свойствами мономолекулярных магнитов [16–19].

Ограниченная информация об исследовании строения и свойств комплексов 3*d*- и 4*f*-металлов с азотетинными лигандами на основе 4-амино-1,2,4-триазола в литературе, а также их потенциальная практическая значимость для медицины и различных областей науки и техники предполагают, что систематическое исследование этого класса соединений, включая разработку эффективных методик синтеза, изучение их строения и свойств является актуальной задачей современной координационной химии.

Цель работы – синтез комплексов $3d$ - (Mn^{II} , Co^{II} , Cu^{II} , Zn^{II}) и $4f$ -металлов (Eu^{III} , Gd^{III} , Tb^{III} , Dy^{III}) с азометиновыми производными 4-амино-1,2,4-триазола, исследование их строения, физико-химических свойств и/или биологической активности.

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

- Синтезировать азометиновые производные 4-амино-1,2,4-триазола с фрагментами пиридина, пиррола, 2-гидроксифенила, 8-гидроксихинолина;
- Изучить координационные возможности выбранных лигандов в реакциях с ионами $3d$ - и $4f$ -металлов;
- Установить состав и строение выделенных соединений методами элементного, рентгеноструктурного и рентгенофазового анализов;
- Для соединений с ионами жизненно важных $3d$ -металлов (Mn^{II} , Co^{II} , Cu^{II} , Zn^{II}) исследовать биологическую активность в отношении возбудителей бактериальных и грибковых инфекций;
- Изучить магнитные свойства новых соединений с ионами парамагнитных $3d$ - (Mn^{II} , Co^{II} , Cu^{II}) и $4f$ -металлов (Tb^{III} , Dy^{III}) методом измерения статической и динамической магнитной восприимчивости;
- Исследовать фотофизические свойства комплексов $4f$ -металлов (Eu^{III} , Gd^{III} , Tb^{III}).

Научная новизна:

- Разработаны воспроизводимые методики синтеза новых координационных соединений $3d$ - и $4f$ -металлов с азометиновыми лигандами на основе 4-амино-1,2,4-триазола, содержащими фрагменты пиридина, пиррола, 2-гидроксифенила, 8-гидроксихинолина;
- Проведен анализ влияния функционального фрагмента при атоме углерода азометиновой связи лиганда на состав и строение формирующихся комплексов;
- Обнаружены условия формирования *in situ* нового полидентатного лиганда 4-[бис(пиридин-2-ил-метанол)]амино-1,2,4-триазола (H_2L^{1*}) 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-салицилиденамино-1,2,4-триазола или 4-(8-гидроксихинолин-2-ил)метиленамино-1,2,4-триазола при добавлении HCl или Et_3N соответственно;
- Получены новые комплексы Cu^{II} и Zn^{II} с 4-(пиридинил)метиленамино-1,2,4-

триазолами, проявляющие антибактериальную и противогрибковую активность в отношении штаммов бактерий *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Enterococcus faecium* и *Staphylococcus aureus* и дрожжевых грибов рода *Candida*;

- Найдены синтетические подходы к созданию новых типов мономолекулярных магнитов на основе Co^{II} и Dy^{III} с 1,2,4-триазолсодержащими азометиновыми лигандами;
- Определены параметры спин-спиновых обменных взаимодействий, реализующихся между парамагнитными центрами в полядерных фрагментах координационных полимеров Cu^{II} ;
- Обнаружен пример редко встречаемой сенсбилизации ион-центрированной люминесценции Tb^{III} за счет прямой передачи энергии излучения от первого возбужденного синглетного уровня лигандного окружения к иону металла.

Теоретическая и практическая значимость результатов исследования:

- Получены новые данные о реакционной способности азометиновых производных 4-амино-1,2,4-триазола в реакциях комплексообразования с ионами $3d$ - и $4f$ -металлов;
- Результаты исследований биологической активности полученных в работе комплексов $3d$ -металлов могут быть использованы для разработки новых антибактериальных или противогрибковых препаратов на основе 1,2,4-триазолсодержащих органических молекул;
- Разработаны методики синтеза новых координационных соединений Dy^{III} , проявляющих медленную релаксацию намагниченности, которые могут найти применение в разработке устройств сверхплотной записи и хранения информации;
- Для комплексов Tb^{III} показана возможность управления цветом эмиссии при варьировании длины волны возбуждающего излучения. Полученные соединения перспективны для создания светоизлучающих диодов (LED) и могут найти применение в сенсорных технологиях.

Методология и методы исследования. Для получения новых соединений использовались общепринятые для подобных систем методы синтеза: кристаллизация путем испарения растворителя, концентрирование реакционных растворов при пониженном давлении, метод медленной диффузии легкокипящих растворителей. Для достоверной характеристики полученных соединений использован ряд физико-химических-методов: рентгеноструктурный анализ (РСА), рентгенофазовый анализ (РФА), инфракрасная спектроскопия (ИК), элементный СНН-анализ, ядерный

магнитный резонанс (ЯМР). Физико-химические свойства полученных соединений изучали методами измерения магнитной восприимчивости, УФ-видимой и фотолюминесцентной спектроскопии. Биоактивность новых соединений исследовали методом серийных разведений и диско-диффузионным методом.

Положения, выносимые на защиту:

1. Методики синтеза 43 новых координационных соединений 3d- и 4f-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

РСА, а также изучению полученных образцов в твердой фазе методом ИК-спектроскопии соответственно. При непосредственном участии соискателя были проведены обзор литературы, постановка задач исследования, анализ кристаллических структур новых соединений и результатов исследований физико-химических свойств и биологической активности, сформулированы выводы. Подготовка публикаций по теме диссертационной работы проводилась совместно с научным руководителем и соавторами.

Автор выражает особую благодарность своему руководителю к.х.н. Бажиной Е.С. (ИОНХ РАН) за активную помощь на протяжении всей научной деятельности автора, а также всему коллективу Лаборатории химии координационных полиядерных соединений и к.х.н. Анисимову А.А. (ИНЭОС РАН) за поддержку и ценные советы.

Автор признателен 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 СНN-анализа; к.х.н. Алешина Д.Ю. и к.х.н. Павлова А.А. за исследования методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса; Бабешкина К.А. и к.х.н. Ефимова Н.Н. за магнетохимические исследования; к.в.н. Фетисова Л.Н., к.с.-х.н. Святогорову А.Е., Андрос Н.О., д.б.н. Зубенко А.А. за изучение биологической активности; Вараксину Е.С., к.ф.-м.н. Метлина М.Т., д.х.н. Тайдакова И.В. за исследование фотофизических свойств.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Комплексы d-металлов с азометиновыми производными 4-амино-1,2,4-триазола

Широко используемые в настоящее время основания Шиффа (азометины, имины) были впервые синтезированы немецким химиком Х. Шиффом в 1864 г. [20], а в качестве лигандов в комплексах их первым начал использовать П. Пфайффер в 1932 г. [21]. Синтез азометинов обычно проводят в этаноле путём конденсации первичного амина и активного карбонилсодержащего соединения, которая приводит к образованию прочной и лабильной иминной связи (RC=N-) [22, 23]. Реакция образования основания Шиффа представляет собой обратимое нуклеофильное присоединение к карбонильной группе (схема 1.1). В результате первой стадии происходит присоединение нуклеофила – первичного амина – с образованием дипольного интермедиата, который далее стабилизируется за счет переноса одного протона от атома N к атому O с образованием нестабильного нейтрального полуаминала (карбиноламина). Затем происходит протонирование карбиноламина по атому O. Последующая дегидратация протонированной формы приводит к формированию иминиевого катиона, который стабилизируется в результате отщепления протона с образованием конечного продукта – основания Шиффа.

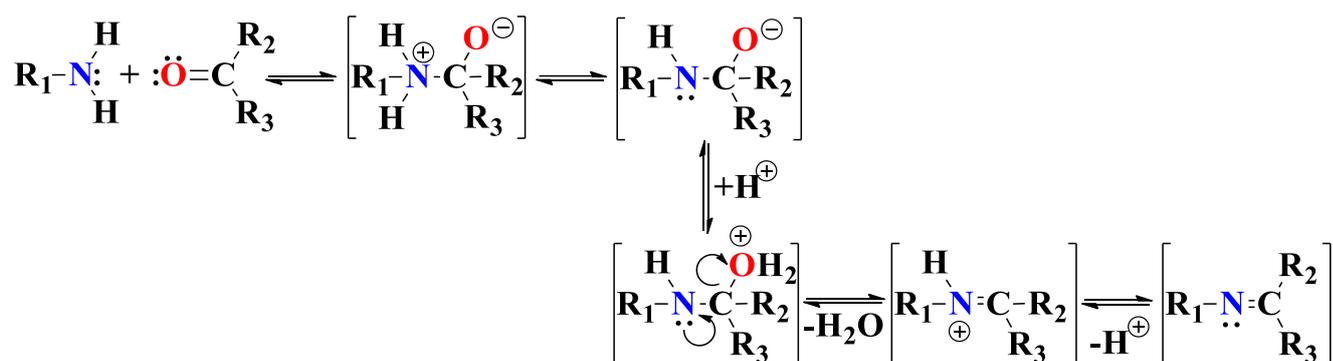


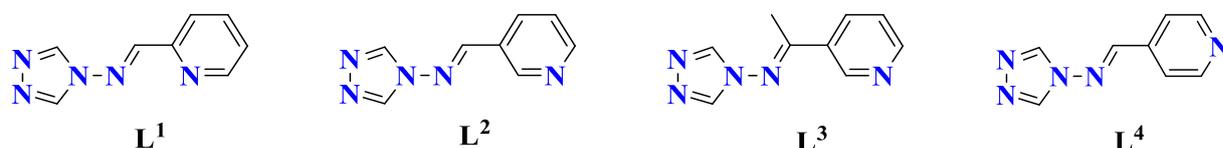
Схема 1.1. Механизм образования основания Шиффа.

Как правило, в условиях избытка воды возможна и обратная реакция гидролиза основания Шиффа, которая протекает через тот же самый неустойчивый промежуточный продукт. Стоит отметить, что хотя реакция происходит при кислотном катализе, синтез лучше всего проводить при умеренно кислом pH (pH ≈ 3-4) [24], поскольку амины, являясь основными соединениями, при протонировании становятся

нереакционноспособными [25–27]. Кетоны по сравнению с альдегидами менее реакционноспособны вследствие стерических эффектов и уменьшения положительного заряда на атоме углерода из-за углеводородных заместителей, что препятствует присоединению нуклеофила, делая синтез оснований Шиффа из кетонов зависящим от многих факторов: выбора катализатора, растворителя, способного образовывать азеотропную смесь с водой, pH и температуры реакции [24].

Выбор исходных аминов и альдегидов обуславливается желаемыми параметрами получаемых оснований Шиффа: природой донорных атомов, дентатностью и потенциальными координационными возможностями лигандов в планируемых соединениях с ионами металлов. В случае исходного 4-амино-1,2,4-триазола координационные возможности азометинов на его основе определяются наличием и природой донорных атомов или функциональных групп в присоединяемом альдегидном фрагменте. Так, если этот фрагмент не содержит донорных атомов или групп, способных к координации, связывание лиганда с металлоцентром будет осуществляться только за счет атомов N триазольного кольца, как и в случае исходного 4-амино-1,2,4-триазола. Если же присоединяемый альдегидный фрагмент содержит способные к координации атомы или группы, то получаемый лиганд будет иметь более широкие координационные возможности и, в зависимости от взаимного расположения донорных центров, будет способен проявлять хелатную, хелатно-мостиковую или исключительно мостиковую координацию, причем в последнем случае он становится перспективным для синтеза каркасных координационных полимеров за счет удлинения мостикового фрагмента.

Для обзора известных координационных соединений d- и 4f-металлов с азометиновыми производными 4-амино-1,2,4-триазола был осуществлен поиск по Кембриджскому банку структурных данных (КБСД). Найденные структуры содержат лиганды, отличающиеся фрагментами (X) при атоме углерода азометиновой связи. Условные обозначения и строение лигандов в обсуждаемых ниже соединениях приведены на рис. 1.1.



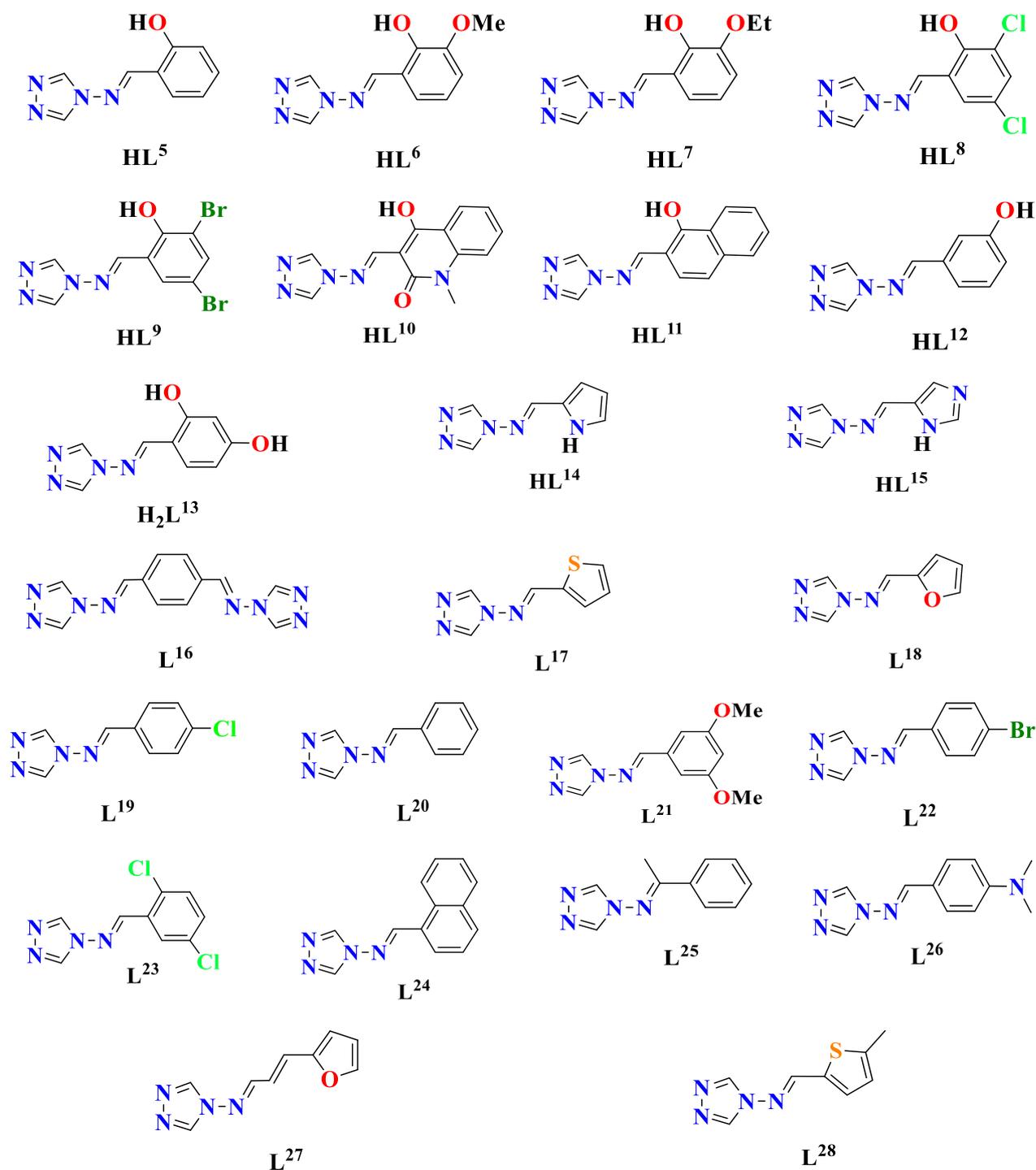


Рис. 1.1. Известные азометиновые производные 4-амино-1,2,4-триазола.

1.1.1. Комплексы d-металлов с азометиновыми производными 4-амино-1,2,4-триазола, содержащими дополнительные донорные центры

Примером производных 4-амино-1,2,4-триазола, содержащих дополнительные донорные фрагменты, является ряд 4-(пиридинил)метиленамино-1,2,4-триазолов, отличающихся положением пиридинового атома N относительно положения, в котором происходит присоединение альдегидного фрагмента. Дополнительный атом N

пиридинового фрагмента способен к координации ионов металлов, принимая участие в формировании структуры с различной топологией. Так, 4-(пиридин-3-ил)метиленамино-1,2,4-триазол (L^2), 4-(пиридин-3-ил)этиленамино-1,2,4-триазол (L^3) и 4-(пиридин-4-ил)метиленамино-1,2,4-триазол (L^4) при взаимодействии с катионами металлов (Fe^{II} , Zn^{II} , Cd^{II} , Ag^I) проявляют мостиковую или монодентатную координацию в то время, как положение пиридинского атома N в молекуле 4-(пиридин-2-ил)метиленамино-1,2,4-триазола (L^1) благоприятно для образования хелатного цикла, вследствие чего он является перспективным хелатно-мостиковым лигандом.

Анализ КБСД показал, что данные о строении и свойствах комплексов d-металлов, содержащих L^1 , представлены в научной литературе ограниченным кругом работ. Так, исследованы и структурно охарактеризованы лишь гомометаллические соединения серебра(I) и кадмия(II): $\{[Ag(L^1)][X]\}_n$ ($X = PF_6^-$ (**1.1**); BF_4^- (**2.1**); $X = ClO_4^-$ (**3.1**); $X = NO_3^-$ (**4.1**)) [28, 29], $[Cd(L^1)_2]_n$ (**5.1**) и $[Cd_3(L^1)_2(SCN)_6]_n$ (**6.1**) [30]. Комплексы серебра **1.1-4.1** имеют схожее строение и образованы моноядерными фрагментами, связанными между собой мостиковыми триазольными кольцами соседних фрагментов в 1D-полимерную структуру. В каждом фрагменте к металлоцентру хелатно координирована одна молекула L^1 за счет пиридинового и азометинового атомов N (схема 2.1).

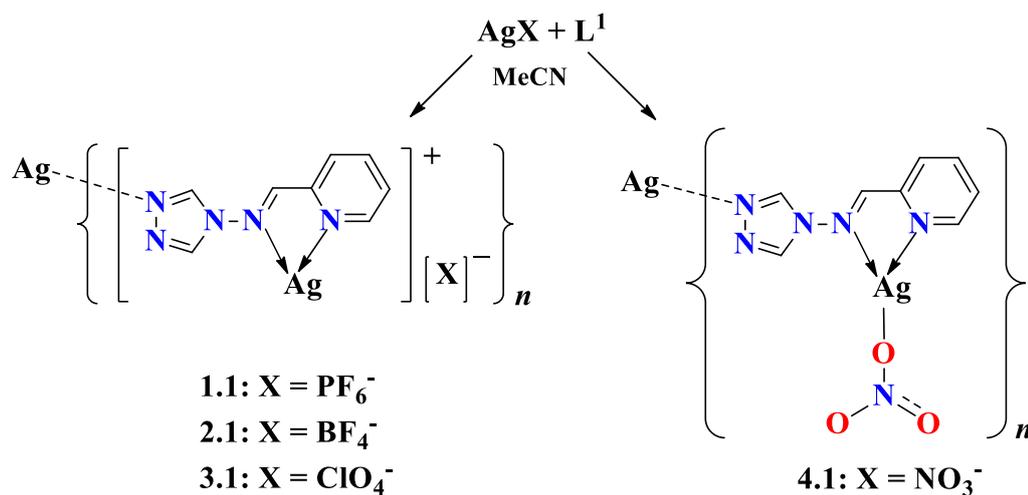


Схема 2.1. Синтез и строение комплексов **1.1-4.1**.

Анионы PF_6^- , BF_4^- , ClO_4^- в **1.1-3.1** не связаны с атомом Ag, в отличие от аниона NO_3^- в **4.1**, который монодентатно координирован к металлоцентру за счет атома O. Было установлено, что природа неорганического противоиона оказывает влияние на

строение формирующейся полимерной цепи: комплексы **2.1-4.1** с анионами BF_4^- , ClO_4^- , NO_3^- содержат зигзагообразные цепи, а полимерные цепи в **1.1**, содержащем объемный анион PF_6^- , имеют форму спирали. Основные длины связей в структурах **1.1-4.1** приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Основные длины связей d (Å) в структурах **1.1-4.1**.

Комплекс	d			
	Ag–N(py)	Ag–N(azm)	Ag–N(trz)	Ag–O(NO ₃)
1.1	2.234(3)	2.566(3)	2.176(3)	–
2.1	2.188(2)	2.573(2)	2.134(2)	–
3.1	2.200(2)	2.582(2)	2.140(2)	–
4.1	2.203(3)	2.623(3)	2.161(4)	2.598(4)

Комплексы кадмия **5.1** и **6.1** также являются координационными полимерами. Элементарный структурный фрагмент полимера **5.1** содержит один атом Cd, к которому хелатно координирована одна молекула L^1 (Cd–N(py) 2.376(8) Å, Cd–N(azm) 2.680(8) Å) (схема 3.1). За счет мостиковой координации триазольного кольца молекулы L^1 (пунктирная линия Cd---N на схеме 3.1.) (Cd–N 2.356(8) Å) и двух мостиковых йодид-анионов (Cd–I 2.785(1)–2.969(1) Å) моноядерные кадмийсодержащие фрагменты связаны между собой в 2D-полимерную структуру. Атом Cd достраивает свое координационное окружение одним монодентатно координированным йодид-анионом. В полимере **6.1** элементарный фрагмент содержит три атома Cd, связанных между собой четырьмя мостиковыми роданид-анионами (Cd–N 2.211(3)–2.316(3) Å, Cd–S 2.7124(9)–2.7967(9) Å). Два атома Cd координируют по одной хелатирующей молекуле L^1 (Cd–N(py) 2.300(2) Å, Cd–N(azm) 2.526(2) Å), третий атом Cd связан с соседними атомами металла за счет мостиковой координации триазольных колец двух соседних кадмийсодержащих фрагментов (Cd–N 2.313(2) Å) (схема 3.1). Таким образом, неорганические цепи $\{\text{Cd}-(1,3-\mu\text{-SCN}^-)\}_n$, связанные тридентатными мостиковыми лигандами L^1 , формируют двухмерные сетки.

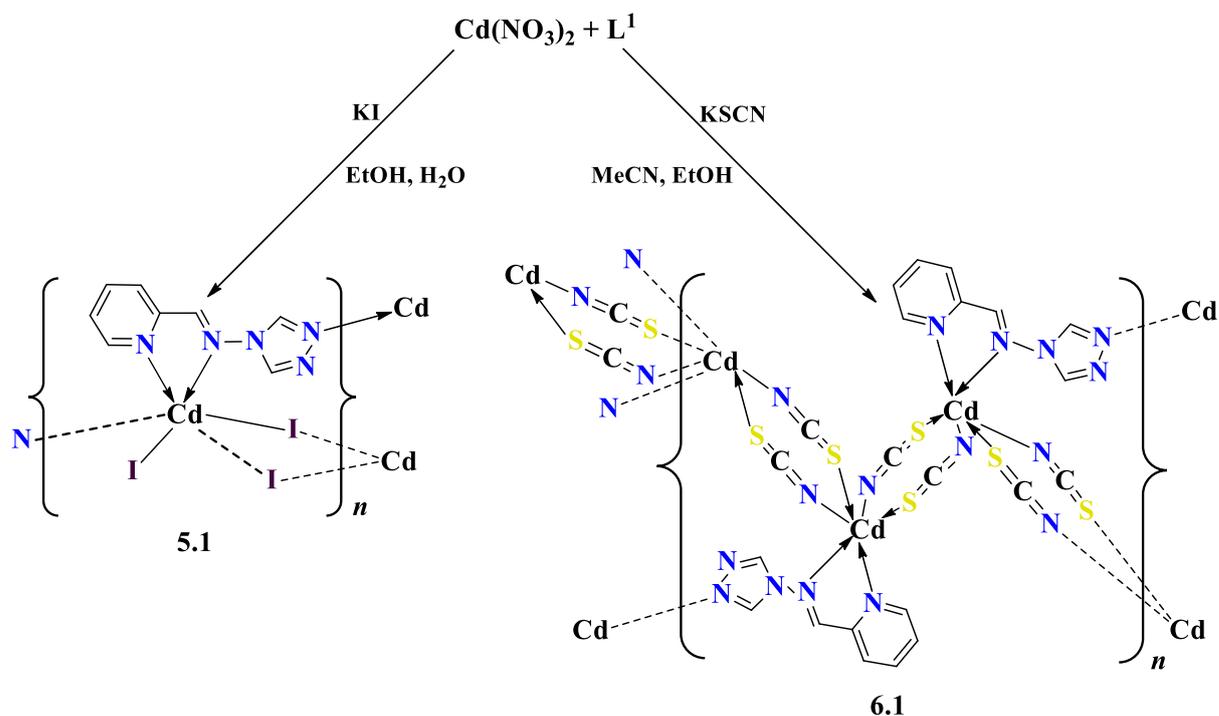


Схема 3.1. Синтез и строение комплексов **5.1**, **6.1**.

Схожее строение и идентичное положение атома N в пиридинильном фрагменте имеют молекулы L^2 и L^3 , отличаясь только наличием метильной группы у L^3 . Из-за особенностей своего строения эти лиганды могут связывать атомы металлов только за счет мостиковой координации, что и наблюдается в комплексах цинка(II) $[\text{Zn}(\text{L}^2)\text{Cl}_2]_n$ (**7.1**), $\{[\text{Zn}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2\}_n$ (**8.1**) [31, 32] и серебра(I) $\{[\text{Ag}(\text{L}^2)(\text{MeCN})][\text{PF}_6]\}_n$ (**9.1**), $\{[\text{Ag}(\text{L}^2)][\text{CF}_3\text{CO}_2]\}_n$ (**10.1**) [28]. При взаимодействии хлорида или хлората цинка с L^2 и L^3 соответственно образуются координационные полимеры **7.1** и **8.1**. В структуре **7.1** в элементарном звене 1D-цепочки металлоцентр координирует одну молекулу лиганда L^2 за счет атома N триазольного фрагмента ($\text{Zn}-\text{N}(\text{trz})$ 2.017(3) Å) и связан с соседним фрагментом через пиридиновый атом N ($\text{Zn}-\text{N}$ 2.047(3) Å) (пунктирная линия Zn---N на схеме 4.1). Атом Zn достраивает свое координационное окружение двумя монодентатно связанными хлорид-анионами ($\text{Zn}-\text{Cl}$ 2.223(1), 2.232(1) Å). В структуре **8.1** каждый атом Zn координирует две молекулы лиганда L^3 за счет атома N триазольного кольца ($\text{Zn}-\text{N}$ 2.111(3) Å) и две молекулы L^3 – за счет атомов N пиридиновых фрагментов ($\text{Zn}-\text{N}$ 2.245(3) Å). Каждая молекула L^3 связывает таким образом по два атома Zn, за счет чего образуется 2D-полимерная структура (схема 4.1).

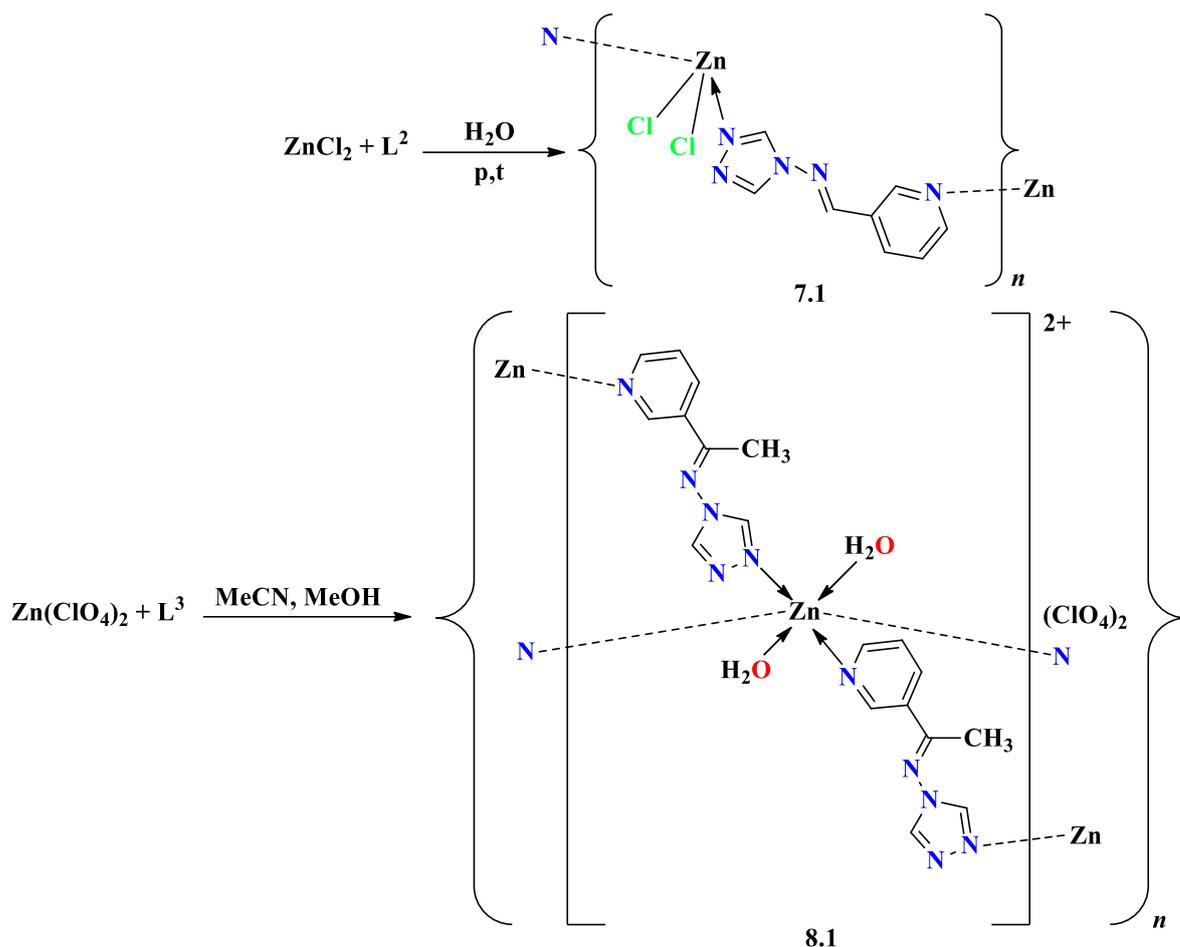
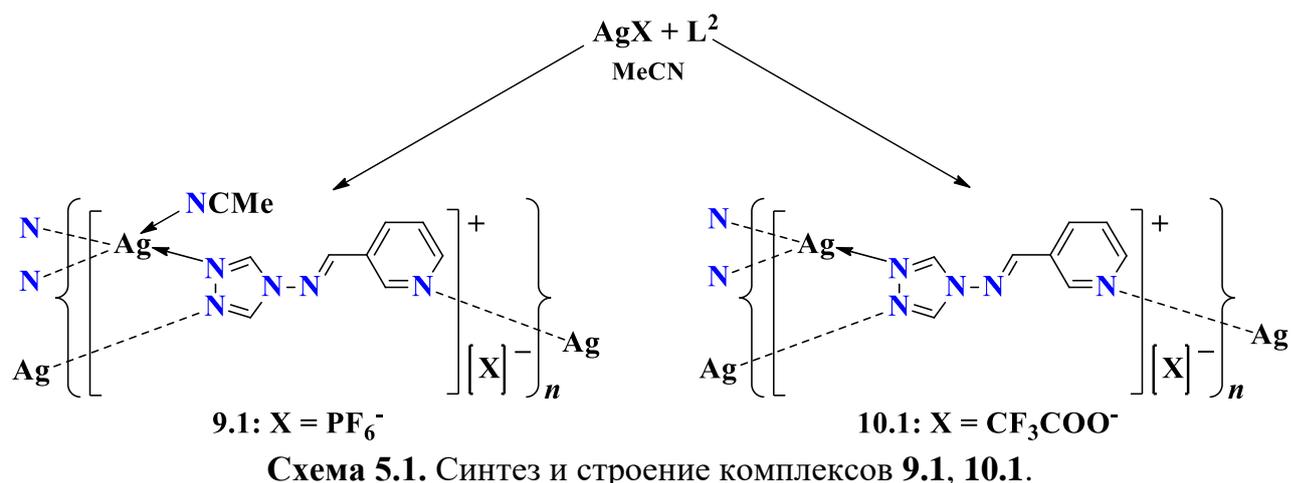


Схема 4.1. Синтез и строение комплексов 7.1, 8.1.

Реакции гексафторфосфата или трифторацетата серебра(I) с L^2 приводят к образованию 2D-полимера **9.1** и 3D-полимера **10.1** соответственно [28]. В структуре **9.1** независимые атомы Ag образуют биядерные фрагменты, в которых атомы металла связаны между собой за счет атомов N триазольных колец двух молекул L^2 (Ag–N 2.229(4), 2.272(4) Å), а связывание соседних биядерных фрагментов происходит за счет координации атомов N пиридиновых колец молекул L^2 (Ag–N 2.285(4), 2.304(4) Å) (схема 5.1). Каждые два атома Ag и две молекулы L^2 формируют шестичленные циклы $\{Ag_2(L^2)_2\}$, где расстояния Ag---Ag составляют 3.64(2) и 3.63(2) Å. Каждый металлоцентр достраивает свое координационное окружение до искаженно тетраэдрического (К.Ч. = 4) монодентатной молекулой ацетонитрила (Ag–N 2.377(4), 2.397(5) Å). В полимере **10.1** атомы Ag попарно связаны в 1D спиралевидные цепочки за счет мостиковой координации триазольных колец молекул L^2 (Ag–N 2.194(3), 2.300(3) Å) (схема 5.1). 3D каркасная структура образуется за счет координации каждым атомом Ag цепочки атома N пиридинового кольца молекулы L^2 (Ag–N 2.286(3) Å).



В отличие от вышеописанных соединений полимерного строения, методом наслаивания метанольного раствора L^2 и водного раствора роданида железа(II) был получен мооядерный комплекс $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**11.1**) [31]. В структуре **11.1** атом Fe координирует две молекулы L^2 за счет атомов N пиридиновых фрагментов (Fe–N 2.262(3), 2.230(4) Å) и достраивает свое координационное окружение двумя атомами N роданид-анионов (Fe–N 2.109(4), 2.133(4) Å) и двумя атомами O молекул воды (Fe–O 2.098(4), 2.104(3) Å) (схема 6.1). Атомы N триазольного кольца L^2 не участвуют в координации, что, по мнению авторов работы, объясняется формированием водородных связей между координированными молекулами воды и четырьмя атомами N триазольных колец L^2 соседних молекул **11.1**, в результате которого мооядерные молекулы комплекса в кристалле организуются в двухмерную супрамолекулярную структуру. Эти прочные водородные связи препятствуют координации атомов N триазола к ионам Fe^{2+} и образованию полимерной структуры.

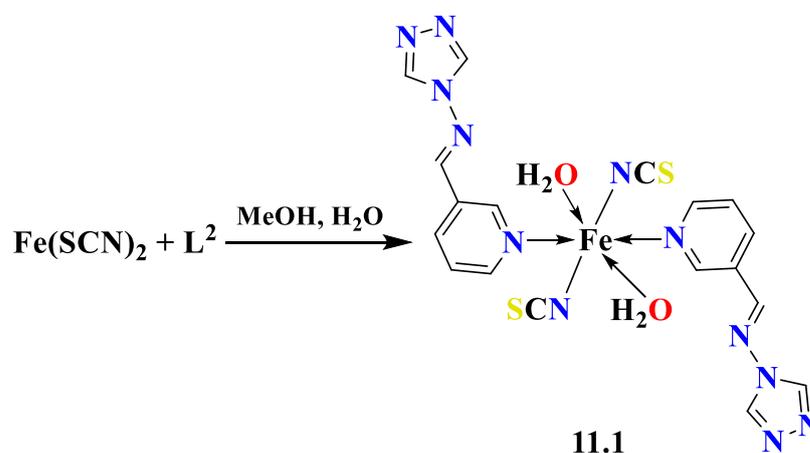


Схема 6.1. Синтез и строение комплекса **11.1**.

При взаимодействии 4-(пиридин-4-ил)метиленамино-1,2,4-триазола (L^4) с бромидом цинка(II) в гидротермальных условиях был получен координационный полимер $[Zn(L^4)Br_2]_n$ (**12.1**) [31], имеющий схожее строение с комплексом **7.1**, но содержащий бромидные мостики вместо хлоридных. Авторами работы [32] были проведены реакции, аналогичные получению комплексов **5.1** и **6.1**, но с заменой лиганда L^2 на L^4 . В случае использования в качестве исходной соли йодида кадмия(II) образуется координационный полимер $[Cd(L^4)I_2]_n$ (**13.1**), в котором каждая молекула L^4 , как и в комплексе цинка(II) **12.1**, координирована к атомам металла за счет атома N пиридинового фрагмента (Cd–N 2.277(4) Å) и одного из атомов N триазольного кольца (Cd–N 2.260(4) Å) (схема 7.1). Атом Cd достраивает свое координационное окружение двумя монодентатно связанными йодид-анионами (Cd–I 2.687(6) Å) до искаженного тетраэдра (К.Ч. = 4). В реакции роданида кадмия с L^4 образуется комплекс $[Cd(L^4)(SCN)_2]_n$ (**14.1**) полимерного строения. В структуре **14.1** можно выделить биядерные фрагменты, в которых атомы Cd связаны двумя мостиковыми роданид-анионами. Эти фрагменты связаны между собой за счет мостиковой молекулы L^4 , координированной атомом N пиридинового кольца (Cd–N 2.389(3) Å) и одним из атомов N триазольного кольца (Cd–N 2.335(3) Å), а также двух мостиковых роданид-анионов (Cd–N 2.285(3), 2.329(3) Å, Cd–S 2.719(2), 2.742(9) Å) (схема 7.1).

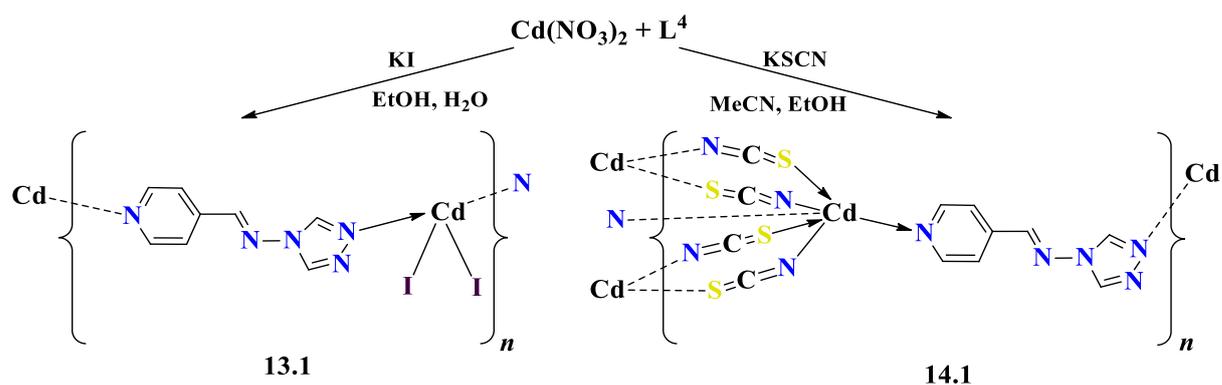


Схема 7.1. Синтез и строение комплексов **13.1**, **14.1**.

Реакция хлорида железа(II) с известным комплексом $(Bu_4N)[Fe^{III}(PzTr)(CN)_3]$ (Bu_4N^+ – катион тетрабутиламмония, $PzTr^-$ – тетра(пиразол-1-ил)борат-анион) в присутствии L^4 в метаноле или в смеси растворителей метанол-вода приводит к образованию полимерных комплексов схожего состава, но различного строения: $\{[(PzTr)Fe^{III}(CN)_3]_4(Fe^{II}_2(L^4)_4) \cdot 4MeOH\}_n$ (**15.1**) и $\{[(PzTr)Fe^{III}(CN)_3]_4(Fe^{II}_2(L^4)_4) \cdot 12H_2O\}_n$

(16.1). Также авторам работы [33] удалось выделить **15.1** без сольватных молекул при медленном высушивании комплекса при 350К на воздухе. Оба соединения **15.1** и **16.1** состоят из цепочек, образованных ионами Fe^{2+} , связанными между собой в апикальных положениях мостиковыми молекулами L^4 за счет координации атомов N пиридинного ($Fe-N$ 2.00(5)–2.03(5) Å) и триазольного колец ($Fe-N$ 2.00(6)–2.22(2) Å) (К.Ч. = 6). В **15.1** ионы Fe^{2+} в таких цепочках координируют по два атома N пиридиновых или триазольных фрагментов. Напротив, в **16.1** ионы Fe^{2+} координируют один пиридиновый атом N и один триазольный атом N лигандов. В обоих комплексах такие цепочки связаны между собой через цианидные мостики и ионы Fe^{3+} , координирующие по одному тетра(пиразол-1-ил)борат-аниону за счет трех атомов N пиразольных фрагментов (К.Ч. = 6).

1.1.2. Комплексы d-металлов с другими азометиновыми производными 4-амино-1,2,4-триазола

Помимо пиридинных фрагментов, молекулы производных 4-амино-1,2,4-триазола могут содержать при атоме С азометиновой связи ароматические или гетероциклические фрагменты и с другими донорными атомами или группами атомов, например, атомами O или S фурановых и тиофеновых фрагментов соответственно, гидроксильными или эфирными OR-группами ($R = Me, Et$), атомами N пиррольных и имидазольных фрагментов. Эти атомы (группы) могут, в зависимости от геометрического и электронного строения лиганда, участвовать или не участвовать в координации к атомам металлов. В первом случае возможно образование хелатных циклов или дополнительных мостиковых связей, а во втором – координация лиганда осуществляется только за счет атомов N триазольного кольца молекулы лиганда.

Так, OH-группа бензольного кольца в молекуле 4-(2-гидроксифенил)метиленамино-1,2,4-триазола (HL^5) (см. рис. 1.1) в известных соединениях Fe^{II} , Fe^{III} , Zn^{II} и Co^{II} ведет себя по-разному. Например, при взаимодействии комплексов железа(III) $[Fe_2O(salen)_2]$ и $[Fe_2O(salpn)_2O]$ ($salen$ – N,N'-бис(салицилиден)этилендиамин, $salpn$ – N,N'-бис(салицилиден)-1,2-пропилендиамин) [34] в метаноле с HL^5 образуются биядерные комплексы схожего строения $[Fe_2(salen)_2(L^5)_2] \cdot MeOH \cdot 0.5H_2O$ (**17.1**) и $[Fe_2(salpn)_2(L^5)_2]$ (**18.1**) [35], в которых атом O депротонированной OH-группы лиганда HL^5 участвует в координации Fe. Атомы

металла, координирующие по одной молекуле тетрадентатного основания Шиффа salen или salpn, связаны двумя анионами $[L^5]^-$ за счет атома O фенильного фрагмента и атома N триазольного фрагмента (схема 8.1). Аналогичным образом координация $[L^5]^-$ осуществляется в 1D-полимерах $\{[Fe(salphen-R)(L^5)] \cdot EtOH\}_n$ (**19.1**) (salphen-R – N,N'-бис(салицилиден)-(1R,2R)-1,2-дифенилэтилендиамин), $\{[Fe(salphen-S)(L^5)] \cdot EtOH\}_n$ (**20.1**) (salphen-S – N,N'-бис(салицилиден)-(1S,2S)-1,2-дифенилэтилендиамин)) [36], $\{[Fe(salch)(L^5)] \cdot 0.5MeOH\}_n$ (**21.1**) (salch – N,N'-бис(салицилиден)-1,2-циклогександиамин) и $[Fe(salophen)(L^5)]_n$ (**22.1**) (salophen – N,N'-бис(салицилиден)-o-фенилендиамин) [35], которые образуются при взаимодействии комплексов железа(III) $[Fe_2O(salphen-R)_2]$, $[Fe_2O(salphen-S)_2]$, $[Fe_2O(salch)_2]$ и $[Fe_2O(salophen)_2]$ соответственно с HL^5 в метаноле. Структуры **19.1** и **20.1** представляют собой зигзагообразные цепи, в которых атомы Fe координируют по одной молекуле тетрадентатного основания Шиффа и связаны между собой анионами $[L^5]^-$ за счет координации атома N триазольного кольца и атома O фенильного фрагмента (схема 9.1). Комплексы **21.1** и **22.1** имеют строение, схожее с **19.1** и **20.1**. Основные длины связей в комплексах железа(III) **17.1-22.1** приведены в таблице 2.1.

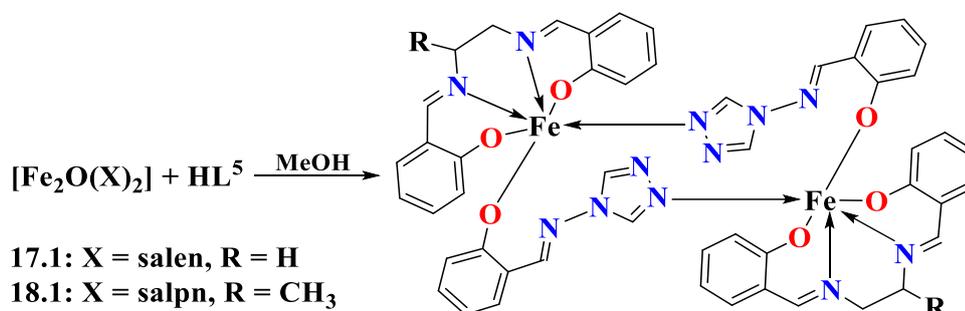


Схема 8.1. Синтез и строение комплексов **17.1**, **18.1**.

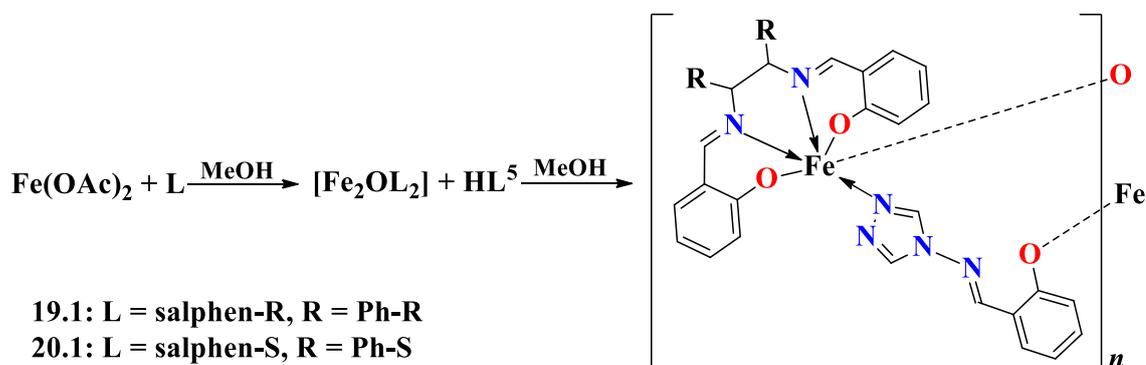


Схема 9.1. Синтез и строение комплексов **19.1**, **20.1**.

В отличие от примеров, описанных выше, взаимодействие полученного *in situ* роданида цинка(II) с HL⁵ в этаноле приводит к образованию кристаллов мооядерного комплекса [Zn(HL⁵)₂(SCN)₂] (**23.1**) [37], в структуре которого металлоцентр координирует две молекулы HL⁵ только за счет одного из атомов N триазольного кольца (Zn–N 2.009(4) Å, 2.028(4) Å), а также два роданид-аниона (Zn–N 1.927(5) Å, 1.917(5) Å). За счет водородных связей между вторым триазольным атомом N и атомом O гидроксогруппы фенильного кольца HL⁵ мооядерные молекулы комплекса **23.1** связаны в 1D-зигзагообразные цепочки, которые формируют трехмерную супрамолекулярную структуру за счет π-π стэкинг-взаимодействий между плоскостями триазольных и бензольных колец.

Таблица 2.1 – Основные длины связей d (Å) в структурах **17.1-22.1**.

Комплекс	d	
	Fe–N(trz)	Fe–O
17.1	2.200(3)	1.944(2)
18.1	2.211(2)	1.951(2)
19.1	2.1019	1.9337
20.1	2.1044	1.9329
21.1	2.286(2)	1.906(1)
22.1	2.203(2)	1.957(1)

В результате взаимодействия растворов роданидов кобальта(II) или железа(II) с HL⁵ формируются схожие по строению биядерные комплексы [Co₂(HL⁵)₅(SCN)₄]·H₂O (**24.1**) [37], [Fe₂(HL⁵)₅(SCN)₄]·4MeOH (**25.1**) [38] и [Fe₂(HL⁵)₅(SCN)₄]·4H₂O (**26.1**) [39] соответственно, где металлоцентры связаны между собой тремя мостиковыми молекулами HL⁵ за счет двух атомов N триазольного фрагмента. Каждый атом металла дополнительно координирует по одной монодентатной молекуле HL⁵ и достраивает свое координационное окружение до искаженно-октаэдрического (К.Ч. = 6) двумя атомами N роданид-анионов (схема 10.1).

Если с HL⁵ взаимодействует перхлорат железа(II) в присутствии известного антиоксиданта, аскорбиновой кислоты (Hasc), в отличие от биядерных **25.1** и **26.1**, формируется трехъядерный комплекс [Fe₃(HL⁵)₆(H₂O)₂(EtOH)₄](ClO₄)₆ (**27.1**) [39], в

структуре которого терминальные атомы Fe связаны с центральным шестью мостиковыми молекулами HL⁵, координированными за счет атомов азота триазольных колец, каждый из них и достраивает свое координационное окружение атомами O одной молекулы воды и двух молекул этанола (Fe–O 2.11(1)–2.152(8) Å) (схема 11.1).

Основные длины связей в структурах **24.1-27.1** приведены в таблице 3.1.

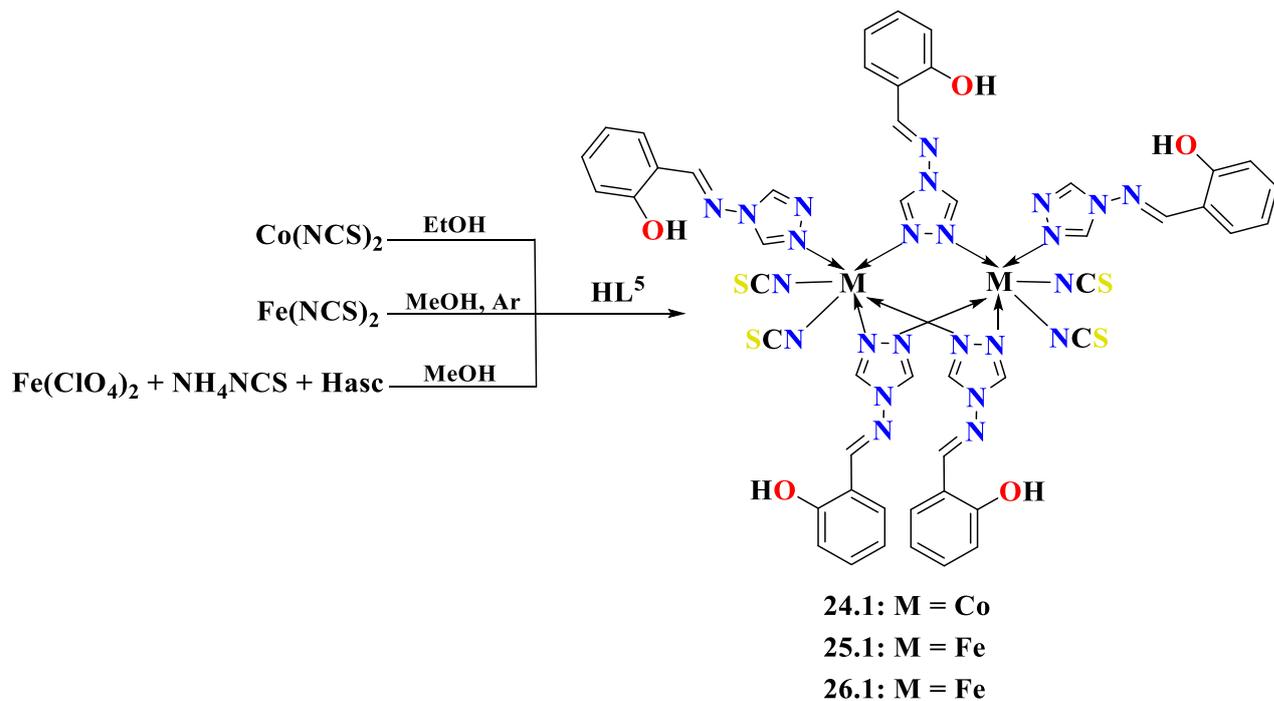


Схема 10.1. Синтез и строение комплексов **24.1-26.1**.

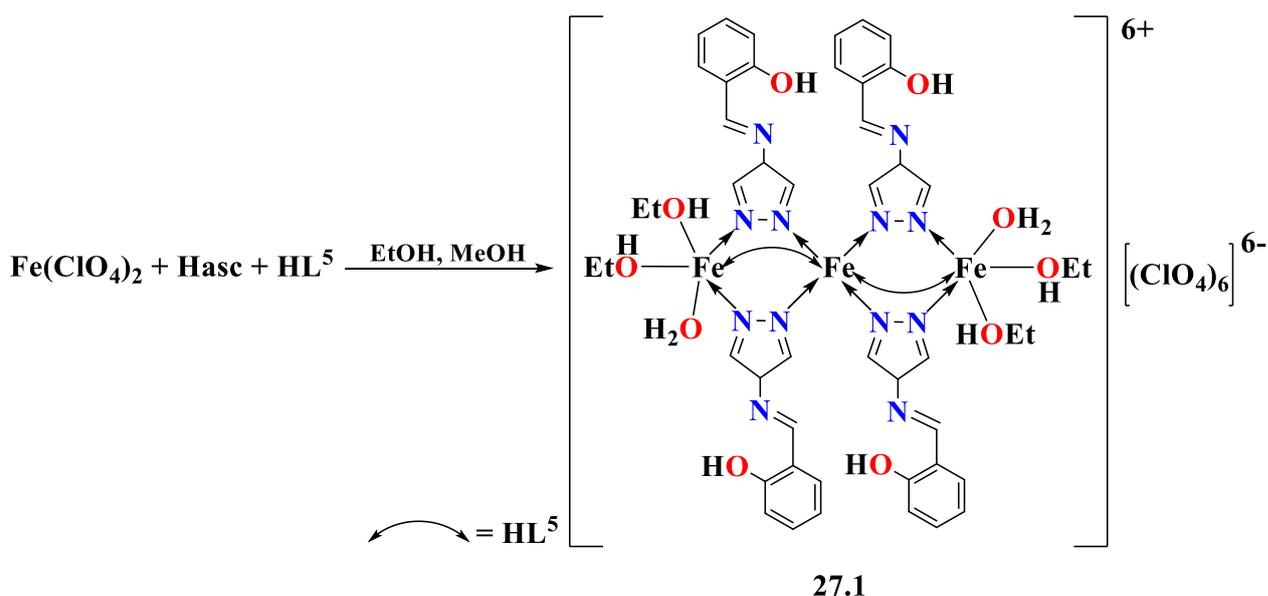


Схема 11.1. Синтез и строение комплекса **27.1**.

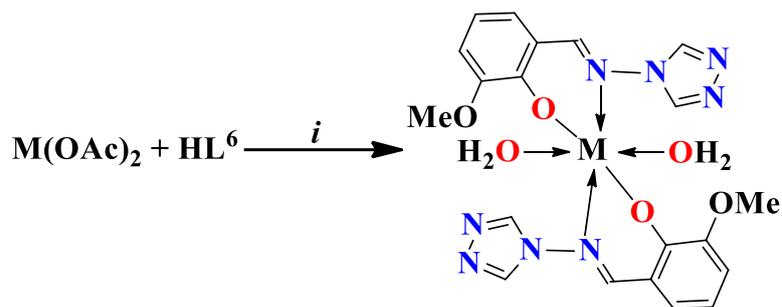
Таблица 3.1 – Основные длины связей d (Å) в структурах 24.1-27.1.

Комплекс	d	
	M–N(trz)	M–N(SCN)
24.1 (M = Co ^{II})	2.130(4), 2.159(4)	2.048(4)–2.126(4)
25.1 (M = Fe ^{II})	2.02(2)–2.329(18)	2.105(3), 2.121(3)
26.1 (M = Fe ^{II})	2.161(6)–2.215(6)	2.078(7)–2.159(6)
27.1 (M = Fe ^{II})	2.156(11)–2.186(10)	–

Реакции неорганических солей серебра(I) и HL⁵ в смеси растворителей ацетонитрил-вода приводят к образованию биядерных комплексов [Ag₂(HL⁵)₂(MeCN)₂](ClO₄)₂ (**28.1**), [Ag₂(HL⁵)₄](BF₄)₂·2H₂O (**29.1**) и [Ag₂(HL⁵)₄](NO₃)₂ (**30.1**), строение которых зависит от противоиона в исходной соли. Во всех комплексах атомы Ag связаны между собой двумя молекулами L⁵, координированными за счет двух атомов N триазольного фрагмента (Ag–N 2.173(5), 2.356(6) Å для **28.1**, 2.283(3), 2.242(2) Å для **29.1** и 2.23(3), 2.32(2) Å для **30.1**) [40]. В структуре **28.1** атомы Ag достраивают свое координационное окружение до искаженного плоского треугольника (К.Ч. = 3), координируя по молекуле ацетонитрила (Ag–N 2.195(8) Å), тогда как в **29.1** и **30.1** металлоцентры координируют по монодентатной молекуле лиганда за счет одного атома N триазольного кольца (Ag–N 2.197(2) Å для **29.1** и 2.225(2) Å для **30.1**) (К.Ч. = 3). Медленной диффузией ацетонитрильного раствора гексафторарсената серебра(I) и водного раствора двухкратного избытка HL⁵ авторами работы [41] были получены кристаллы необычного тетраядерного комплекса [Ag₄(HL⁵)₆(MeCN)₂](AsF₆)₄·2H₂O (**31.1**), образованного схожими с **28.1-30.1** биядерными фрагментами Ag, дополнительно связанными между собой двумя мостиковыми молекулами HL⁵, координированными за счет двух триазольных атомов N (Ag–N 2.214(6)-2.323(6) Å) (К.Ч.= 3). В каждой паре один из атомов Ag дополнительно координирует по одной монодентатной молекуле ацетонитрила (Ag–N 2.346(9) Å) (К.Ч. = 4).

Схожие по строению 4-(2-гидрокси-3-метоксифенил)метиленамино-1,2,4-триазол (HL⁶) и 4-(2-гидрокси-3-этоксифенил)метиленамино-1,2,4-триазол (HL⁷), также как и HL⁵, имеют донорную гидроксигруппу (см. рис. 1.1). В образуемых ими моноядерных комплексах [M^{II}(L⁶)₂(H₂O)₂] (M^{II} = Co (**32.1**), Ni (**33.1**), Cu (**34.1**)) [11, 42, 43] и биядерном комплексе [Cu₂(L⁷)₄] (**35.1**) [44] атомы металлов координируют по два

азометиновых атома N и два атома O депротонированных OH-групп двух анионов органического лиганда, формирующих шестичленные хелатные циклы, в то время как метокси- и этоксигруппа в координации участия не принимают (схема 12.1). В структурах **32.1-34.1** металлоцентры дополнительно координируют по две молекулы воды, а в **35.1** – атомы Cu связаны между собой за счет координации триазольных фрагментов лигандов (Cu–O 2.536(4) Å) (схема 13.1).



32.1: M = Co, i = DMF, MeCN, H₂O, t = 80 °C

34.1: M = Cu, i = DMSO, MeCN, H₂O, t = 80 °C

33.1: M = Ni, i = DMSO, MeCN, H₂O, t = 80 °C

Схема 12.1. Синтез и строение комплексов **32.1-34.1**.

Авторами было показано, что **34.1** обладает сильной антипролиферативной активностью по отношению к раковым клеткам гепатоцеллюлярной карциномы человека даже в сравнении с цисплатином, при этом проявляя низкую цитотоксичность. Соединение **32.1** во внешнем магнитном поле напряженностью 800 Э демонстрирует медленную релаксацию намагниченности с предэкспоненциальным множителем $\tau_0 = 1.12 \cdot 10^{-7}$ с и величиной энергетического барьера перемагничивания $\Delta E/k_B = 44$ К.

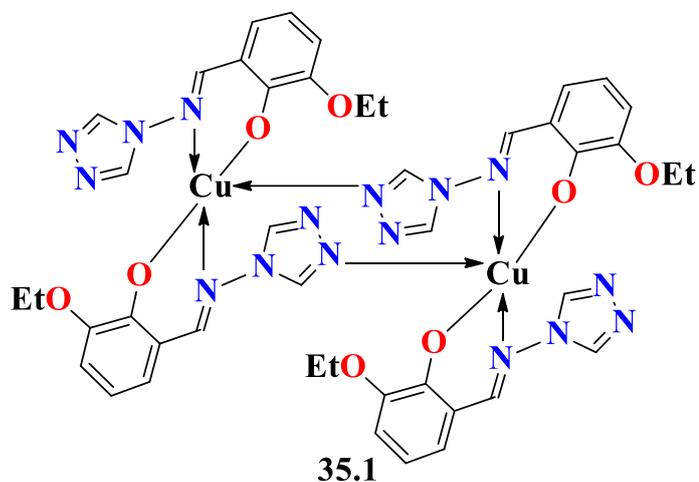
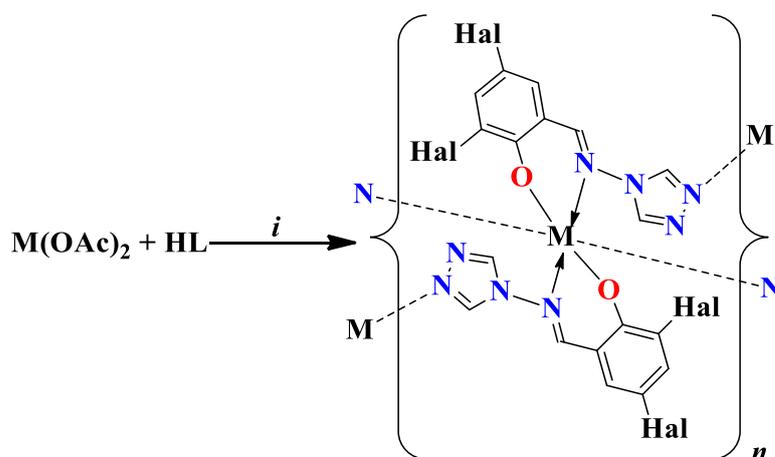


Схема 13.1. Строение комплекса **35.1**.

Таблица 4.1 – Основные длины связей d (Å) в структурах 32.1-35.1.

Комплекс	d	
	M–N(azm)	M–O
32.1 (M = Co ^{II})	2.09(2)	1.97(1)
33.1 (M = Ni ^{II})	2.057(1)	1.97(2)
34.1 (M = Cu ^{II})	2.001(4)	1.913(3)
35.1 (M = Cu ^{II})	1.974(3), 1.989(3)	1.903(3), 1.908(3)

Схожий способ координации проявляют галогензамещенные производные HL⁵ – 4-(3,6-дихлор-2-гидрокси-фенил)метиленамино-1,2,4-триазол (HL⁸) и 4-(3,6-дибром-2-гидрокси-фенил)метиленамино-1,2,4-триазол (HL⁹). Так, при взаимодействии ацетатов двухвалентных металлов с HL⁸ или HL⁹ образуются 2D-полимеры [M^{II}(L)₂]_n (M^{II} = Mn, HL = HL⁸ (36.1), HL = HL⁹ (37.1); M^{II} = Cu, HL = HL⁸ (38.1), HL = HL⁹ (39.1); M^{II} = Zn, HL = HL⁸ (40.1), HL = HL⁹ (41.1); M^{II} = Cd, HL = HL⁸ (42.1), HL = HL⁹ (43.1)) [45, 46], имеющие схожее строение. В структурах 36.1-43.1 атомы металла координируют по две хелатирующие молекулы лиганда и связаны между собой за счет координации одного из атомов N триазольного кольца (схема 14.1). Основные длины связей в комплексах 36.1-43.1 представлены в таблице 5.1. Соединения 36.1-43.1 показали интенсивную электрохимическую люминесценцию в растворе диметилформаида и высокую термостабильность.



- 36.1: M = Mn, L = L⁸, Hal = Cl, i = DMSO, H₂O, t = 80 °C 40.1: M = Zn, L = L⁸, Hal = Cl, i = DMF, H₂O, t = 90 °C
 37.1: M = Mn, L = L⁹, Hal = Br, i = DMSO, H₂O, t = 80 °C 41.1: M = Zn, L = L⁹, Hal = Br, i = DMF, H₂O, t = 90 °C
 38.1: M = Cu, L = L⁸, Hal = Cl, i = DMF, H₂O, t = 90 °C 42.1: M = Cd, L = L⁸, Hal = Cl, i = DMF, H₂O, t = 90 °C
 39.1: M = Cu, L = L⁹, Hal = Br, i = DMF, H₂O, t = 90 °C 43.1: M = Cd, L = L⁹, Hal = Br, i = DMF, H₂O, t = 90 °C

Схема 14.1. Синтез и строение комплексов 36.1-43.1.

Таблица 5.1 – Основные длины связей d (Å) в структурах 36.1-43.1.

Комплекс	d		
	M–N(azm)	M–O	M–N(tr)
36.1 (M = Mn ^{II})	2.378(4)	2.052(3), 2.053(3)	2.248(5)
37.1 (M = Mn ^{II})	2.408(4)	2.049(4)	2.252(5)
38.1 (M = Cu ^{II})	2.344(4)	1.947(3)	2.049(4)
39.1 (M = Cu ^{II})	2.384(6)	1.941(5)	2.048(6)
40.1 (M = Zn ^{II})	2.187(3)	2.013(2)	2.191(3)
41.1 (M = Zn ^{II})	2.202(8)	2.013(6)	2.194(7)
42.1 (M = Cd ^{II})	2.45(1)	2.187(3)	2.29(1)
43.1 (M = Cd ^{II})	2.459(5)	2.195(4)	2.317(5)

Авторами работы [47] были получены схожие по строению мооядерные комплексы $[\text{Zn}(\text{L}^{10})_2(\text{MeOH})_2]$ (**44.1**) и $[\text{Cu}(\text{L}^{10})_2(\text{DMSO})_2]$ (**45.1**) (HL^{10} – 4-(8-гидрокси-3-метилхинолин-2-он)метиленамино-1,2,4-триазол), в которых атом металла, как и в описанных выше комплексах **32.1-43.1**, координирует по два хелатирующих аниона лиганда, связанных за счет азометинового атома N и атома O депротонированной OH-группы хинолинового фрагмента, и две молекулы растворителя, при этом атомы N триазольного фрагмента в координации не участвуют (схема 15.1). Основные длины связей в структурах **44.1** и **45.1** представлены в таблице 6.1. Установлено, что оба соединения проявляют антимикробную активность против штамма *Candida albicans*.

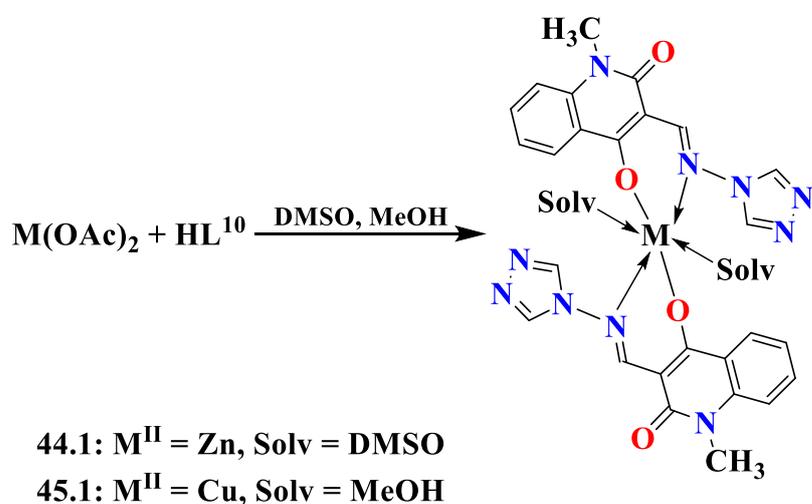


Схема 15.1. Синтез и строение комплексов **44.1**, **45.1**.

Таблица 6.1 – Основные длины связей d (Å) в структурах 44.1 и 45.1.

Комплекс	d		
	M–N(azm)	M–O	M–O(Solv)
44.1 (M = Zn ^{II})	2.160(1)	2.0243(8)	2.132(1)
45.1 (M = Cu ^{II})	1.963(3)	1.949(3)	2.600(3)

Схожие по строению с 29.1 и 30.1 биядерные комплексы серебра(I), $[\text{Ag}_2(\text{HL}^{11})_4](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (46.1) и $[\text{Ag}_2(\text{HL}^{12})_4](\text{NO}_3)_2$ (47.1), были получены взаимодействием нитрата серебра с 4-(2-гидроксинафтил)метиленамино-1,2,4-триазолом (HL^{11}) или 4-(3-гидроксифенил)метиленамино-1,2,4-триазолом (HL^{12}) в ацетонитриле или смеси растворителей ацетонитрил-вода соответственно. В их структурах атомы Ag связаны между собой двумя молекулами органического лиганда и дополнительно координируют по монодентатной молекуле HL (К.Ч. = 3) (Ag–N 2.182–2.264 Å), а гидроксогруппы HL^{11} и HL^{12} в координации к атомам металлов не участвуют [48, 49]. Авторами работы [49] было показано, что введение дополнительной гидроксогруппы в HL^5 ведет к образованию 1D-полимера $\{[\text{Ag}(\text{H}_2\text{L}^{13})_4](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (48.1) (H_2L^{13} – 4-(2,4-дигидроксифенил)метиленамино-1,2,4-триазол), в структуре которого атомы Ag связаны между собой за счет триазольного мостика молекулы H_2L^{13} (Ag–O 2.18(2), 2.20(2) Å) и коротких контактов с атомами O нитрат-анионов (Ag...O 2.70(1), 2.80(1) Å). Благодаря межмолекулярным взаимодействиям полимерные цепи связаны в 2D-слои. Каждый атом металла достраивает свое координационное окружение до квадратно-пирамидального за счет короткого контакта с атомом O гидроксогруппы H_2L^{13} соседнего слоя (Ag...O 2.72(1) Å).

В случае азометиновых производных 4-амино-1,2,4-триазола, 4-(пиррол-2-ил)метиленамино-1,2,4-триазола (HL^{14}) и 4-(имидазол-2-ил)метиленамино-1,2,4-триазола (HL^{15}), содержащих пятичленные гетероциклические фрагменты пиррола и имидазола с протонированным атомом азота, для его координации [50–53] необходимо проводить реакции в присутствии сильного основания. Так, авторами работы [54] были синтезированы комплексы железа(II) $[\text{Fe}_2(\text{HL}^{14})_5(\text{SCN})_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (49.1) и $[\text{Fe}_3(\text{HL}^{14})_6(p\text{-TosO})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (50.1) ($p\text{-TosO}$ – *p*-толилсульфонат) схожего с описанными выше (25.1, 26.1 и 27.1) строения, в структуре которых атом N пиррольного фрагмента не участвует в координации к атому металла. Можно предположить, что это произошло

вследствие добавления в реакционную смесь аскорбиновой кислоты для предотвращения возможного процесса окисления Fe^{II} . Напротив, реакция перхлората железа(II) с оксалатом аммония $((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4)$ и HL^{15} позволяет выделить кристаллы координационного полимера $\{[\text{Fe}(\text{HL}^{15})(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**51.1**), структура которого состоит из зигзагообразных цепочек. Атомы Fe связаны между собой за счет бис-бидентатной хелатно-мостиковой координации оксалат-анионов ($\text{Fe}-\text{O}$ 2.068(3)–2.234(5) Å) и достраивают свое окружение до искаженно-октаэдрического за счет координации атомов N триазольного ($\text{Fe}-\text{N}$ 2.145(7) Å) и имидазольного фрагментов ($\text{Fe}-\text{N}$ 2.139(8) Å) лиганда HL^{15} с образованием пористого каркаса, имеющего небольшие пустоты, объем которых равен приблизительно 18.2% объема кристалла. Взаимодействие перхлората железа(II) с HL^{15} и лимонной кислотой (H_4cit) приводит к протонированию лиганда и формированию ионного соединения $(\text{H}_2\text{L}^{15})_2[\text{Fe}_2(\text{cit})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**52.1**). Комплексный анион $[\text{Fe}_2(\text{cit})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ представляет собой центросимметричный димер, в котором два иона Fe^{3+} связаны двумя полностью депротонированными хелатно-мостиковыми цитрат-анионами ($\text{Fe}-\text{O}$ 1.984(3)–2.071(3) Å), а азотинный лиганд, находясь в форме катиона, не участвует в координации, компенсируя заряд комплексного аниона [55].

Взаимодействие тетрафторбората железа(II) с L^{16} ([1,4-фенилен-бис(метилен)]бис(4-амино-1,2,4-триазол), имеющим два аминотриазольных фрагмента, позволило получить необычный металл-органический координационный полимер $\{[\text{Fe}(\text{L}^{16})_2\text{F}](\text{BF}_4)\}_n$ (**53.1**) [56]. Его структура образована за счет связывания атомов Fe мостиковыми фторид-анионами ($\text{Fe}-\text{F}$ 1.927(6)–2.117(6) Å) и триазольными фрагментами L^{16} ($\text{Fe}-\text{N}$ 2.164(3)–2.260(3) Å) (схема 16.1).

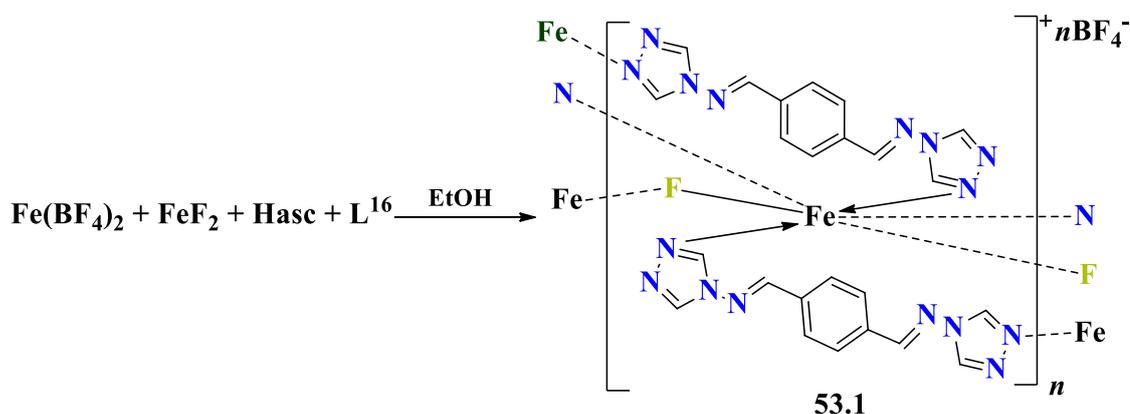
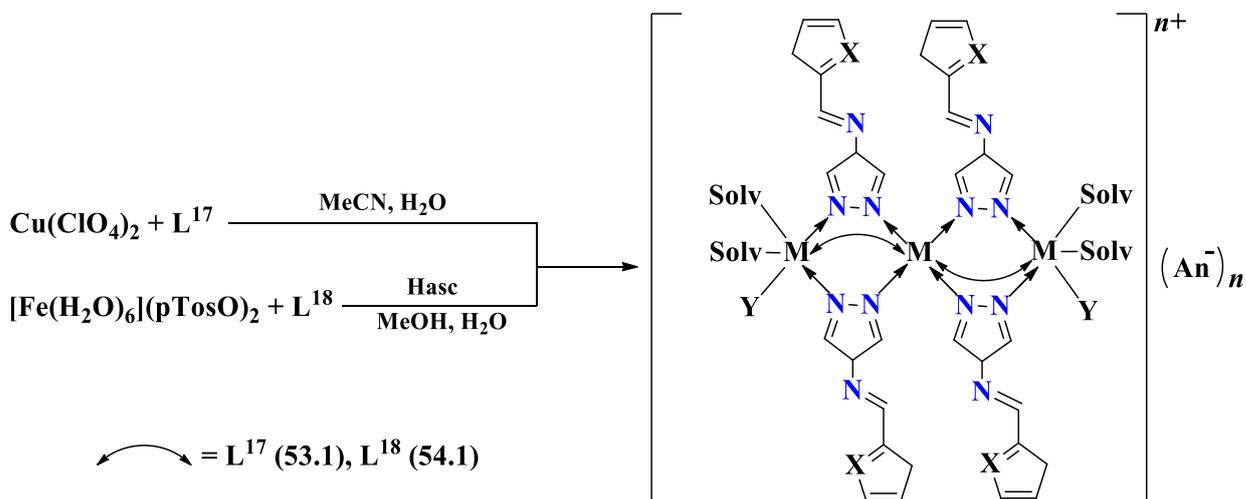


Схема 16.1. Синтез и строение комплекса **53.1**.

Как было показано выше на примере лигандов, содержащих гидроксогруппы, дополнительные донорные атомы в азометиновых производных 4-амино-1,2,4-триазола при формировании комплексов металлов не всегда участвуют в координации. Ещё одним примером служат органические молекулы, содержащие при атоме углерода азометиновой связи фрагменты тиофена и фурана. В образуемых ими комплексах с катионами Cu^{II} и Fe^{II} донорные атомы S и O не связаны с атомами металлов за счет донорно-акцепторных связей.

Трехъядерные комплексы меди(II) $[\text{Cu}_3(\text{L}^{17})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**54.1**) (L^{17} – 4-(тиофен-2-ил)метиленамино-1,2,4-триазол) [57] и железа(II) $[\text{Fe}_3(\text{L}^{18})_6(\text{pTosO})_2(\text{MeOH})_4](\text{pTosO})_4 \cdot 4\text{MeOH}$ (**55.1**) (L^{18} – 4-(фуран-2-ил)метиленамино-1,2,4-триазол, *p*-TosO – *n*-толилсульфонат) [58] имеют схожее строение: терминальные атомы металла связаны с центральным шестью мостиковыми молекулами азометинового лиганда (Cu–N 2.319(4), 2.398(4) Å; Fe–N 2.013(2)–2.179(2) Å). Каждый терминальный атом металла достраивает свое координационное окружение до искаженно-октаэдрического (MN_3O_3) (К.Ч. = 6) тремя атомами O молекул растворителя (M–O 1.965(4)–2.416(4) Å для **54.1**, M–O 2.087(2)–2.107(2) Å для **55.1**) (схема 17.1).



54.1: M = Cu, X = S, Solv = H₂O, Y = H₂O, An = ClO₄⁻, n = 6

55.1: M = Fe, X = O, Solv = MeOH, Y = *p*-TosO⁻, A = *p*-TosO⁻, n = 4

Схема 17.1. Синтез и строение комплексов **54.1**, **55.1**.

При взаимодействии ацетата меди(II) с L^{17} в MeCN образуется тетраядерный комплекс $[\text{Cu}_4(\text{OH})_2(\text{OAc})_6(\text{L}^{17})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**56.1**) [57], в котором атомы металла связаны

между собой двумя μ_3 -мостиковыми ОН-группами (Cu–O 1.930(3), 1.954(4) Å) и четырьмя μ -мостиковыми ацетат-анионами. За счет мостиковой координации триазольных атомов N две молекулы L¹⁷ в **56.1** попарно связывают атомы Cu (Cu–N 2.011(4), 2.053(5) Å) (схема 18.1). По данным магнетохимических исследований в соединении преобладают сильные спин-спиновые взаимодействия антиферромагнитного типа ($J = -77.5$ и -33.8 см⁻¹).

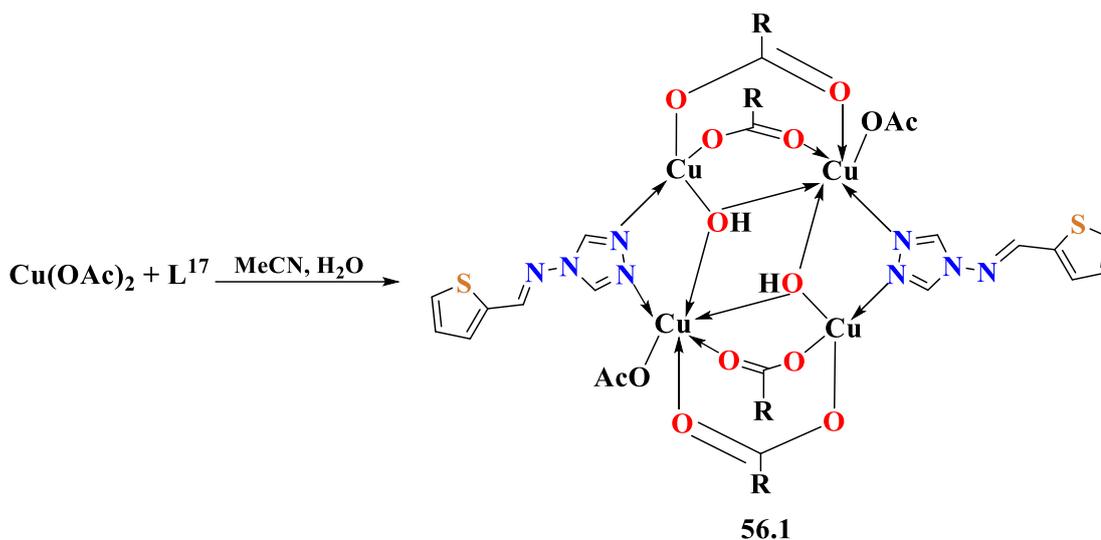


Схема 18.1. Синтез и строение комплекса **56.1**.

Авторами работы [59] были синтезированы биядерные комплексы железа(II) $[\text{Fe}_2(\text{Y})_4(\text{L})_5] \cdot \text{Solv}$ (**57.1**: L = L¹⁷, Y = NCS, Solv = 4MeOH; **58.1**: L = L¹⁷, Y = NCS, Solv = MeOH, L¹⁷; **59.1**: L = L¹⁸, Y = NCS_e, Solv = MeOH, L¹⁸), строение которых схоже с описанными выше комплексами **25.1** и **26.1**, содержащими три мостиковые и две монодентатные молекулы азометинового лиганда. В **57.1-59.1** атомы Fe достраивают свое координационное окружение до искаженно-октаэдрического, координируя по два тиоцианат- или селеноцианат-аниона (схема 19.1).

Аналогичные реализованным в соединениях **54.1-59.1** способы координации проявляют азометиновые производные 4-амино-1,2,4-триазола, содержащие фенильные и нафтильные фрагменты, не имеющие дополнительных донорных атомов. Эти лиганды при взаимодействии с катионами переходных металлов в большинстве случаев формируют биядерные или трехъядерные структуры.

Так, при взаимодействии различных солей меди с 4-(2-бромфенил)метилиденамино-1,2,4-триазолом (L¹⁹) образуются схожие по строению

бидерные комплексы $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{19})_4](\text{BF}_4)_2 \cdot 0.5\text{THF}$ (60.1) [60], $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{L}^{19})_4(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (61.1) и серия комплексов с общей формулой $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{L}^{19})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{Solv}$ (62.1 $\cdot 2\text{Solv}$, Solv = MeOH, CCl_4 , толуол, *o*-ксилол, *m*-ксилол, *n*-ксилол, нафталин, *m*-ксилол + *n*-ксилол) [61, 62], а в реакции $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4](\text{ClO}_4)$ с 4-(3,5-диметоксифенил)метиленамино-1,2,4-триазолом (L^{20}) формируется комплекс $[\text{Cu}_2(\text{L}^{20})_6](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (63.1) [61].

В структурах 60.1-63.1 атомы Cu связаны между собой двумя мостиковыми молекулами лиганда и координируют по одной монодентатной молекуле L (схема 20.1). В структуре 61.1 атомы металла дополнительно координируют две молекулы ацетонитрила. В структуре 63.1 атомы Cu координируют шесть молекул L^{19} , две из которых выполняют функцию мостиков, а четыре связаны монодентатно.

Бидерный комплекс $[\text{Cu}_2(\text{L}^{21})_4](\text{BF}_4)_2$ (64.1) (L^{21} – 4-(3,5-диметоксифенил)метиленамино-1,2,4-триазол) [60] формируется в реакции, аналогичной синтезу комплекса 60.1, и имеет схожее с ним строение (схема 20.1). Основные длины связей в структурах 60.1-66.1 приведены в таблице 7.1.

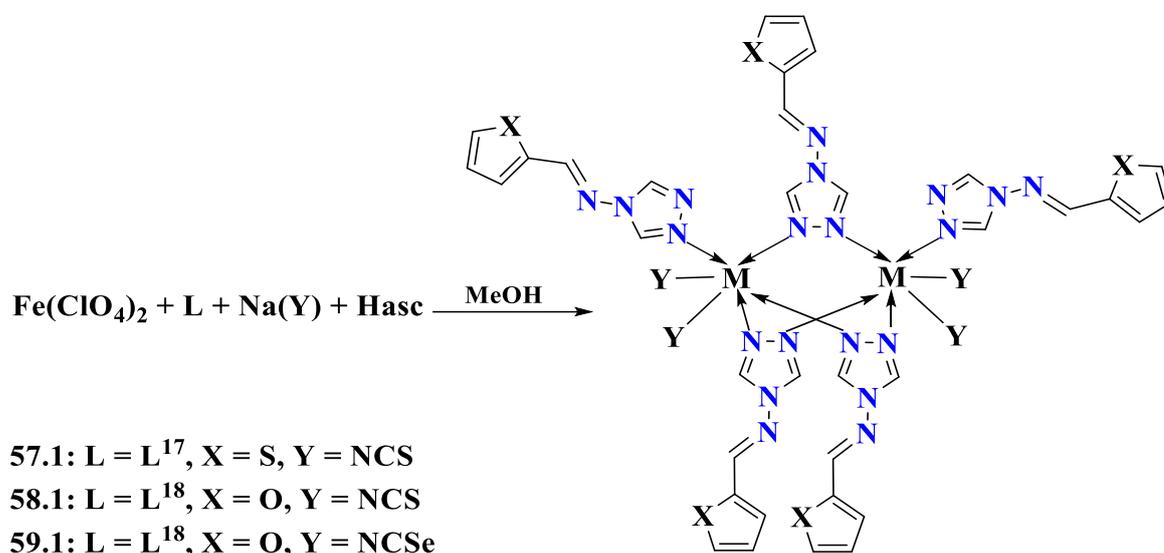


Схема 19.1. Синтез и строение комплексов 57.1-59.1.

Известны примеры образования координационных полимеров с L^{19} и его бромсодержащим аналогом 4-(4-бромфенил)метиленамино-1,2,4-триазолом (L^{22}), формирующихся при взаимодействии тетрафторбората или нитрата меди(II) с лигандами в смеси растворителей MeOH- H_2O . В комплексах $[\text{Cu}(\text{OH})(\text{BF}_4)(\text{L}^{19})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (65.1), $\{[\text{Cu}(\text{OH})(\text{L}^{19})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)\}_n$ (66.1), $[\text{Cu}(\text{OH})(\text{L}^{22})(\text{BF}_4)(\text{H}_2\text{O})]_n$ (67.1) и

$\{[\text{Cu}(\text{OH})(\text{L}^{22})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)\}_n$ (**68.1**) [63] атомы Cu связаны между собой не только триазольными фрагментами органических лигандов, но и мостиковыми OH-группами. В структурах **65.1** и **67.1** один тип атомов Cu координирует по два тетрафторборат-аниона, а второй тип – по две молекулы воды. В комплексах **66.1** и **68.1**, помимо атомов N органических лигандов, металлоцентры дополнительно координируют по две молекулы воды. В данных комплексах между ионами Cu^{II} реализуются сильные спин-спиновые взаимодействия антиферромагнитного типа ($J = -419 \text{ см}^{-1}$ (**65.1**), -412 см^{-1} (**66.1**), -391 см^{-1} (**67.1**) и -608 см^{-1} (**65.1**)) благодаря наличию коротких мостиков Cu–N–N–Cu и Cu–O–Cu. Основные длины связей в структурах **65.1-68.1** приведены в таблице 8.1.

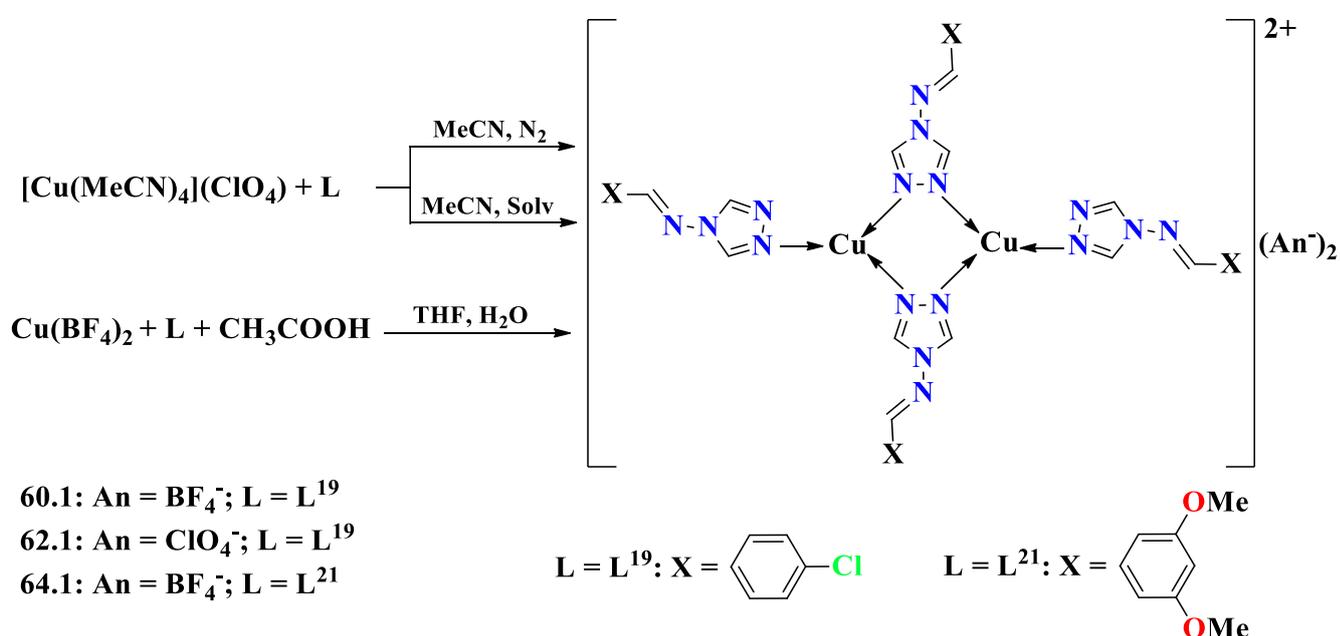


Схема 20.1. Синтез и строение комплексов **60.1-64.1**.

Таблица 7.1 – Основные длины связей d (Å) в структурах **60.1-64.1**.

Комплекс	d
	Cu–N(trz)
60.1	1.941(5)–2.016(5)
61.1	1.937(3)–2.012(3)
62.1	1.932(2)–2.082(3)
63.1	2.022(2), 2.074(2)
64.1	1.936(2)–2.029(2)

Таблица 8.1 – Основные длины связей d (Å) в структурах **65.1-68.1**.

Комплекс	d	
	Cu–N(trz)	Cu–O(OH)
65.1	1.973(3), 2.021(4)	1.926(3), 1.940(3)
66.1	2.021(2), 2.024(2)	1.923(2), 1.929(2)
67.1	1.980(5), 2.023(5)	1.945(4), 1.924(4)
68.1	2.020(8), 2.020(7)	1.930(6), 1.934(6)

Авторами работы [64] была получена серия координационных полимеров меди(I) с L^{19} и различными мостиковыми N-донорными лигандами – пиразином (pz), 4,4'-бипиридином (4,4'-bpy) и 1,4-бис(2-пиридил)-2,3-диаза-1,3-бутадиеном (pydzbn). При взаимодействии $[Cu(MeCN)_4](ClO_4)$ с L^{19} в ацетонитриле образуются биядерные «блоки» $\{Cu-(\mu-L^{19})_2-Cu\}$, которые, в зависимости от природы используемого N-донорного мостикового лиганда и условий синтеза, формируют 1D-полимеры $\{[Cu_2(L^{19})_2(pz)(MeCN)_2](ClO_4)_2\}_n$ (**69.1**), $\{[Cu(L^{19})(4,4'-bpy)(MeCN)](ClO_4)\}_n$ (**70.1**) и $\{[Cu(L^{19})_2(4,4'-bpy)](ClO_4)\}_n$ (**71.1**), 2D-полимер $\{[Cu_2(L^{19})_2(pydzbn)_2][Cu(pydzbn)_{1.5}(MeCN)]_2(ClO_4)_4 \cdot 6MeCN\}_n$ (**72.1**) или 3D-полимер $\{[Cu_2(L^{19})_2(pydzbn)_3(MeCN)](ClO_4)_2\}_n$ (**73.1**). Следует отметить, что L^{19} в комплексах **69.1-73.1** хотя и выполняет мостиковую функцию, но связывает только по два атома Cu, а полимерная структура образуется за счет координации дополнительных мостиковых N-донорных лигандов. Основные длины связей в структурах **69.1-73.1** приведены в таблице 9.1.

Таблица 9.1 – Основные длины связей d (Å) в структурах **69.1-73.1**.

Комплекс	d
	Cu–N(trz)
69.1	2.013(3), 2.042(3)
70.1	1.971(3)
71.1	1.980(4)
72.1	2.028(2), 2.044(2)
73.1	2.059(2), 2.082(2)

В работе [65] при взаимодействии ацетонитрильного раствора L^{19} с водным раствором хлората или тетрафторбората меди(II) и 4,4'-bpy формируются кристаллы изоструктурных комплексов $\{[Cu(4,4'-bpy)(L^{19})_2(H_2O)_2](An) \cdot 2MeCN\}_n$ (**74.1**: $An = BF_4$, **75.1**: $An = ClO_4$), в которых атомы Cu координируют по две молекулы L^{19} , связанные только за счет атома N триазольного фрагмента (Cu–N 2.009(2), 2.011(2) Å), и по две молекулы воды. Связывание атомов металла в полимерную структуру происходит за счет мостиковых молекул 4,4'-бипиридина. Ещё одним примером образования координационного полимера с L^{19} является соединение $[Mn^{II}(L^{19})(SO_4)(H_2O)]_n$ (**76.1**) [66]. В его структуре каждый атом Mn координирует одну молекулу лиганда за счет атома N триазольного фрагмента (Mn–N 2.243(7) Å), две молекулы воды и три мостиковых сульфат-аниона. Второй атом N триазольного кольца не участвует в координации, и полимерная структура образуется благодаря мостиковым сульфат-анионам.

Получен ряд схожих по строению биядерных комплексов $[Co^{II}_2(L^{20})_5(SCN)_4] \cdot 5H_2O$ (**77.1**), $[Fe^{II}_2(L^{20})_5(SCN)_4] \cdot Solv$ (**78.1**, $Solv = 5H_2O, 3.5MeOH, 5MeOH$) [67], $[Fe^{II}_2(L^{23})_5(SCN)_4] \cdot H_2O$ (**79.1**) (L^{23} – 4-(2,5-дихлорфенил)метилендиамино-1,2,4-триазол) [68] и $[Fe^{II}_2(L^{24})_5(NCSe)_4] \cdot 2DMF \cdot 2H_2O$ (**80.1**) (L^{24} – 4-(нафтил)метилендиамино-1,2,4-триазол) [69]. Во всех этих соединениях металлоцентры связаны между собой тремя мостиковыми молекулами L^{23} или L^{24} . Каждый атом металла дополнительно координирует по одной молекуле азометинового лиганда и достраивает свое координационное окружение до искаженно-октаэдрического (К.Ч. = 6) атомами N двух роданид- или селеноцианат-анионов (схема 21.1). Основные длины связей в комплексах **77.1-80.1** приведены в таблице 10.1.

Таблица 10.1 – Основные длины связей d (Å) в структурах **77.1-80.1**.

Комплекс	d	
	M–N(trz)	M–N(A)
77.1 (M = Co ^{II})	2.147, 2.130	2.081(2)–2.109(3)
78.1 (M = Fe ^{II})	2.053(3)–2.25(1)	2.012(3)–2.16(2)
79.1 (M = Fe ^{II})	1.970(3)–2.081(3)	1.951(3)–2.023(4)
80.1 (M = Fe ^{II})	2.10(1)–2.209(8)	2.10(1), 2.14(1)

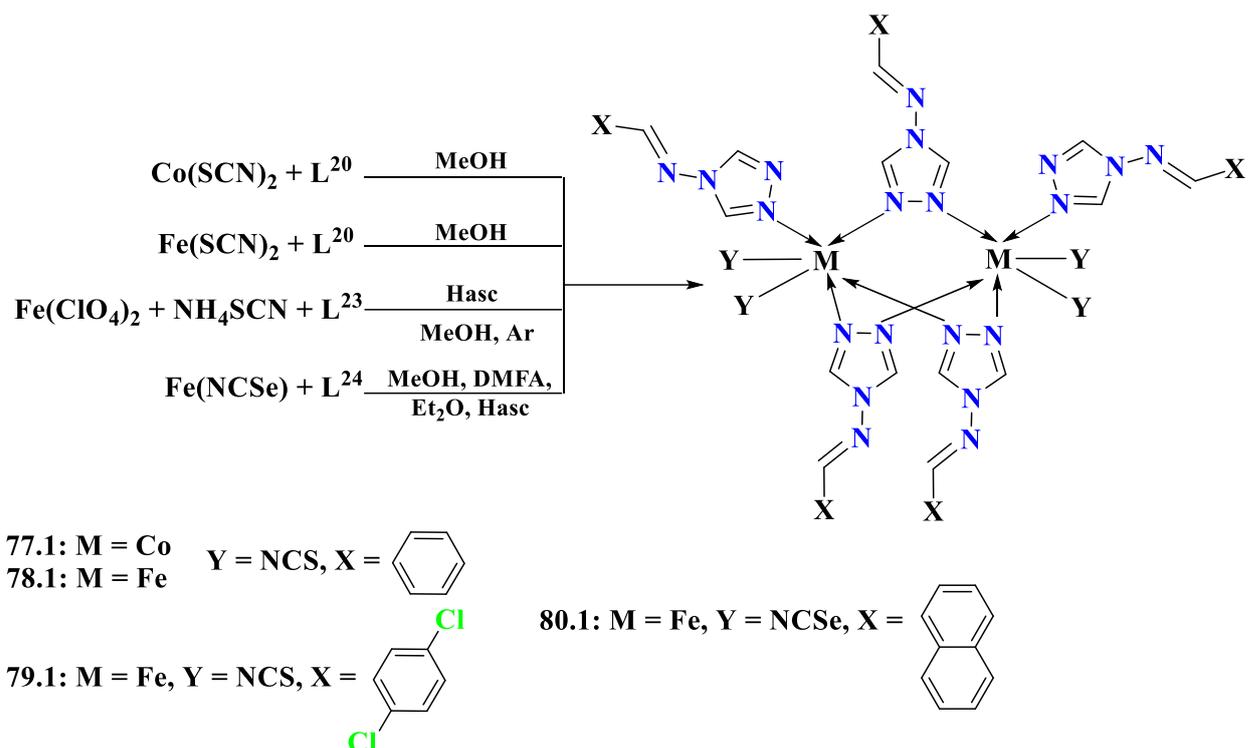


Схема 21.1. Синтез и строение комплексов 77.1-80.1.

Трехъядерный комплекс никеля(II) с 4-(фенил)этиледенамино-1,2,4-триазолом (L^{25}) $[\text{Ni}_3(\text{L}^{25})_6(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot 2\text{EtOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**81.1**) [70] имеет схожее с комплексами **54.1** и **55.1** строение (схема 17.1). В структуре **81.1** терминальные атомы Ni связаны с центральными шестью мостиковыми молекулами L^{25} (Ni–N 2.047(1)–2.142(1) Å) и каждый из них достраивает свое координационное окружение тремя атомами O двух молекул воды и одной молекулы этанола (схема 22.1).

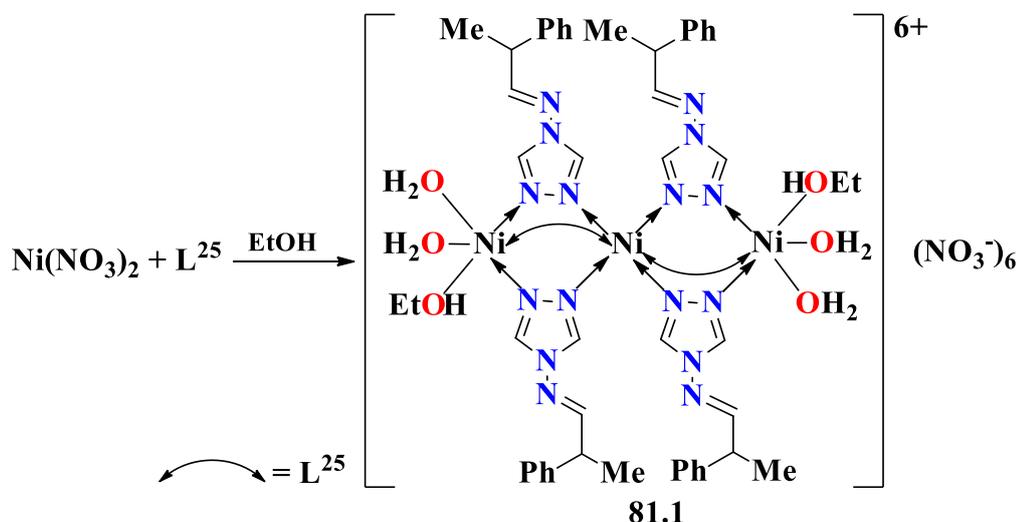


Схема 22.1. Синтез и строение комплекса 81.1.

1.3. Комплексы 4f-металлов азометиновыми производными 4-амино-1,2,4-триазола

Повышенный интерес к соединениям 4f-элементов обусловлен, в первую очередь, их необычными люминесцентными и/или магнитными свойствами, которые обуславливают возможности практического применения этих соединений в различных фотонных и электронных устройствах. Поскольку у неорганических соединений лантанидов наблюдается низкий коэффициент экстинкции, нельзя получить эффективную люминесценцию при прямом возбуждении ионов металлов. Одним из решений этой проблемы является использование координационных соединений лантанидов с основаниями Шиффа, содержащими органические фрагменты с сопряженной π -системой, например, гетероциклы. С этой точки зрения наличие координированных к иону лантанида(III) триазольных колец может обеспечивать эффективное поглощение энергии, что необходимо для усиления люминесценции иона металла за счет непрямого возбуждения через органический фрагмент молекулы («эффект антенны») [71, 72].

Также благодаря большому спину и высокой магнитной анизотропии некоторых ионов лантанидов (Tb^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+}), их координационные соединения с полидентатными органическими лигандами могут обладать свойствами мономолекулярных или моноионных магнитов (single-molecule magnets, SMMs, или single-ion magnets, SIMs) [73]. Кроме того, известны случаи, когда мономолекулярные магниты проявляют интенсивную люминесценцию и ферроэлектрические свойства [74], что открывает путь к новому типу полифункциональных материалов, перспективных для создания квантовых компьютеров, устройств памяти и мультиферроиков.

Авторами работы [75] было получено соединение $(HL^4)_2[Ce^{III}(NO_3)_5(H_2O)_2]$ (**82.1**), состоящее из анионного фрагмента $[Ce^{III}(NO_3)_5(H_2O)_2]^{2-}$ и катиона протонированного лиганда $[HL^4]^+$. В анионе атом Ce координирует по две молекулы воды (Ce–O 2.494(2) Å) и пять нитрат-анионов (Ce–O 2.559(2)–2.634(2) Å) (К.Ч. = 12) (схема 23.1). В кристалле каждый анион $[Ce^{III}(NO_3)_5(H_2O)_2]^{2-}$ связан с катионами $[HL^4]^+$ за счет водородных связей O–H \cdots N и N–H \cdots O с образованием супрамолекулярной полимерной структуры.

Известен комплекс лантана $[La(NO_3)_3(H_2O)_2(EtOH)_2]\cdot 2L^{26}$ (**83.1**) схожего с **82.1** строения, в котором атом металла (К.Ч.=10) координирует три нитрат-аниона (La–O 2.570(6)–2.761(7) Å), две молекулы воды (La–O 2.480(6), 2.536(5) Å) и две молекулы

этанола (La–O 2.558(6), 2.614(6)Å), формируя нейтральную моноядерную молекулу, а связывание лиганда 4-(4-диметиламинфенил)метиленамино-1,2,4-триазола (L^{26}) в структуре осуществляется только за счет водородных связей (схема 24.1) [76].

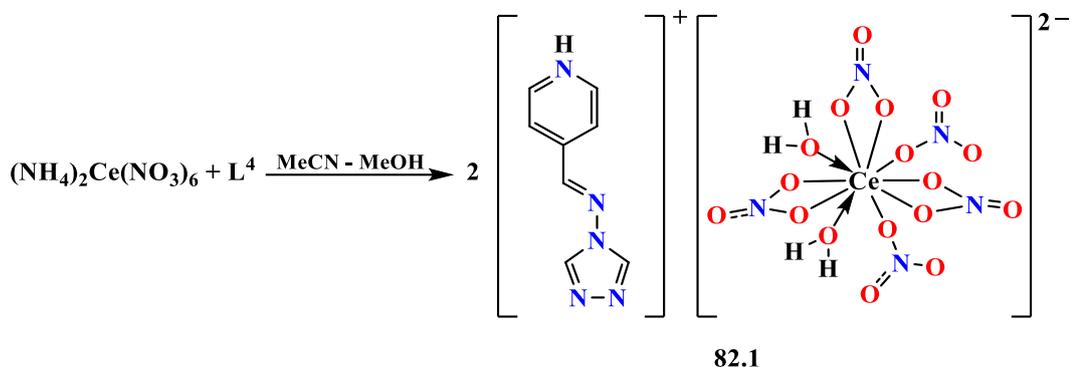


Схема 23.1. Синтез и строение комплекса 82.1.

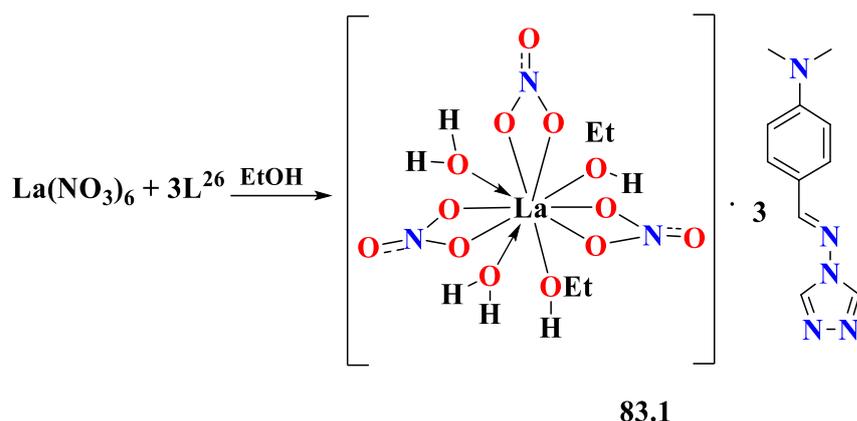


Схема 24.1. Синтез и строение комплекса 83.1.

Образование таких структур, независимо от строения лиганда, можно объяснить с позиции принципа жёстких и мягких кислот и оснований, в соответствии с которой оксофильные ионы лантанидов предпочитают координировать нитрат-анионы и молекулы воды, чем N-донорные лиганды. Однако исключением являются изоструктурные моноядерные соединения $[Ln(NO_3)_3(H_2O)_3L^{27}] \cdot L^{27}$ (**84.1_{Nd}**: Ln = Nd, **84.1_{Sm}**: Ln = Sm), полученные взаимодействием нитрата лантанида(III) с 4-(фуран-2-ил)пропенилиденамино-1,2,4-триазолом (L^{27}) в соотношении 1:2 в этаноле при комнатной температуре [77]. Структура **84.1_{Ln}** представляет собой моноядерный комплекс, в котором к атому металла хелатно координированы три нитрат-аниона, а также три монодентатные молекулы воды. Одна из молекул лиганда координирована к

металлоцентру за счет одного атома N триазольного кольца, а вторая – входит в структуру в качестве сольватной и удерживается за счет водородной связи с молекулой воды. Координационное окружение лантанида имеет геометрию искаженной двухшапочной квадратной антипризмы (К.Ч. = 10) (схема 25.1).

Основные длины связей в структурах **82.1-84.1** приведены в таблице 11.1.

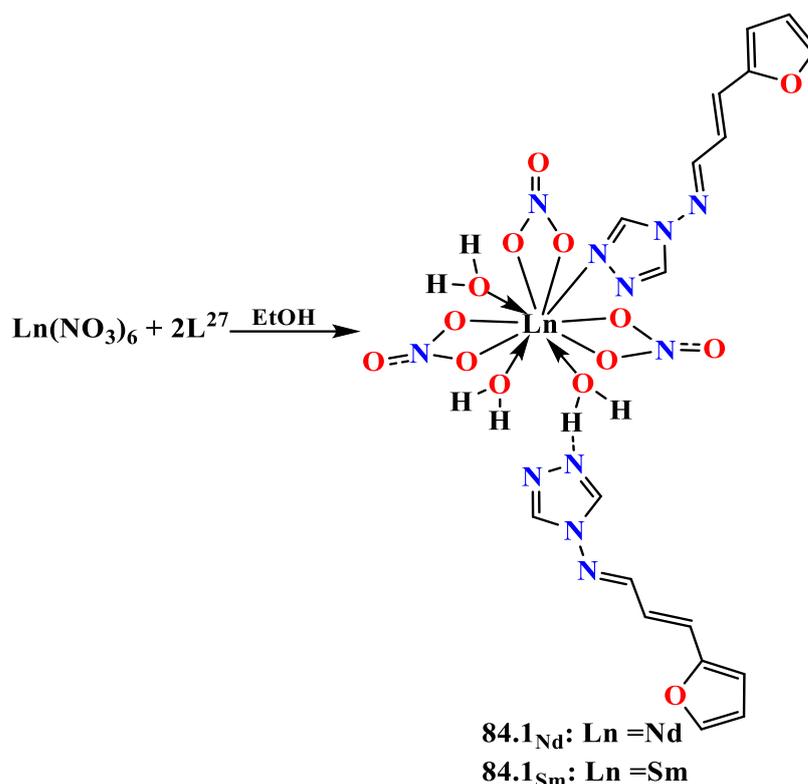


Схема 25.1. Синтез и строение комплексов **84.1_{Ln}**.

Таблица 11.1 – Основные длины связей d (Å) в структурах **82.1-84.1**.

Комплекс	d		
	Ln–O(NO ₃)	Ln–O(H ₂ O)	Ln–N(trz)
82.1 (Ln = Ce ^{III})	2.606(2)-2.634(2)	2.494(2)	–
83.1 (Ln = La ^{III})	2.569(6)-2.761(7)	2.480(5), 2.536(5)	–
84.1_{Nd} (Ln = Nd ^{III})	2.528(2)-2.642(3)	2.432(2)-2.551(2)	2.632(2)

1.4. Гетерометаллические комплексы азометиновыми производными 4-амино-1,2,4-триазола

Гетерометаллические соединения с азометиновыми лигандами на основе 4-амино-1,2,4-триазола представлены в литературе серией координационных полимеров железа(II), в структуру которых входят фрагменты $[M(CN)_4]^{2-}$ ($M = Pt^{II}, Pd^{II}$) или $[M(CN)_2]^-$ ($M = Au^I$). В данных комплексах ион Fe^{2+} находится в октаэдрическом или псевдооктаэдрическом координационном окружении, может существовать в низкоспиновом ($LS, S = 0$) или высокоспиновом ($HS, S = 2$) состояниях и совершать спиновый переход между ними под действием внешних факторов, таких как температура, излучение и давление (эффект спин-кроссовера). Данное уникальное свойство позволяет использовать подобные соединения в качестве молекулярных переключателей и элементов электронных устройств хранения информации [78, 79]. Особенно перспективны для практического применения координационные соединения с триазольными производными, в которых спин-кроссовер сопровождается термохромизмом [80, 81].

Известен комплекс $\{[Fe_3Pt_3(CN)_{12}(HL^5)_6] \cdot 8H_2O\}_n$ (**85.1**) [82], имеющий 2D-полимерную структуру. Единичный фрагмент структуры **85.1** состоит из трех атомов Fe, каждый из которых координирует по две молекулы HL^5 за счет атома N триазольного кольца ($Fe-N$ 2.189(6)–2.194(6) Å) и связан с соседними атомами металла благодаря мостиковым цианогруппам фрагментов $\{Pt(CN)_4\}$, а OH-группа и азометиновый атом N лиганда HL^5 в координации не участвуют. Авторами работы [83] было исследовано взаимодействие перхлората железа(II) с L^{20} и дицианоауратом калия и показано формирование 1D-полимеров $\{[Fe_3(L^{20})_8(Au(CN)_2)_4] \cdot 2(Au(CN)_2)\}_n$ (**86.1**) и **86.1**·Solv (Solv = $2H_2O \cdot 2MeOH; 4H_2O$). Структура **86.1** состоит из трехъядерных фрагментов, в которых атомы Fe связаны между собой шестью мостиковыми молекулами L^{20} . Терминальные атомы Fe дополнительно координируют по одной молекуле L^{20} и по два дицианоаурат-аниона. Полимерная структура формируется за счет взаимодействия атомов Au с цианат-анионами соседнего фрагмента.

Известны координационные полимеры $Fe^{II}-Pd^{II}$ с L^{17} и с его замещенным аналогом 4-(3-метил-тиофен-2-ил)метилиденамино-1,2,4-триазолом (L^{28}) – $\{[Fe_2Pd_2(CN)_8(L^{17})_4] \cdot 2H_2O \cdot 2EtOH\}_n$ (**87.1**) и $[FePd(CN)_4(L^{28})_2]_n \cdot 2H_2O$ (**88.1**) [84, 85]. В этих соединениях молекулы L^{17} и L^{28} монодентатно координированы к атомам Fe за счет

одного из атомов N триазольного фрагмента (Fe–N 1.978(6)–2.231(6) Å), а атомы S тиофеновых фрагментов в координации участия не принимают. Также получен ряд соединений Fe^{II}-Pd^{II} с L²⁰ с общей формулой {[Fe₂Pd₂(CN)₈(L²⁰)₄]}_n (89.1·Solv, где Solv = 2H₂O, 4H₂O, 6H₂O, 2EtOH·2H₂O) [86, 87], в которых L²⁰ координирован к атому Fe за счет одного атома N триазольного фрагмента (Fe–N 2.189(4)–2.196(4) Å).

Проведённый нами анализ литературных данных показывает, что азометиновые производные 4-амино-4*H*-1,2,4-триазола, содержащие ароматические фрагменты с донорными группами или атомами, являются перспективными лигандами для синтеза полиядерных соединений и координационных полимеров с интересными физико-химическими свойствами или биологической активностью. Азометины, содержащие 1,2,4-триазольный фрагмент, являются удобными лигандами для получения комплексов Fe^{II}, для которых наблюдается эффект спин-кроссовера, и соединений Cu^{II}, где реализуются спин-спиновые обменные взаимодействия между парамагнитными центрами, связанными триазольными мостиками. При этом, независимо от строения лиганда, реакции тио- или селеноцианатов Fe^{II} и Co^{II} с основаниями Шиффа – производными 4-амино-1,2,4-триазола приводят к образованию биядерных комплексов, в которых реализуется мостиковая координация органического лиганда, тогда как в случае использования других солей, например, нитратов или перхлоратов, формируются трехъядерные комплексы.

Широким структурным разнообразием характеризуются комплексы металлов с 4-(пиридинил)метиленамино-1,2,4-триазолами, однако данные о строении и свойствах этих соединений представлены в научной литературе небольшим количеством работ, посвященных изучению гомометаллических комплексов Fe^{II}, Zn^{II}, Cd^{II} и Ag^I. Отдельно следует подчеркнуть недостаток сведений о координационных соединениях 4f-элементов, в которых молекулы или анионы азометиновых производных 4-амино-1,2,4-триазола были бы координированы к иону металла, а также отсутствие примеров гетерометаллических d-4f комплексов с данным классом лигандов, что обуславливает актуальность их дальнейшего изучения.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Используемые реагенты и растворители

Все операции, связанные с синтезом новых комплексов, были выполнены на воздухе с использованием дистиллированной воды и коммерчески доступных растворителей: этанол (95%, «Ферейн»), ацетонитрил («х.ч.», «Химмед»), метанол («х.ч.», «Химмед»), диметилсульфоксид («х.ч.», «Химмед»).

Лиганды L^1 , L^2 , HL^{14} и L^5 были синтезированы по известным методикам [30, 31, 88–90], для лиганда HL^{29} методика была модифицирована. В реакциях конденсации использовались 4-амино-1,2,4-триазол (99%, «Sigma-Aldrich»), пиридин-2-карбальдегид (99%, «Acros Organics»), пиридин-3-карбальдегид (98%, «Sigma-Aldrich»), пиррол-2-карбальдегид (>97%, «Fluka»), 2-гидроксibenзальдегид (99%, «Acros Organics»), 8-гидроксихиолин-2-карбоксальдегид (98%, «Acros Organics») и HCl ($\geq 99\%$, «Sigma-Tec»).

Для синтеза новых координационных соединений в качестве исходных были использованы комплексы $[Cu_2Tb_2(OH)_2(piv)_8(H_2O)_4] \cdot 4EtOH$, $[Cu_2(piv)_4(Hpiv)_2]$, $[Zn(piv)_2]_n$, $Ln(OAc)(hfac)_2(H_2O)_2$ ($Ln = Eu, Gd, Tb, Dy$), $[Ln(acac)_3(H_2O)_2] \cdot 1.5MeOH$ ($Ln = Eu, Gd, Tb, Dy$), полученные по известным методикам [91–95] и следующие коммерчески доступные реактивы: $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ($\geq 98\%$, «Carl Roth»), $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (>98%, «Реахим»), $ZnCl_2 \cdot 6H_2O$ («ч.»), $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ ($\geq 99\%$, «Carl Roth»), $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (98%, «Sigma-Aldrich»), $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ («ч.»), «Химмед»), $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (>99%, «Acros Organics»), $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ («х.ч.»), «Химмед»), $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (>99%, «Chempur»), $Cu(tfac)_2 \cdot H_2O$ (>99%, «Chempur»), $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99.95%, «Ланхит»), $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99.999%, «Sigma-Aldrich»), $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99.99%, «Ланхит»), $Dy(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (99.9%, «Ланхит»), $Eu(OAc)_3 \cdot xH_2O$ (99.99%, «Ланхит»), $Gd(OAc)_3 \cdot 6H_2O$ (99.99%, «Ланхит»), $Tb(OAc)_3 \cdot 4H_2O$ (99.99%, «Ланхит»), $Dy(OAc)_3 \cdot 4H_2O$ (99.99%, «Ланхит»), $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ (99.99%, «Ланхит»), $GdCl_3 \cdot 6H_2O$ («х.ч.»), «Крейн»), $TbCl_3 \cdot xH_2O$ (99.99%, «Ланхит»), $DyCl_3 \cdot xH_2O$ (99.9%, «Ланхит»), $Hpiv$ ($\geq 98\%$, «Merck»), NaOH («х.ч.»), «Химмед»), NH_4OH (водный раствор $\geq 25\%$, «х.ч.»), ацетилацетон («ч.»), «Химмед»), гексафторацетилацетон (99%, «Acros Organics»), Et_3N (>99%, «Merck»).

2.2. Методы исследования

РСА монокристаллов новых соединений выполнен на дифрактометре Bruker Apex II или Bruker Apex II DUO оборудованных CCD-детектором (MoK_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$,

графитовый монохроматор) [96]. Для всех соединений введена полуэмпирическая поправка на поглощение по программе SADABS [97]. Структуры расшифрованы прямыми методами и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода ОН групп локализованы из разностных Фурье-синтезов или генерированы геометрически. Остальные атомы водорода генерированы геометрически. Все атомы водорода уточнены в изотропном приближении в модели «наездника». Расчеты проведены по комплексу программ SHELX [98] с использованием OLEX2 [99]. Геометрия координационных полиэдров атомов металлов была определена с использованием программы SHAPE 2.1 [100, 101].

ИК-спектры соединений регистрировали методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в интервале частот 4000–400 см⁻¹ на ИК-спектрофотометре с Фурье-преобразованием Spectrum 65 (PerkinElmer), оборудованном приставкой Quest ATR Accessory (Specac).

Элементный анализ выполняли на CHNS-анализаторе EuroEA 3000 (EuroVector).

Рентгенофазовый анализ образцов соединений выполняли на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α, Ni-фильтр, LYNXEYE детектор, геометрия на отражение). Теоретическую обработку полученных дифрактограмм проводили с помощью программы TOPAS 4.2.

Антибактериальную и противогрибковую активность комплексов исследовали на стандартных референтных штаммах *Enterococcus faecalis* (CCM 4224), *Staphylococcus aureus* (CCM 4223), *Escherichia coli* (CCM 3954), *Pseudomonas aeruginosa* (CCM 3955) и *Candida albicans* (CCM 8161) из Чешской коллекции микроорганизмов (CCM) факультета естественных наук Масарикова университета в Брно. Другие штаммы *Candida tropicalis*, *Candida krusei* и *Candida parapsilosis* были получены из коллекции культур кафедры микробиологии факультета медицины и стоматологии Университета Палацкого в Оломоуце. Биологическую активность оценивали путем определения МИК (минимальной ингибирующей концентрации) с использованием стандартного метода разбавления (EUCAST). Соединения разводили в среде МН (Mueller-Hinton, BioRad, Франция) для получения диапазона концентраций от 50 мг/мл до 0.4 мг/мл. Чашки инокулировали стандартным количеством тестируемого микроба – начальная плотность инокулята составляла 5·10⁵ КОЕ/мл. МИК определяли через 18±2 ч инкубации при 35±1 °С. Та же процедура с небольшими изменениями использовалась для определения

МИК дрожжевых грибов: тестируемые вещества разводили в бульоне Сабура с 2% глюкозы, МИК определяли через 48 ч инкубации при 35 ± 1 °С. Все протестированные микроорганизмы были идентифицированы с помощью системы MALDI-TOF Biotyper (Bruker Daltonics, Германия) и хранились в криопробирках (ITEST plus, Чешская Республика) при температуре -80 °С.

Антибактериальную активность отдельных комплексов изучали на плотных питательных средах («Питательный агар для культивирования микроорганизмов сухой (ГРМ-агар)», ТУ 9398-020-78095326-2006) диско-диффузионным методом. Использовали диски диаметром 6 мм из фильтровального картона (НД-ПМП-1 ГОСТ 6722-75, производства ФБУН НИИ эпидемиологии и микробиологии имени Пастера, г. Санкт-Петербург). На диск наносили 15 мкл суспензии исследуемого соединения в ДМСО концентрацией 1000 мкг/мл, что составляет 15 мкг препарата на каждый диск. Диски размещали на газоне бактериальной культуры, засеянной на питательный агар в чашках Петри смывом суточной бактериальной культуры густотой 5 единиц по оптическому бактериальному стандарту мутности. Для исследований использовали стандартные штаммы *Escherichia coli* (WKM B-820) и *Staphylococcus aureus* (WKM B-128). Подготовленные чашки Петри помещали в термостат при 37 °С на 24 ч. Активность соединений оценивали по величине зоны задержки роста бактериальной культуры вокруг диска (мм). Препаратами сравнения были фуразолидон (нитрофуран) и ципрофлоксацин.

Спектры ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР регистрировали в ДМСО- d_6 на спектрометре Bruker AVANCE 300 с рабочими частотами 300.22 MHz и 151 MHz соответственно. Значения химических сдвигов (δ , м.д.) в спектрах определяли относительно остаточного сигнала растворителя (^1H 2.50 м.д., ^{13}C 39.52 м.д. для ДМСО- d_6). Спектры регистрировали с использованием следующих параметров: диапазон спектра – 25 м.д., время регистрации – 2.18 с, длительность релаксационной задержки – 3 с, количество накоплений – 8.

Измерения магнитной восприимчивости соединений проведены на автоматизированном комплексе для измерения физических свойств с опцией измерения АС и ДС-намагниченности «PPMS-9» фирмы «Quantum Design».

Спектры люминесценции были зарегистрированы на спектрофлуориметре Fluorolog FL3-22 (Horiba-Jobin-Yvon), оснащенный ксеноновой лампой мощностью 450 Вт и стандартным фотоумножителем PMT R-928. Для измерения кинетических

зависимостей затухания люминесценции использовалась ксеноновая лампа-вспышка. Все спектры были скорректированы с учётом аппаратной функции прибора.

2.3. Синтез соединений

2.3.1. Синтез азометинов на основе 4-амино-1,2,4-триазола

4-(Пиридин-2-ил)метиленамино-1,2,4-триазол моногидрат ($L^1 \cdot H_2O$)

К бесцветному раствору 4-амино-1,2,4-триазола (1.260 г, 15 ммоль) в 15 мл EtOH добавляли пиридин-2-карбальдегид (1.610 г, 15 ммоль) и две капли HCl. Полученный раствор желтого цвета кипятили в сосуде Шленка с обратным холодильником на водяной бане в течение 3 ч. Образовавшийся при охлаждении раствора до комнатной температуры ($t = 22\text{ }^\circ\text{C}$) бежевый кристаллический осадок отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали холодным EtOH ($t = 5\text{ }^\circ\text{C}$) и сушили на воздухе при $22\text{ }^\circ\text{C}$. Бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, были получены путем медленного концентрирования маточного раствора при $22\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3-5 сут.

Выход $L^1 \cdot H_2O$ – 2.783 г (97% в расчете на исходное количество 4-амино-1,2,4-триазола).

Найдено (%): C, 55.61; H, 4.14; N, 40.33.

Для $C_8H_7N_5$ (без учета сольватной молекулы воды)

вычислено (%): C, 55.48; H, 4.07; N, 40.44.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3096 ср, 2958 сл, 1703 ш. сл., 1617 сл, 1586 ср, 1567 сл, 1521 сл, 1501 ср, 1473 ср, 1464 ср, 1438 ср, 1393 сл, 1345 сл, 1330 сл, 1416 сл, 1286 ср, 1222 сл, 1171 с, 1093 сл, 1056 с, 995 ср, 983 ср, 965 ср, 938 ср, 906 сл, 887 сл, 863 ср, 779 с, 761 ср, 742 ср, 670 сл, 620 оч. с, 610 с, 521 ср, 503 с, 447 сл, 431 ср, 422 сл.

Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м. д.): 9.28 (с, 2H, *trz*), 9.09 (с, 1H, *azm*), 8.75 (м, 1H, *meta-пу*), 8.06 (дт, 1H, *ortho-пу*, $^3J_{\text{H-H}} = 7.91$ Гц, $^4J_{\text{H-H}} = 1.11$ Гц), 7.99 (тд, 1H, *ortho-пу*, $^3J_{\text{H-H}} = 7.68$ Гц, $^4J_{\text{H-H}} = 1.69$ Гц), 7.58 (ддд, 1H, *para-пу*, $^3J_{\text{H-H}} = 7.56$ Гц, $^3J_{\text{H-H}} = 4.86$ Гц, $^4J_{\text{H-H}} = 1.26$ Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , δ , м. д.): 122.18, 126.69, 137.88, 139.70, 150.56, 151.58, 157.63.

4-(Пиридин-3-ил)метиленамино-1,2,4-триазол (L^2)

К бесцветному раствору 4-амино-1,2,4-триазола (1.260 г, 15 ммоль) в 15 мл EtOH добавляли пиридин-3-карбальдегид (1.610 г, 15 ммоль) и две капли HCl. Полученный

раствор желтого цвета кипятили в сосуде Шленка с обратным холодильником на водяной бане в течение 5 ч. Образовавшийся при охлаждении раствора до комнатной температуры ($t = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$) белый кристаллический осадок отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали холодным EtOH ($t = 5\text{ }^{\circ}\text{C}$) и сушили на воздухе при $22\text{ }^{\circ}\text{C}$. Бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, были получены путем медленного концентрирования маточного раствора при $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 3-5 сут.

Выход L^2 – 2.463 г (95% в расчете на исходное количество 4-амино-1,2,4-триазола).

Найдено (%): С, 55.63; Н, 4.17; N, 40.29.

Для $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_5$

вычислено (%): С, 55.48; Н, 4.07; N, 40.44.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3101 ср, 3025 сл, 2969 сл, 1615 сл, 1591 сл, 1574 сл, 1499 ср, 1486 ср, 1465 ср, 1424 ср, 1393 ср, 1329 сл, 1301 ср, 1250 сл, 1223 ср, 1168 с, 1125 ср, 1098 сл, 1047 оч. с, 1029 ср, 984 ср, 960 ср, 936 ср, 882 сл, 867 ср, 838 сл, 822 ср, 808 ср, 763 ср, 705 с, 634 ср, 617 оч. с, 512 сл, 500 с, 446 сл, 433 сл, 413 сл.

Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6 , δ , м. д.): 9.19 (с, 2H, *trz*), 9.18 (с, 1H, *azm*), 8.97 (м, 1H, *ortho-py*), 8.76 (дд, 1H, *para-py*, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 4.90$ Гц, $^4\text{J}_{\text{H-H}} = 1.71$ Гц), 8.24 (дт, 1H, *ortho-py*, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.97$ Гц, $^4\text{J}_{\text{H-H}} = 1.99$ Hz), 7.60 (м, 1H, *meta-py*).

Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6 , δ , м. д.): 124.83, 128.69, 135.20, 139.46, 150.32, 153.21, 156.43.

4-(Пиррол-2-ил)метиленамино-1,2,4-триазол (HL¹⁴)

К бесцветному раствору 4-амино-1,2,4-триазола (1.260 г, 15 ммоль) в 10 мл EtOH приливали коричневый раствор пиррол-2-карбальдегида (1.425 г, 15 ммоль) в 10 мл EtOH и добавляли 3 капли HCl . Полученный раствор светло-коричневого цвета кипятили в сосуде Шленка с обратным холодильником на водяной бане в течение 5 ч. Образовавшиеся при охлаждении раствора до комнатной температуры ($t = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$) бледно-розовые кристаллы отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали холодным EtOH ($t = 5\text{ }^{\circ}\text{C}$) и сушили на воздухе при $22\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Выход HL^{14} – 1.672 г (69% в расчете на исходное количество 4-амино-1,2,4-триазола).

Найдено (%): С, 52.41; Н, 4.28; N, 43.17.

Для $C_7H_7N_5$

вычислено (%): C, 52.17; H, 4.38; N, 43.45.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3446 ш. сл, 3125 ср, 3068 ср, 3031 ср, 2958 ср, 2855 ср, 2758 сл, 2680 сл, 2577 сл, 2463 сл, 2279 сл, 2185 сл, 1827 оч. сл, 1705 сл, 1603 с, 1503 ср, 1417 ср, 1359 ср, 1309 ср, 1248 сл, 1164 ср, 1139 ср, 1098 сл, 1058 ср, 1038 ср, 982 ср, 948 ср, 885 ср, 835 с, 753 оч. с, 669 ср, 605 оч. с, 492 ср, 412 ср.

Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6 , δ , м. д.): 11.99 (с, 1H, *N-H*), 9.01 (с, 2H, *trz*), 8.77 (с, 1H, *azm*), 7.14 (тд, $^3J_{H-H} = 2.8$ Гц, $^4J_{H-H} = 1.4$ Гц, 1H, *pur*), 6.76 (ддд, $^3J_{H-H} = 3.8$ Гц, $^4J_{H-H} = 2.4$, 1.5 Гц, 1H, *pur*), 6.27 (дт, $^3J_{H-H} = 3.6$, 2.3 Гц, 1H, *pur*).

Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , δ , м. д.): 150.25, 139.28, 125.97, 125.62, 118.85, 110.80.

4-(2-Гидроксифенил)метиленамино-1,2,4-триазол (HL⁵)

К бесцветному раствору 4-амино-1,2,4-триазола (1.260 г, 15 ммоль) в 20 мл EtOH добавляли 2-гидроксибензальдегид (1.560 мл, 15 ммоль) и две капли HCl. Полученный раствор бледно-желтого цвета кипятили в сосуде Шленка с обратным холодильником на водяной бане в течение 1 ч. Образовавшийся в ходе реакции белый кристаллический осадок отделяли от маточного раствора фильтрованием. Вторая часть продукта реакции была получена в результате медленного концентрирования маточного раствора при комнатной температуре ($t = 22$ °C). Образовавшийся продукт отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали холодным EtOH ($t = 5$ °C) и сушили на воздухе при 22 °C.

Выход HL⁵ – 2.520 г (89% в расчете на исходное количество 4-амино-1,2,4-триазола).

Найдено (%): C, 57.59; H, 4.11; N, 29.97.

Для $C_9H_8N_4O$

вычислено (%): C, 57.44; H, 4.29; N, 29.77.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3263 сл, 3203 ш. сл., 3135 сл, 3116 ср, 3022 сл, 2813 сл, 2707 ср, 2555 ср, 2508 ср, 1709 сл, 1602 с, 1516 с, 1470 ср, 1453 с, 1414 ср, 1372 ср, 1343 ср, 1319 ср, 1299 с, 1258 с, 1222 ср, 1192 с, 1174 ср, 1162 с, 1154 с, 1105 ср, 1065 ср, 1067 с, 1033 ср, 990 ср, 973 ср, 949 ср, 883 ср, 854 с, 834 ср, 817 ср, 759 оч.с, 729 ср, 671 сл, 619 оч. с, 598 с, 557 ср, 543 ср, 515 ср, 481 ср, 460 с, 428 сл, 421 сл, 408 сл.

Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6 , δ , м. д.): 10.47 (с, 1H, *O-H*), 9.17 (с, 2H, *trz*), 9.15 (с, 1H,

azm), 7.79 (дд, $^3J_{H-H} = 7.87$ Гц, $^4J_{H-H} = 1.73$ Гц, 1H, *m-Sal*), 7.42 (тд, $^3J_{H-H} = 7.74$ Гц, $^4J_{H-H} = 1.78$ Гц, 1H, *p-Sal*), 7.00 (дд, $^3J_{H-H} = 8.36$ Гц, $^4J_{H-H} = 1.08$ Гц, 1H, *m-Sal*), 6.95 (тд, $^3J_{H-H} = 7.38$ Гц, $^4J_{H-H} = 1.07$ Гц, 1H, *o-Sal*).

Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , δ , м. д.): 158.59, 155.26, 139.46, 134.39, 128.10, 120.13, 118.67, 117.17.

4-(8-Гидроксихинолин-2-ил)метилиденамино-1,2,4-триазол (НЛ²⁹)

Ярко-желтый раствор 8-гидроксихинолин-2-карбоксальдегида (2.6 г, 15 ммоль) в 20 мл EtOH приливали к бесцветному раствору 4-амино-1,2,4-триазола (1.260 г, 15 ммоль) в 20 мл EtOH и добавляли две капли HCl. Полученный раствор желтого цвета кипятили в сосуде Шленка с обратным холодильником на водяной бане в течение 6 ч. Образовавшийся в ходе реакции объемный осадок ярко-желтого цвета отделяли от маточного раствора фильтрованием. Вторая часть продукта реакции была получена в результате медленного концентрирования маточного раствора при комнатной температуре ($t = 22$ °С). Полученный кристаллический продукт отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали холодным EtOH ($t = 5$ °С) и сушили на воздухе при 22 °С.

Выход НЛ²⁹ – 2.510 г (70% в расчете на исходное количество 4-амино-1,2,4-триазола).

Найдено (%): С, 60.49; Н, 3.78; N, 29.43.

Для $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_5\text{O}$

вычислено (%): С, 60.25; Н, 3.79; N, 29.27.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3122 ср, 3086 ср, 3047 ср, 2964 ср, 2915 ср, 2851 ср, 2797 ср, 2751 ср, 2727 ср, 2689 ср, 2647 ср, 2570 ср, 1924 сл, 1703 сл, 1621 ср, 1607 ср, 1561 ср, 1520 ср, 1501 с, 1468 ср, 1431 с, 1409 ср, 1368 с, 1325 с, 1295 ср, 1286 ср, 1275 ср, 1251 ср, 1220 ср, 1207 сл, 1177 с, 1082 с, 1055 с, 986 сл, 965 ср, 944 ср, 923 сл, 870 ср, 847 с, 834 оч.с, 805 ср, 752 с, 725 с, 704 ср, 697 ср, 671 сл, 618 с, 582 ср, 550 ср, 526 ср, 499 ср, 472 ср, 426 сл, 415 сл, 405 сл.

Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м. д.): 10.23 (с, 1H, OH), 9.34 (с, 2H, *trz*), 9.23 (с, 1H, *azm*), 8.47 (д, $^3J_{H-H} = 8.37$ Гц, 1H, HQ), 8.15 (д, $^3J_{H-H} = 8.57$ Гц, 1H, HQ), 7.55 (т, $^3J_{H-H} = 7.73$ Гц, 1H, HQ), 7.48 (дд, $^3J_{H-H} = 8.32$ Гц, $^4J_{H-H} = 1.17$ Гц, 1H, HQ), 7.20 (дд, $^3J_{H-H} = 7.69$ Гц, $^4J_{H-H} = 1.20$ Гц, 1H, HQ).

2.3.2. Синтез новых координационных соединений



Навеску $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.100 г, 0.41 ммоль) растворяли в 5 мл дистиллированной воды, добавляли навеску L^1 (0.071 г, 0.41 ммоль) и перемешивали в течение 20 мин при 22 °С. Полученный раствор синего цвета помещали в стеклянную виалу объемом 10 мл, которую устанавливали в герметичную емкость, содержащую 15 мл MeOH . В течение 7 сут были получены синие кристаллы, пригодные для РСА, и поликристаллический продукт неустановленного состава.

Получить комплекс **1.2** в чистом виде и определить его выход не удалось.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3309 сл, 3213 сл, 3164 сл, 3110 сл, 1754 оч. сл, 1631 сл, 1610 сл, 1574 оч. сл, 1556 оч. сл, 1520 оч. сл, 1476 ср, 1400 с, 1328 с, 1297 оч. с, 1280 оч. с, 1230 ср, 1184 сл, 1162 сл, 1119 сл, 1080 с, 1054 с, 1029 с, 1011 с, 952 ср, 911 сл, 891 сл, 860 сл, 827 сл, 819 сл, 784 ср, 772 с, 744 сл, 715 с, 677 с, 656 ср, 622 с, 609 с, 523 с, 461 с, 422 с.



Навеску $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.300 г, 1.23 ммоль) растворяли в 10 мл дистиллированной воды, добавляли навеску L^1 (0.213 г, 1.23 ммоль) и перемешивали при 22 °С в течение 20 мин. К полученному раствору синего цвета приливали 10 мл EtOH и выдерживали в закрытом сосуде при 22 °С в течение 7 сут. Образовавшиеся синие поликристаллы отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным EtOH ($t = 5$ °С) и сушили на воздухе при 22 °С.

Выход соединения **2.2** – 0.365 г (71% в расчете на исходное количество $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

Монокристаллы, пригодные для РСА, получали медленной диффузией паров EtOH в водный раствор, полученный взаимодействием $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.100 г, 0.41 ммоль) и L^1 (0.071 г, 0.41 ммоль) в 6 мл H_2O .

Найдено (%): С, 22.60; Н, 3.31; N, 25.89.

Для $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{Cu}_6\text{N}_{36}\text{O}_{35}$

вычислено (%): С, 22.38; Н, 2.82; N, 26.10.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3305 сл, 3216 сл, 3168 сл, 3110 сл, 1751 оч. с, 1630 сл, 1610 сл, 1574 оч. с, 1556 оч. с, 1520 сл, 1476 ср, 1399 с, 1328 с, 1296 оч. с, 1279 оч. с, 1230 с, 1184

сл, 1161 сл, 1120 сл, 1079 с, 1054 с, 1029 с, 1010 с, 952 ср, 911 сл, 895 сл, 860 сл, 827 ср, 819 сл, 784 с, 771 с, 744 ср, 715 с, 677 с, 656 ср, 621 с, 609 с, 523 с, 460 с, 419 с.

[Cu₄Tb₄(OH)₆(piv)₁₀(L^{1*})₂]·3EtOH·H₂O (3.2)****

К голубому раствору [Cu₂Tb₂(OH)₂(piv)₈(H₂O)₄]**·4EtOH** (0.300 г, 0.19 ммоль) в 20 мл EtOH добавляли навеску L¹ (0.067 г, 0.39 ммоль) и перемешивали при 80 °С в течение 1 ч. Полученный раствор зеленого цвета концентрировали при нагревании до формирования лиловых кристаллов, пригодных для РСА. Кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным EtOH (*t* = 5 °С) и сушили на воздухе при 22 °С.

Выход соединения **3.2** – 0.029 г (11% в расчете на исходное количество [Cu₂Tb₂(OH)₂(piv)₈(H₂O)₄]**·4EtOH**).

Найдено (%): С, 36.17; Н, 5.06; N, 6.42.

Для C₇₈H₁₂₄Cu₄Tb₄N₁₂O₃₀ (без учета сольватных молекул)

вычислено (%): С, 36.04; Н, 4.81; N, 6.47.

ИК-спектр (*v*, см⁻¹): 3105 сл, 2959 ср, 2927 ср, 1552 оч. с, 1526 с, 1482 с, 1444 ср, 1415 оч. с, 1375 ср, 1360 с, 1331 сл, 1287 сл, 1225 с, 1155 сл, 1122 ср, 1104 ср, 1064 ср, 1050 ср, 1031 сл, 937 сл, 898 ср, 857 сл, 806 сл, 779 ср, 769 ср, 716 ср, 697 сл, 663 ср, 650 ср, 626 ср, 604 с, 568 ср, 547 ср, 507 ср, 469 сл, 453 ср, 436 сл, 424 ср, 415 ср.

[Cu(L¹)Cl₂]_n (4.2)

К желто-зеленому раствору CuCl₂·2H₂O (0.100 г, 0.59 ммоль) в 9 мл ДМСО добавляли навеску L¹ (0.102 г, 0.59 ммоль) и перемешивали при 75 °С в течение 15 мин. Полученный раствор ярко-салатового цвета помещали в стеклянную виалу объемом 15 мл, которую устанавливали в герметичную емкость, содержащую 15 мл EtOH. Образовавшиеся в течение 3 сут пригодные для РСА сине-зеленые кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным EtOH (*t* = 5 °С) и сушили на воздухе (*t* = 22 °С).

Выход соединения **4.2** – 0.143 г (79% в расчете на исходное количество CuCl₂·2H₂O).

Найдено (%): С, 30.86; Н, 2.31; N, 22.31.

Для C₈H₈Cl₂CuN₅

вычислено (%): С, 31.13; Н, 2.61; N, 22.69.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3483 ш. оч. сл, 3118 сл, 3066 ср, 3032 сл, 2987 сл, 2972 сл, 2955 сл, 2162 оч. сл, 2021 оч. сл, 1974 оч. сл, 1824 сл, 1661 сл, 1629 сл, 1594 ср, 1570 сл, 1520 ср, 1507 ср, 1489 ср, 1481 ср, 1454 сл, 1440 сл, 1403 сл, 1351 сл, 1339 сл, 1319 ср, 1298 ср, 1270 сл, 1237 ср, 1210 сл, 1179 ср, 1103 сл, 1053 с, 1030 ср, 986 ср, 977 ср, 965 ср, 955 ср, 919 ср, 911 ср, 832 ср, 777 с, 749 ср, 674 сл, 649 сл, 627 с, 617 оч. с, 535 сл, 513 ср, 471 сл, 441 сл, 422 сл, 411 сл.

[Zn(L¹)₂Cl₂]·H₂O (5.2).

К бесцветному раствору ZnCl₂·6H₂O (0.200 г, 0.82 ммоль) в 10 мл H₂O добавляли навеску L¹ (0.283 г, 1.64 ммоль) и перемешивали в течение 1 ч при 95 °С. Образовавшийся при охлаждении реакционного раствора до 22 °С белый кристаллический осадок отделяли фильтрованием. Бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, были получены путем медленного концентрирования маточного раствора при 22 °С в течение 5 сут. Осадок и кристаллы отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали холодным EtOH ($t = 5$ °С) и сушили на воздухе при 22 °С.

Выход соединения **5.2** – 0.190 г (46% в расчете на исходное количество ZnCl₂·6H₂O).

Найдено (%): С, 38.68; Н, 3.13; N, 27.99.

Для C₁₆H₁₇Cl₂N₁₀OZn

вычислено (%): С, 38.31; Н, 3.42; N, 27.92.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3571 сл, 3494 сл, 3121 сл, 2985 сл, 1696 сл, 1614 сл, 1581 сл, 1526 ср, 1466 ср, 1438 сл, 1395 сл, 1338 сл, 1313 сл, 1290 сл, 1220 сл, 1176 ср, 1091 ср, 1052 с, 1024 ср, 991 ср, 959 ср, 869 ср, 785 с, 745 сл, 676 сл, 621 оч. с, 505 ср.

[Zn₃(OAc)₆(L¹)₂] (6.2)

Навески Zn(OAc)₂·2H₂O (0.150 г, 0.68 ммоль) и L¹ (0.079 г, 0.46 ммоль) растворяли в 10 мл MeOH при 22 °С. К полученному прозрачному раствору желтого цвета приливали 10 мл MeCN и перемешивали в течение 20 мин. Раствор концентрировали в сосуде Шленка до объема 15 мл и выдерживали при комнатной температуре ($t = 22$ °С) в течение 3-4 сут. Образовавшиеся желтые кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали холодным MeCN ($t = 5$ °С) и сушили на воздухе при 22 °С.

Выход соединения **6.2** – 0.149 г (73% в расчете на исходное количество

Zn(OAc)₂·2H₂O).

Найдено (%): C, 37.43; H, 3.28; N, 15.26.

Для C₂₈H₃₂Zn₃N₁₀O₁₂

вычислено (%): C, 37.51; H, 3.60; N, 15.63.

ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3103 ср, 2984 сл, 1587 оч. с, 1500 ср, 1482 ср, 1472 ср, 1423 сл, 1386 сл, 1345 ср, 1327 оч. сл, 1291 ср, 1263 ср, 1239 сл, 1224 ср, 1177 сл, 1112 сл, 1048 с, 1023 ср, 992 ср, 981 ср, 938 ср, 930 ср, 900 ср, 878 ср, 789 с, 773 ср, 751 сл, 687 ср, 666 с, 647 ср, 614 оч. с, 529 ср, 518 ср, 503 ср, 416 ср.

{[Mn^{III}(atr)₃](NO₃)₃]_n (7.2)

К раствору Mn(NO₃)₂·6H₂O (0.150 г, 0.52 ммоль) в 10 мл EtOH приливали раствор L¹ (0.091 г, 0.52 ммоль) в 10 мл EtOH, перемешивали при 75 °С в течение 15 мин и охлаждали реакционную смесь до комнатной температуры (*t* = 22 °С). Образовавшиеся в течение 2-3 сут бледно-желтые кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного фильтрованием, промывали холодным EtOH (*t* = 5 °С) и сушили на воздухе при 22 °С.

Выход соединения **7.2** – 0.022 г. (25% в расчете на исходное количество L¹).

Найдено (%): C, 14.39; H, 2.18; N, 42.38.

Для C₆H₁₂MnN₁₅O₉

вычислено (%): C, 14.61; H, 2.45; N, 42.60.

ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3671 сл. ш, 3337 ш. оч. сл, 3073 ш. сл., 2983 ср, 2903 ср, 1626 сл, 1587 сл, 1531 ср, 1378 с, 1316 оч. с, 1225 ср, 1187 ср, 1068 с, 1012 ср, 903 ср, 826 сл, 778 ср, 625 с, 515 ср.

{[Cu₂(OAc)₄(L²)]·2MeCN}_n (8.2)

К раствору Cu(OAc)₂·H₂O (0.080 г, 0.40 ммоль) в 8 мл MeCN приливали раствор L² (0.069 г, 0.40 ммоль) в 10 мл MeCN и перемешивали в течение 20 мин. Полученный раствор зеленого цвета концентрировали в сосуде Шленка до объема 15 мл и выдерживали при комнатной температуре (*t* = 22 °) в течение 2 сут. Образовавшиеся зеленые кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали холодным MeCN (*t* = 5 °С) и сушили на воздухе при 22 °С.

Выход соединения **8.2** – 0.093 г. (75% в расчете на исходное количество Cu(OAc)₂·H₂O).

Найдено (%): C, 35.75; H, 3.67; N, 12.92.

Для $C_{16}H_{19}Cu_2N_5O_8$ (без учета сольватных молекул MeCN)

вычислено (%): C, 35.82; H, 3.57; N, 13.06.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3110 сл, 2938 сл, 2255 сл, 1713 сл, 1613 оч. с, 1506 ср, 1419 оч. с, 1352 ср, 10 ср, 1246 сл, 1195 сл, 1169 сл, 1178 сл, 1108 сл, 1052 ср, 1030 ср, 1003 сл, 954 сл, 893 сл, 820 сл, 764 сл, 680 с, 625 ср, 497 ср, 435 сл, 419 сл.

$\{[Cu_2(OAc)_4(L^2)] \cdot MeOH\}_n$ (9.2)

К раствору $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ (0.080 г, 0.4 ммоль) в 8 мл MeOH приливали раствор L^2 (0.069 г, 0.4 ммоль) в 10 мл MeOH и полученный раствор перемешивали в течение 20 мин. Полученный раствор бирюзового цвета концентрировали в сосуде Шленка до объема 10 мл и выдерживали при комнатной температуре ($t = 22$ °C) в течение 24 ч. Образовавшиеся зеленые кристаллы, пригодные для PCA, отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали холодным MeOH ($t = 5$ °C) и сушили на воздухе при 22 °C.

Выход соединения **9.2** – 0.051 г. (45% в расчете на исходное количество $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$).

Найдено (%): C, 35.61; H, 3.29; N, 12.78.

Для $C_{16}H_{19}Cu_2N_5O_8$ (без учета сольватных молекул)

вычислено (%): C, 35.82; H, 3.57; N, 13.06.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3110 сл, 2938 сл, 2255 сл, 1713 сл, 1613 оч. с, 1506 ср, 1419 оч. с, 1352 ср, 1310 ср, 1246 сл, 1195 сл, 1169 сл, 1178 сл, 1108 сл, 1052 ср, 1030 ср, 1003 сл, 954 сл, 893 сл, 820 сл, 764 сл, 680 с, 625 ср, 497 ср, 435 сл, 419 сл.

$\{[Cu_2(piv)_4(L^2)] \cdot MeCN\}_n$ (10.2)

К раствору $[Cu_2(piv)_4(Hpiv)_2]$ (0.040 г, 0.054 ммоль) в 8 мл MeCN приливали раствор L^2 (0.009 г, 0.054 ммоль) в 8 мл MeCN и перемешивали при 70 °C в течение 30 мин. Полученный раствор зеленого цвета охлаждали до 22 °C и оставляли для медленного концентрирования при 22 °C. Образовавшиеся в течение 7 сут ярко-зеленые кристаллы, пригодные для PCA, отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали холодным MeCN ($t = 5$ °C) и сушили на воздухе при 22 °C.

Выход соединения **10.2** – 0.051 г (63% в расчете на исходное количество $[Cu_2(piv)_4(Hpiv)_2]$).

Найдено (%): C, 48.17; H, 6.28; N, 11.19.

Для $C_{30}H_{47}Cu_2N_6O_8$

вычислено (%): C, 48.25; H, 6.34; N, 11.25.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3159 сл, 3128 сл, 3072 сл., 2958 ср, 2928 сл, 2905 сл, 2869 сл, 1609 оч.с, 1535 сл, 1514 ср, 1481 с, 1457 ср, 1438 сл, 1416 с, 1376 ср, 1361 ср, 1327 сл, 1307 сл, 1224 ср, 1162 ср, 1132 сл, 1053 ср, 1031 сл, 971 сл, 940 сл, 894 сл, 858 сл, 825 сл, 800 сл, 789 ср, 761 сл, 698 ср, 645 сл, 622 с, 505 сл, 444 сл, 416 сл, 405 ср.

$\{[Cu_6(OH)_2(piv)_{10}(L^2)_2(EtOH)_2] \cdot 4EtOH\}_n$ (11.2)

К раствору $[Cu_2(piv)_4(Hpiv)_2]$ (0.080 г, 0.109 ммоль) в 15 мл EtOH добавляли навеску L^2 (0.013 г, 0.073 ммоль) и отмеренный объем Et_3N (0.010 мл, 0.073 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при 70 °С в течение 30 мин. Полученный раствор темно-бирюзового цвета охлаждали до 22 °С и оставляли для медленного концентрирования при 22 °С. Образовавшиеся в течение 5 сут зеленые кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали холодным EtOH ($t = 5$ °С) и сушили на воздухе при 22 °С.

Выход соединения **11.2** – 0.039 г (44.5% в расчете на исходное количество $[Cu_2(piv)_4(Hpiv)_2]$).

Найдено (%): C, 45.67; H, 6.92; N, 6.78.

Для $C_{78}H_{138}Cu_6N_{10}O_{28}$

вычислено (%): C, 45.72; H, 6.98; N, 6.84.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3161 ср, 2959 ср, 2866 ср, 1797 ср, 1673 сл, 1618 с, 1554 с, 1480 оч. с, 1416 с, 1353 с, 1222 с, 1137 ср, 1052 с, 939 сл, 882 ср, 790 ср, 734 сл, 697 ср, 615 оч. с, 511 сл, 440 с, 410 ср.

$\{[Cu_6(OH)_2(piv)_{10}(L^2)_2(MeOH)_2] \cdot 4MeOH\}_n$ (12.2)

К раствору $[Cu_2(piv)_4(Hpiv)_2]$ (0.080 г, 0.109 ммоль) в 15 мл MeOH добавляли навеску L^2 (0.013 г, 0.073 ммоль) и отмеренный объем Et_3N (0.010 мл, 0.073 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при 70 °С в течение 30 мин. Полученный раствор темно-бирюзового цвета охлаждали до 22 °С и оставляли для медленного концентрирования при 22 °С. Образовавшиеся в течение 5 сут сине-зеленые кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали холодным EtOH ($t = 5$ °С) и сушили на воздухе при 22 °С.

Выход соединения **12.2** – 0.028 г (39% в расчете на исходное количество

[Cu₂(piv)₄(Hriv)₂]).

Найдено (%): С, 39.95; Н, 6.61; N, 7.08.

для C₇₂H₁₃₀Cu₆N₁₀O₂₈

вычислено (%): С, 44.01; Н, 6.67; N, 7.13.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3434 сл. ш, 2965 ср, 2873 сл, 1587 оч. С, 1482 с, 1415 с, 1364 с, 1223 с, 1124 сл, 1025 ср, 937 сл, 895 сл, 793 ср, 688 сл, 619 с, 511 сл, 441с.

[Cu(piv)₂(L²)]_n (13.2).

К раствору [Cu₂(piv)₄(Hriv)₂] (0.080 г, 0.109 ммоль) в 15 мл EtOH добавили навеску L² (0.056 г, 0.326 ммоль) и перемешивали при 70 °С в течение 30 мин. Полученный раствор бирюзового цвета охлаждали до 22 °С и оставляли для медленного концентрирования при 22 °С. Образовавшиеся в течение 5 сут синие кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали холодным EtOH ($t = 5$ °С) и сушили на воздухе при 22 °С.

Выход соединения **13.2** – 0.052 г (55% в расчете на исходное количество [Cu₂(piv)₄(Hriv)₂]).

Найдено (%): С, 49.18; Н, 5.68; N, 15.88.

Для C₁₈H₂₅CuN₅O₄

вычислено (%): С, 49.25; Н, 5.74; N, 15.95.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3168 сл, 3099 сл, 2952 с, 2866 сл, 1979 сл, 1592 ср, 1562 с, 1534 ср, 1478 с, 1444 ср, 1399 с, 1353 оч. с, 1311 ср, 1219 с, 1171 с, 1123 сл, 1098 сл, 1058 ср, 1026 ср, 986 сл, 957 сл, 889 ср, 802 ср, 688 ср, 656 сл, 618 с, 553 сл, 512 сл, 430 ср.

[Zn(OAc)₂(L²)]_n (14.2)

Раствор L² (0.079 г, 0.46 ммоль) в 10 мл MeCN приливали к раствору Zn(OAc)₂·2H₂O (0.100 г, 0.46 ммоль) в 10 мл MeOH и перемешивали при 70 °С в течение 20 мин. Полученный прозрачный бесцветный раствор концентрировали в сосуде Шленка до объема 15 мл и выдерживали в течение 3-4 сут при 22 °С. Образовавшиеся бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали холодным MeCN ($t = 5$ °С) и сушили на воздухе при 22 °С.

Выход соединения **14.2** – 0.099 г. (61% в расчете на исходное количество Zn(OAc)₂·2H₂O).

Найдено (%): 40.33; Н, 3.81; N, 19.77.

Для $C_{12}H_{13}ZnN_5O_4$

вычислено (%): C, 40.41; H, 3.67; N, 19.64.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3520 ш.сл, 3423 ш.сл, 3110 сл, 3041 сл, 2971 сл, 2924 сл, 1920 сл, 1587 с, 1514 ср, 1484 ср, 1391 оч.с, 1329 с, 1252 сл, 1172 ср, 1125 сл, 1058 ср, 1019 ср, 961 сл, 928 сл, 883 ср, 826 сл, 776 сл, 678 с, 618 с, 503 ср, 406 ср.

$[Zn(piv)_2(L^2)]_n$ (15.2)

К бесцветному раствору $[Zn(piv)_2]_n$ (0.080 г, 0.299 ммоль) в 10 мл MeOH приливали бесцветный раствор L^2 в 15 мл MeCN и перемешивали при 70 °C в течение 20 мин. Полученный прозрачный бесцветный раствор концентрировали в сосуде Шленка до объема 15 мл и выдерживали в течение 3 сут при 22 °C. Образовавшиеся бесцветные кристаллы, пригодные для PCA, отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали холодным MeCN ($t = 5$ °C) и сушили на воздухе при 22 °C.

Выход соединения **15.2** – 0.117 г. (89% в расчете на исходное количество $[Zn(piv)_2]_n$).

Найдено (%): C, 48.80; H, 5.58; N, 15.79.

Для $C_{18}H_{25}N_5O_4Zn$

вычислено (%): C, 49.10; H, 5.70; N, 15.90.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3095 сл, 3046 сл, 2967 ср, 2870 сл, 1910 сл, 1675 сл, 1601 оч.с, 1570 с, 1520 ср, 1482 с, 1397 ср, 1343 оч.с, 1214 с, 1172 ср, 1125 сл, 1066 ср, 1031 сл, 1002 сл, 960 сл, 890 ср, 826 сл, 795 ср, 696 ср, 614 с, 551 ср, 497 сл, 421 с.

$[Zn(HL^{14})_2Cl_2]$ (16.2)

Бесцветный раствор HL^{14} (0.106 г, 0.66 ммоль) в 10 мл EtOH приливали к бесцветному раствору $ZnCl_2 \cdot 6H_2O$ (0.080 г, 0.33 ммоль) в 10 мл H_2O и перемешивали при 75 °C в течение 1 ч. Полученный раствор охлаждали до 22 °C. Образовавшийся ходе реакции бежевый кристаллический осадок отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали холодным EtOH ($t = 5$ °C) и сушили на воздухе ($t = 22$ °C). Кристаллы, пригодные для PCA, были получены путем медленного концентрирования маточного раствора при 22 °C в течение 5 сут. Кристаллический продукт отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали холодным EtOH ($t = 5$ °C) и сушили на воздухе при 22 °C.

Выход соединения **16.2** – 0.119 г (79% в расчете на исходное количество

ZnCl₂·6H₂O).

Найдено (%): C, 36.54; H, 3.14; N, 30.18.

Для C₁₄H₁₃Cl₂N₁₀Zn

вычислено (%): C, 36.92; H, 2.86; N, 30.77.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3346 ср, 3244 сл, 3126 сл, 1691 сл, 1607 с, 1522 ср, 1419 ср, 1364 ср, 1313 ср, 1243 сл, 1208 сл, 1176 ср, 1144 сл, 1124 сл, 1092 сл, 1060 ср, 1030 с, 958 ср, 842 ср, 761 оч. с, 720 ср, 689 с, 620 с, 600 с, 507 ср, 404 сл.

[Co^{II}₃(HL¹⁴)₆(H₂O)₆](NO₃)₆·3H₂O (17.2)

К розовому раствору Co(NO₃)₂·6H₂O (0.080 г, 0.27 ммоль) в 10 мл EtOH приливали бесцветный раствор HL¹⁴ (0.089 г, 0.27 ммоль) в 10 мл EtOH при 60 °С и полученный оранжевый раствор перемешивали при 60 °С в течение 1 ч. Образовавшийся в ходе реакции светло-оранжевый кристаллический осадок отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали холодным EtOH ($t = 5$ °С) и сушили на воздухе при 22 °С. Оранжевые кристаллы, пригодные для РСА, были получены путем медленного концентрирования маточного раствора при 22 °С в течение 7 сут.

Выход соединения **17.2** – 0.119 г (40% в расчете на исходное количество HL¹⁴).

Найдено (%): C, 30.78; H, 3.07; N, 30.77.

Для C₄₂H₅₄N₃₆O₂₄Co₃ (без учета сольватных молекул)

вычислено (%): C, 31.06; H, 3.35; N, 31.00.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3227 ш. ср, 3094 ср, 2976 ср, 2896 сл, 2380 сл, 1606 ср, 1528 ср, 1316 оч. с, 1220 ср, 1190 ср, 1133 ср, 1069 с, 1040 оч. с, 1000 ср, 963 ср, 878 ср, 832 ср, 753 с, 617 с, 512 с, 434 ср, 405 ср.

[Co^{II}₄(OMe)₂(OAc)₆(HL¹⁴)₂(MeOH)₂]·4MeOH (18.2)

Бесцветный раствор HL¹⁴ (0.052 г, 0.32 ммоль) в 10 мл MeOH прилили к ярко-розовому раствору Co(OAc)₂·4H₂O (0.160 г, 0.64 ммоль) в 10 мл MeOH, добавили Et₃N (0.45 мл, 0.32 ммоль) и перемешивали в течение 1 ч при 60 °С. Полученный темно-розовый раствор концентрировали в сосуде Шленка до объема 15 мл и выдерживали при 22 °С в течение 3 сут. Образовавшиеся темно-розовые кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали холодным MeOH ($t = 5$ °С) и сушили на воздухе при 22 °С.

Выход соединения **18.2** – 0.053 г (60% в расчете на исходное количество $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Найдено (%): С, 35.01; Н, 4.23; N, 13.15.

Для $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{Co}_4\text{N}_{10}\text{O}_{16}$ (без учета сольватных молекул)

вычислено (%): С, 34.70; Н, 4.46; N, 13.49.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3366 сл, 3232 сл, 3114 сл, 2928 сл, 2824 сл, 1611 ср, 1528 ср, 1420 ср, 1391 с, 1324 ср, 1248 сл, 1221 сл, 1182 сл, 1140 сл, 1033 с, 876 сл, 842 сл, 745 ср, 676 ср, 621 ср, 511 ср, 417 оч. с, 404 оч. с.

$[\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{HL}^{14})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]_n$ (**19.2**)

Бесцветный раствор HL^{14} (0.130 г, 0.808 ммоль) в 15 мл EtOH приливали к бесцветному раствору $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.160 г, 0.808 ммоль) в 10 мл EtOH и перемешивали при 65 °С в течение 15 мин. Полученный прозрачный бесцветный раствор выдерживали в сосуде Шленка при 22 °С в течение 7 сут. Образовавшийся поликристаллический осадок белого цвета отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали холодным EtOH ($t = 5$ °С) и сушили на воздухе при 22 °С. Бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, были получены медленным концентрированием маточного раствора при 22 °С.

Выход соединения **19.2** – 0.205 г. (83% в расчете на исходное количество $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Найдено (%): С, 27.42; Н, 2.77; N, 22.31.

Для $\text{C}_7\text{H}_9\text{Cl}_2\text{MnN}_5\text{O}$

вычислено (%): С, 27.56; Н, 2.97; N, 22.96.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3384 ср, 3284 ср, 3136 сл, 1610 с, 1519 ср, 1423 ср, 1366 ср, 1325 ср, 1175 сл, 1117 ср, 1066 ср, 1037 ср, 982 ср, 870 ср, 847 ср, 772 с, 659 с, 621 с, 584 оч.с, 504 ср, 420 ср.

$[\text{Cu}_3(\text{OH})(\text{tfac})_4(\text{HL}^{14})_3(\text{MeCN})_2](\text{tfac})$ (**19.2**)

К бирюзовому раствору $\text{Cu}(\text{tfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.080 г, 0.26 ммоль) в 10 мл MeCN приливали бесцветный раствор HL^{14} (0.042 г, 0.26 ммоль) в 10 мл MeCN и перемешивали при 75 °С в течение 15 мин. Полученный раствор зеленого цвета концентрировали в сосуде Шленка до объема 10 мл и выдерживали в течение 4 сут при

22 °С. Образовавшиеся зеленые кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали холодным MeCN ($t = 5\text{ °C}$) и сушили на воздухе при 22 °С.

Выход соединения **20.2** – 0.067 г (58% в расчете на исходное количество $\text{Cu}(\text{tfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Найдено (%): С, 31.20; Н, 1.98; N, 17.51.

Для $\text{C}_{35}\text{H}_{29}\text{Cu}_3\text{F}_{15}\text{N}_{17}\text{O}_{11}$

вычислено (%): С, 31.39; Н, 2.18; N, 17.78.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3665 сл, 3128 сл, 2982 сл, 2348 сл, 2254 сл, 1799 сл, 1770 сл, 1666 ср, 1604 с, 1534 ср, 1420 ср, 1371 ср, 1320 сл, 1187 оч. с, 1125 оч. с, 1070 с, 1037 с, 969 сл, 8778 ср, 836 ср, 794 ср, 764 ср, 723 ср, 695 ср, 669 ср, 622 ср, 598 ср, 517 ср, 463 ср.

[Cu(L⁵)₂] (21.2)

К бледно-зеленому раствору $\text{Cu}(\text{tfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.100 г, 0.456 ммоль) в 15 мл MeOH приливали бледно-желтый раствор HL^5 (0.172 г, 0.911 ммоль) в 20 мл MeOH. К полученной коричневой суспензии добавляли Et_3N (0.127 мл, 0.911 ммоль) и перемешивали при 70 °С в течение 30 мин. Образовавшийся осадок коричневого цвета отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали холодным MeOH ($t = 5\text{ °C}$) и сушили на воздухе при 22 °С.

Выход соединения **21.2** – 0.194 г (97% в расчете на исходное количество $\text{Cu}(\text{tfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Коричневые кристаллы, пригодные для РСА, были получены в течение 7 сут в результате диффузии паров MeOH в раствор взаимодействующих $\text{Cu}(\text{tfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.100 г, 0.456 ммоль) и HL^5 (0.086 г, 0.456 ммоль) в ДМСО.

Найдено (%): С, 49.45; Н, 3.20; N, 25.15.

Для $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{CuN}_8\text{O}_2$

вычислено (%): С, 49.37; Н, 3.22; N, 25.59.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3128 сл, 3021 сл, 1703 сл, 1601 с, 1523 с, 1442 оч. с, 1390 ср, 1333 с, 1244 сл, 1204 с, 1147 ср, 1118 ср, 1057 с, 970 ср, 929 ср, 839 ср, 757 с, 675 сл. 632 с, 574 с, 485 ср, 414 с.

[Zn(L⁵)₂]_n (22.2)

Методика А.

К бледно-желтому раствору HL⁵ (0.150 г, 0.818 ммоль) в 20 мл MeOH приливали бесцветный раствор ZnCl₂·6H₂O (0.100 г, 0.409 ммоль) в 10 мл MeOH и к полученному ярко-желтому раствору добавляли Et₃N (0.114 мл, 0.818 ммоль), в результате чего сразу выделялся желтый осадок. Полученную суспензию перемешивали при 70 °С в течение 30 мин и охлаждали до 22 °С. Осадок отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали холодным MeOH (*t* = 5 °С) и сушили на воздухе при 22 °С.

Выход соединения **22.2** – 0.171 г (95% в расчете на исходное количество ZnCl₂·6H₂O).

Желтые кристаллы, пригодные для РСА, были получены в течение 3 сут медленной диффузией паров MeCN в раствор взаимодействующих ZnCl₂·6H₂O (0.100 г, 0.409 ммоль), HL⁵ (0.150 г, 0.818 ммоль) и Et₃N (0.114 мл, 0.818 ммоль) в ДМСО.

Методика Б.

К бесцветному раствору [Zn(HL⁵)₂Cl₂] (0.080 г, 0.195 ммоль) в 10 мл MeOH добавляли Et₃N (0.054 мл, 0.390 ммоль), в результате чего сразу выделялся кристаллический осадок желтого цвета. Полученную суспензию перемешивали при 70 °С в течение 30 мин и охлаждали до 22 °С. Осадок отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали холодным MeOH (*t* = 5 °С) и сушили на воздухе при 22 °С.

Выход соединения **22.2** – 0.058 г (84% в расчете на исходное количество [Zn(HL⁵)₂Cl₂]).

Найдено (%): С, 49.02; Н, 3.05; N, 24.58.

Для C₁₈H₁₄N₈O₂Zn

вычислено (%): С, 49.16; Н, 3.21; N, 25.48.

ИК-спектр (*v*, см⁻¹): 3096 сл, 3006 ср, 2356 сл, 2326 сл, 1753 сл, 1584 с, 1514 с, 1444 с, 1380 ср, 1339 с, 1238 ср, 1194 с, 1149 с, 1058 с, 1024 ср, 996 ср, 958 ср, 922 ср, 861 с, 750 с, 627 с, 567 с, 447 с, 404 с.

[Zn(HL⁵)₂Cl₂] (23.2)

Методика А.

К бледно-желтому раствору HL⁵ (0.150 г, 0.81 ммоль) в 15 мл MeOH по каплям добавляли HCl до обесцвечивания раствора, затем приливали раствор ZnCl₂·6H₂O (0.100

г, 0.41 ммоль) в 10 мл MeOH. Полученный бесцветный раствор перемешивали при 70 °С в течение 30 мин, в результате чего выделялся белый кристаллический осадок. Образовавшийся осадок отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали холодным MeOH ($t = 5\text{ °C}$) и сушили на воздухе при 22 °С. Бесцветные кристаллы, пригодные для PCA, были получены в результате медленного концентрирования маточного раствора при 22 °С.

Выход соединения **23.2** – 0.170 г (81% в расчете на исходное количество $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Методика Б.

К желтой суспензии $[\text{Zn}(\text{L}^5)_2]_n$ (0.08 г, 0.18 ммоль) в 10 мл MeOH при 70 °С добавляли HCl по каплям до образования бесцветного прозрачного раствора, который перемешивали в течение 30 мин. Образовавшийся белый кристаллический осадок отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали холодным MeOH ($t = 5\text{ °C}$) и сушили на воздухе при 22 °С. Бесцветные кристаллы, пригодные для PCA, были получены в результате медленного концентрирования маточного раствора при 22 °С.

Выход соединения **23.2** – 0.064 г (69% в расчете на исходное количество $[\text{Zn}(\text{L}^5)_2]_n$).

Найдено (%): С, 42.27; Н, 3.21; N, 21.73.

Для $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{O}_2\text{Zn}$

вычислено (%): С, 42.17; Н, 3.15; N, 21.86.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3339 ш. сл, 3221 ср, 3107 ср, 2974 ср, 2931 ср, 2891 ср, 1717 ш. сл, 1616 с, 1570 ср, 1530 с, 1475 с, 1379 ср, 1347 сл, 1314 сл, 1267 с, 1196 с, 1154 ср, 1055 оч. с, 976 ср, 910 сл, 878 ср, 840 сл, 804 сл, 762 с, 671 оч. с, 622 оч. с, 554 ср, 476 сл, 431 с.

$[\text{Zn}(\text{L}^{29})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (24.2)

Методика А.

К бесцветному раствору $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.040 г, 0.16 ммоль) в 15 мл MeOH приливали светло-желтый раствор HL^{29} (0.078 г, 0.33 ммоль) в 25 мл MeOH и добавляли Et_3N (0.046 мл, 0.33 ммоль). Полученную красную суспензию перемешивали при 70 °С в течение 1 ч и охлаждали до 22 °С. Красный осадок отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали холодным MeOH ($t = 5\text{ °C}$) и сушили на воздухе при 22 °С.

Выход соединения **24.2** – 0.073 г (78% в расчете на исходное количество $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Красные кристаллы, пригодные для РСА, были получены в течение 3 сут медленной диффузией паров MeOH в раствор взаимодействующих $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.020 г, 0.08 ммоль), HL^{29} (0.020 г, 0.08 ммоль) и Et_3N (0.012 мл, 0.08 ммоль) в ДМСО.

Методика Б.

К светло-желтому раствору $[\text{Zn}(\text{HL}^{29})_2\text{Cl}_2]$ (0.020 г, 0.03 ммоль) в 30 мл MeOH добавляли Et_3N (0.009 мл, 0.07 ммоль), в результате чего сразу выделялся красный осадок. Полученную суспензию перемешивали при 70 °С в течение 30 мин и охлаждали до 22 °С. Образовавшийся осадок отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали холодным MeOH ($t = 5$ °С) и сушили на воздухе при 22 °С.

Выход соединения **24.2** – 0.009 г (48% в расчете на исходное количество $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Найдено (%): С, 49.67; Н, 3.22; N, 23.98.

Для $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{Zn}$

вычислено (%): С, 49.88; Н, 3.49; N, 24.24.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3443 сл, 3123 ср, 3025 ср, 2956 ср, 2801 сл, 2717 сл, 2643 сл, 2192 сл, 1951 сл, 1737 сл, 1663 сл, 1591 ср, 1549 ср, 1501 ср, 1444 с, 1358 с, 1315 с, 1215 сл, 1168 с, 1102 с, 1056 ср, 1024 ср, 979 ср, 945 ср, 890 сл, 832 с, 763 с, 737 с, 702 ср, 613 оч. с, 572 с, 533 оч. с, 509 с,

$[\text{Zn}(\text{HL}^{29})_2\text{Cl}_2]$ (25.2)

Методика А.

К желтой суспензии HL^{29} (0.039 г, 0.16 ммоль) в 25 мл MeOH по каплям добавляли HCl до образования прозрачного, бледно-желтого раствора, а затем приливали раствор $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.020 г, 0.008 ммоль) в 10 мл MeOH . Полученную реакцию смесь перемешивали при 70 °С в течение 30 мин. Образовавшийся светло-желтый осадок отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали холодным MeOH ($t = 0$ °С) и сушили на воздухе при 22 °С. Бежевые кристаллы, пригодные для РСА, были получены в результате медленного концентрирования маточного раствора при 22 °С.

Выход соединения **25.2** – 0.021 г (42% в расчете на исходное количество

ZnCl₂·6H₂O).

Методика Б.

К красной суспензии [Zn(L²⁹)₂(H₂O)₂] (0.020 г, 0.03 ммоль) в 20 мл MeOH при 70 °С добавляли HCl по каплям до образования прозрачного светло-желтого раствора, который перемешивали в течение 30 мин. Выделившийся светло-желтый осадок отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали холодным MeOH (*t* = 5 °С) и сушили на воздухе при 22 °С.

Выход соединения **25.2** – 0.008 г (38% в расчете на исходное количество ZnCl₂·6H₂O).

Найдено (%): С, 48.77; Н, 2.90; N, 20.35.

Для C₂₅H₁₈Cl₂N₉O₂Zn

вычислено (%): С, 49.00; Н, 2.96; N, 20.57.

ИК-спектр (*v*, см⁻¹): 3279 ср, 3127 ср, 3089 ср, 1726 сл, 1617 сл, 1563 сл, 1530 с, 1467 ср, 1429 ср, 1372 с, 1332 ср, 1283 сл, 1235 ср, 1192 с, 1167 ср, 1086 ср, 1061 с, 1021 ср, 956 сл, 920 сл, 844 с, 762 с, 728 ср, 690 с, 617 с, 581 сл, 550 сл, 524 сл, 503 сл, 463 ср.

[Mn^{II}(L²⁹)₂(H₂O)₂] 26.2

К бесцветному раствору Mn(NO₃)₂·6H₂O (0.040 г, 0.14 ммоль) в 15 мл MeOH приливали светло-желтый раствор HL²⁹ (0.067 г, 0.28 ммоль) в 15 мл MeOH и добавляли Et₃N (0.039 мл, 0.28 ммоль). Полученную красную суспензию перемешивали при 60 °С в течение 1 ч и охлаждали до 22 °С. Красный осадок отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали холодным MeOH (*t* = 5 °С) и сушили на воздухе при 22 °С. Красные кристаллы, пригодные для РСА, были получены в течение 3 сут медленной диффузией паров MeOH в раствор взаимодействующих Mn(NO₃)₂·6H₂O (0.024 г, 0.08 ммоль), HL²⁹ (0.020 г, 0.08 ммоль) и Et₃N (0.012 мл, 0.08 ммоль) в ДМСО.

Выход соединения **26.2** – 0.054 г. (68% в расчете на исходное количество Mn(NO₃)₂·6H₂O).

Найдено (%): С, 50.91; Н, 3.21; N, 24.73.

Для C₂₄H₂₀MnN₁₀O₄

вычислено (%): С, 50.80; Н, 3.55; N, 24.69.

ИК-спектр (*v*, см⁻¹): 3436 сл, 3266 сл. ш, 3105 сл, 3031 сл, 2959 сл, 1686 сл, 1596 сл, 1548 ср, 1502 ср, 1446 с, 1403 ср, 1357 с, 1318 ср, 1294 ср, 1218 сл, 1171 ср, 1100 ср,

1055 ср, 971 ср, 947 ср, 834 с, 768 с, 736 с, 703 ср, 615 оч. с, 527 с, 507 с.

$\{[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}^{29})_2] \cdot 2\text{DMSO}\}_n$ (27.2)

К светло-желтому раствору HL^{29} (0.020 г, 0.08 ммоль) в 8 мл ДМСО добавляли навеску $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.024 г, 0.08 ммоль) и отмеренный объем Et_3N (0.012 мл, 0.08 ммоль). Полученный темно-красный раствор перемешивали при 60 °С в течение 1 ч, охлаждали до 22 °С и помещали в стеклянную вialу объемом 15 мл, которую устанавливали в герметичную емкость, содержащую 15 мл MeCN . Образовавшиеся в течение 7 сут красные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали холодным MeCN ($t = 5$ °С) и сушили на воздухе при 22 °С.

Выход соединения **27.2** – 0.015 г (52% в расчете на исходное количество HL^{29}).

Найдено (%): С, 48.53; Н, 4.20; N, 19.90; S, 8.94.

Для $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{CoN}_{10}\text{O}_4\text{S}_2$

вычислено (%): С, 48.62; Н, 4.08; N, 20.25; S, 9.27.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3614 сл, 3096 ср, 3062 ср, 2943 ср, 2787 сл, 2707 сл, 2657 сл, 2218 сл, 2165 сл, 1978 сл, 1904 сл, 1804 сл, 1666 сл, 1590 ср, 1547 ср, 1514 ср, 1441 с, 1398 ср, 1357 с, 1312 с, 1284 с, 1284 с, 1211 ср, 1161 с, 1101 ср, 1053 оч. с, 993 с, 952 ср, 883 сл, 836 с, 742 с, 697 ср, 669 ср, 614 с, 569 ср, 532 с, 511 с, 449 сл, 408 сл.

$[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{L}^1$ (28.2_{Eu})

Навеску $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.201 г, 0.45 ммоль) растворяли в 10 мл MeCN при $t = 22$ °С. К образовавшемуся бесцветному раствору приливали раствор L^1 (0.078 г, 0.45 ммоль) в 10 мл MeCN и перемешивали в течение 10 мин, в результате чего выпадал белый осадок. К реакционной смеси добавляли 20 мл EtOH и перемешивали до полного растворения осадка. Полученный прозрачный раствор концентрировали в сосуде Шленка до объема 10 мл и добавляли 2 мл EtOH . Сосуд выдерживали при $t = 22$ °С в течение 7 сут. Образовавшиеся светло-желтые кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным MeCN ($t = 5$ °С) и сушили на воздухе при 22 °С.

Выход соединения **28.2_{Eu}** – 0.169 г (51% в расчете на исходное количество $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Найдено (%): С, 26.24; Н, 2.74; N, 24.46.

Для $C_{16}H_{20}EuN_{13}O_{12}$

вычислено (%): C, 26.03; H, 2.73; N, 24.66.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3117 ср, 2982 ср. ш, 1682 оч. сл, 1619 оч. сл, 1588 сл, 1570 оч. сл, 1467 оч. с, 1439 с, 1326 с, 1292 оч. с, 1230 ср, 1211 сл, 1169 с, 1095 сл, 1053 с, 1032 с, 1001 ср, 983 сл, 963 ср, 951 сл, 885 ср, 840 ср, 816 ср, 781 с, 761 с, 739 с, 672 с, 658 с, 630 с, 620 оч. с, 609 с, 509 с, 464 сл, 432 оч. сл, 425 сл.

[Gd(NO₃)₃(H₂O)₃]·2L¹ (28.2_{Gd})

Соединение **28.2_{Gd}** было получено по методике, аналогичной синтезу комплекса **28.2_{Eu}**, с использованием Gd(NO₃)₃·6H₂O (0.203 г, 0.45 ммоль) вместо Eu(NO₃)₃·6H₂O.

Выход соединения **28.2_{Gd}** – 0.161 г (48% в расчете на исходное количество Gd(NO₃)₃·6H₂O).

Найдено (%): C, 26.05; H, 2.68; N, 24.30.

Для $C_{16}H_{20}GdN_{13}O_{12}$

вычислено (%): C, 25.84; H, 2.71; N, 24.49.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3117 ср, 2981 ср. ш, 1680 оч. сл, 1619 оч. сл, 1588 сл, 1570 оч. сл, 1469 оч. с, 1439 с, 1326 с, 1292 оч. с, 1230 ср, 1210 сл, 1169 с, 1094 сл, 1054 с, 1033 с, 1000 ср, 983 сл, 962 ср, 951 сл, 885 ср, 840 ср, 817 ср, 781 с, 761 с, 741 с, 674 с, 658 с, 629 с, 621 оч. с, 610 с, 509 с, 464 сл, 436 оч. сл, 427 сл.

[Tb(NO₃)₃(H₂O)₃]·2L¹ (28.2_{Tb})

Соединение **28.2_{Tb}** было получено по методике, аналогичной синтезу комплекса **28.2_{Eu}**, с использованием Tb(NO₃)₃·6H₂O (0.204 г, 0.45 ммоль) вместо Eu(NO₃)₃·6H₂O.

Выход соединения **28.2_{Tb}** – 0.168 г (50% в расчете на исходное количество Tb(NO₃)₃·6H₂O).

Найдено (%): C, 26.05; H, 2.68; N, 24.30.

Для $C_{16}H_{20}TbN_{13}O_{12}$

вычислено (%): C, 25.78; H, 2.70; N, 24.43.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3117 ср, 2980 ср. ш, 1682 оч. сл, 1619 оч. сл, 1588 сл, 1570 оч. сл, 1468 оч. с, 1439 с, 1327 с, 1293 оч. с, 1229 ср, 1210 сл, 1169 с, 1095 сл, 1053 с, 1033 с, 1000 ср, 983 сл, 962 ср, 950 сл, 885 ср, 841 ср, 816 ср, 781 с, 761 с, 742 с, 678 с, 659 с, 630 с, 620 оч. с, 609 с, 509 с, 465 сл, 431 оч. сл, 423 сл.

[Dy(NO₃)₃(H₂O)₃]·2L¹ (28.2_{Dy})

Соединение **28.2_{Dy}** было получено по методике, аналогичной синтезу комплекса **28.2_{Eu}**, с использованием $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.197 г, 0.45 ммоль) вместо $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Выход соединения **28.2_{Dy}** – 0.215 г (64% в расчете на исходное количество $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Найдено (%): С, 25.84; Н, 2.68; N, 24.14.

Для $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{DyN}_{13}\text{O}_{12}$

вычислено (%): С, 25.66; Н, 2.69; N, 24.31.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3117 ср, 2981 ср. ш, 1682 оч. сл, 1619 оч. сл, 1588 сл, 1570 оч. сл, 1468 оч. с, 1439 с, 1329 с, 1295 оч. с, 1230 ср, 1210 сл, 1169 с, 1095 сл, 1053 с, 1034 с, 1000 ср, 984 сл, 963 ср, 950 сл, 885 ср, 841 ср, 816 ср, 781 с, 761 с, 743 с, 674 с, 657 с, 629 с, 621 оч. с, 610 с, 509 с, 465 сл, 431 оч. сл, 422 сл.

$[\text{Eu}_2(\text{hfac})_4(\text{OAc})_2(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeCN}$ (29.2_{Eu}**)**

К прозрачному бесцветному раствору комплекса $[\text{Eu}(\text{OAc})(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (0.200 г, 0.30 ммоль) в 10 мл MeCN добавляли навеску L^1 (0.052 г, 0.30 ммоль) и перемешивали при 60 °С в течение 30 мин. Полученный бесцветный раствор охлаждали до 22 °С и оставляли в виале объемом 15 мл для медленного концентрирования при 22 °С. Образовавшиеся в течение 2 сут бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали холодным MeCN ($t = 5$ °С) и сушили на воздухе при 22 °С.

Выход соединения **29.2_{Eu}** – 0.172 г (69% в расчете на исходное количество $[\text{Eu}(\text{OAc})(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$).

Найдено (%): С, 29.62; Н, 1.68; N, 8.71.

Для $\text{C}_{40}\text{H}_{25}\text{F}_{24}\text{N}_{10}\text{O}_{13}\text{Eu}_2$ (без учета сольватной молекулы MeCN)

вычислено (%): С, 29.77; Н, 1.56; N, 8.68.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3280 ш. сл, 3169 сл, 3103 сл, 1657 ср, 1556 ср, 1527 ср, 1501 с, 1428 с, 1345 сл, 1251 ср, 1201 с, 1136 оч. с, 1055 ср, 1008 ср, 953 сл, 875 сл, 797 ср, 740 сл, 660 ср, 621 ср, 582 ср, 524 сл, 462 сл.

$[\text{Gd}_2(\text{hfac})_4(\text{OAc})_2(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeCN}$ (29.2_{Gd}**)**

Соединение **29.2_{Gd}** получали по методике, аналогичной синтезу комплекса **29.2_{Eu}**, с использованием $[\text{Gd}(\text{OAc})(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (0.200 г, 0.30 ммоль) вместо $[\text{Eu}(\text{OAc})(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Выход соединения **29.2_{Gd}** – 0.169 г (68% в расчете на исходное количество [Gd(OAc)(hfac)₂(H₂O)₂]).

Найдено (%): C, 29.42; H, 1.43; N, 8.69.

Для C₄₀H₂₅F₂₄N₁₀O₁₃Gd₂ (без учета сольватной молекулы MeCN)

вычислено (%): C, 29.58; H, 1.55; N, 8.62.

ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3648 сл, 3309 сл, 3165 сл, 1653 ср, 1604 ср, 1565 ср, 1529 ср, 1505 ср, 1423 ср, 1349 сл, 1311 сл, 1252 ср, 1198 с, 1134 с, 1054 ср, 1040 ср, 1023 ср, 957 сл, 885 сл, 840 сл, 797 ср, 753 сл, 660 ср, 613 сл, 584 ср, 523 сл, 466 сл.

[Tb₂(hfac)₄(OAc)₂(L¹)₂(H₂O)]·MeCN (**29.2_{Tb}**)

Соединение **29.2_{Tb}** было получено по методике, аналогичной синтезу комплекса **29.2_{Eu}**, с использованием [Tb(OAc)(hfac)₂(H₂O)₂] (0.200 г, 0.30 ммоль) вместо [Eu(OAc)(hfac)₂(H₂O)₂].

Выход соединения **29.2_{Tb}** – 0.155 г (62% в расчете на исходное количество [Tb(OAc)(hfac)₂(H₂O)₂]).

Найдено (%): C, 29.79; H, 1.95; N, 8.79.

Для C₄₀H₂₅F₂₄N₁₀O₁₃Tb₂ (без учета сольватной молекулы MeCN)

вычислено (%): C, 29.52; H, 1.55; N, 8.61.

ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3177 сл, 3115 сл, 2983 сл, 2256 сл, 1814 сл, 1659 ср, 1559 ср, 1527 ср, 1507 ср, 1416 ср, 1345 сл, 1253 с, 1195 с, 1135 оч. с, 1058 с, 1014 ср, 954 сл, 873 с, 794 ср, 739 сл, 660 ср, 617 ср, 583 ср, 521 сл, 461 сл, 444 сл.

[Dy₂(hfac)₄(OAc)₂(L¹)₂(H₂O)]·MeCN (**29.2_{Dy}**)

Соединение **29.2_{Dy}** было получено по методике, аналогичной синтезу комплекса **29.2_{Dy}**, с использованием [Dy(OAc)(hfac)₂(H₂O)₂] (0.200 г, 0.30 ммоль) вместо [Eu(OAc)(hfac)₂(H₂O)₂].

Выход соединения **29.2_{Dy}** – 0.136 г (55% в расчете на исходное количество [Dy(OAc)(hfac)₂(H₂O)₂]).

Найдено (%): C, 29.11; H, 1.63; N, 8.77.

Для C₄₀H₂₅F₂₄N₁₀O₁₃Dy₂ (без учета сольватной молекулы MeCN)

вычислено (%): C, 29.39; H, 1.54; N, 8.57.

ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3313 сл, 3169 сл, 3104 сл, 1787 сл, 1659 сл, 1558 сл, 1527 ср, 1504 ср, 1438 сл, 1347 сл, 1251 с, 1200 с, 1136 оч. с, 1057 ср, 1011 сл, 957 сл, 875 сл, 795

ср, 740 сл, 660 ср, 619 сл, 583 ср, 524 сл, 464 сл, 410 сл.

[Eu₂(OAc)₂(hfac)₄(HL¹⁴)₂(H₂O)]·MeCN (30.2_{Eu})

К прозрачному бесцветному раствору комплекса [Eu(OAc)(hfac)₂(H₂O)₂] (0.200 г, 0.30 ммоль) в 10 мл MeCN добавляли навеску HL¹⁴ (0.049 г, 0.30 ммоль) и перемешивали при 60 °С в течение 30 мин. Полученный раствор охлаждали до 22 °С и оставляли в стеклянной вialsе объемом 15 мл для медленного концентрирования при до 22 °С. Образовавшиеся в течение 7 сут бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали холодным MeCN (*t* = 5 °С) и сушили на воздухе при 22 °С.

Выход соединения **30.2_{Eu}** – 0.143 г (58% в расчете на исходное количество [Eu(OAc)(hfac)₂(H₂O)₂]).

Найдено (%): С, 28.55; Н, 1.82; N, 8.72.

Для C₃₈H₂₆F₂₄N₁₀O₁₃Eu₂ (без учета сольватной молекулы MeCN)

вычислено (%): С, 28.69; Н, 1.65; N, 8.81.

ИК-спектр (*v*, см⁻¹): 3565 сл, 3121 сл, 3060 сл, 3030 сл, 2983 сл, 2917 сл, 1597 с, 1570 с, 1514 с, 1447 ср, 1390 оч. с, 1364 с, 1324 с, 1260 ср, 1161 ср, 1100 ср, 1053 ср, 1016 ср, 968 сл, 919 ср, 871 сл, 845 сл, 826 сл, 789 сл, 733 сл, 652 с, 621 ср, 569 сл, 525 ср, 487 сл.

[Gd₂(OAc)₂(hfac)₄(HL¹⁴)₂(H₂O)]·MeCN (30.2_{Gd})

Соединение **30.2_{Gd}** получали по методике, аналогичной синтезу комплекса **30.2_{Eu}**, с использованием [Gd(OAc)(hfac)₂(H₂O)₂] (0.200 г, 0.30 ммоль) вместо [Eu(OAc)(hfac)₂(H₂O)₂].

Выход соединения **30.2_{Gd}** – 0.135 г (55% в расчете на исходное количество [Gd(OAc)(hfac)₂(H₂O)₂]).

Найдено (%): С, 28.50; Н, 1.52; N, 8.80.

Для C₃₈H₂₆F₂₄N₁₀O₁₃Gd₂ (без учета сольватной молекулы MeCN)

вычислено (%): С, 28.51; Н, 1.64; N, 8.75.

ИК-спектр (*v*, см⁻¹): 3687 сл, 3641 сл, 3479 сл, 3218 сл, 3166 сл, 1831 сл, 1655 ср, 1612 ср, 1557 ср, 1530 р, 1504 ср, 1423 ср, 1347 сл, 1253 ср, 1204 ср, 1139 с, 1059 ср, 977 сл, 864 сл, 839 сл, 798 ср, 754 ср, 660 ср, 583 ср, 516 сл, 465 сл.

[Tb₂(OAc)₂(hfac)₄(HL¹⁴)₂(H₂O)]·MeCN (30.2_{Tb})

Соединение **30.2_{Tb}** получали по методике, аналогичной синтезу комплекса **30.2_{Eu}**, с использованием [Tb(OAc)(hfac)₂(H₂O)₂] (0.200 г, 0.30 ммоль) вместо [Eu(OAc)(hfac)₂(H₂O)₂].

Выход соединения **30.2_{Tb}** – 0.124 г (50% в расчете на исходное количество [Tb(OAc)(hfac)₂(H₂O)₂]).

Найдено (%): С, 28.64; Н, 1.68; N, 8.88.

Для C₃₈H₂₆F₂₄N₁₀O₁₃Tb₂ (без учета сольватной молекулы MeCN)

вычислено (%): С, 28.45; Н, 1.63; N, 8.73.

ИК-спектр (ν/см⁻¹): 3637 сл, 3476 сл, 3222 сл, 3166 сл, 1894 сл, 1747 сл, 1726 сл, 1654 ср, 1611 сл, 1559 ср, 1530 ср, 1502 ср, 1426 ср, 1350 сл, 1252 с, 1202 с, 1135 с, 1058 с, 955 сл, 865 сл, 839 с, 798 ср, 751 с, 660 с, 614 ср, 583 с, 524 сл, 465 сл, 411 сл.

[Dy₂(OAc)₂(hfac)₄(HL¹⁴)₂(H₂O)]·MeCN (30.2_{Dy})

Соединение **30.2_{Dy}** получали по методике, аналогичной синтезу комплекса **30.2_{Eu}**, с использованием [Dy(OAc)(hfac)₂(H₂O)₂] (0.200 г, 0.30 ммоль) вместо [Eu(OAc)(hfac)₂(H₂O)₂].

Выход соединения **30.2_{Dy}** – 0.139 г (56% в расчете на исходное количество [Dy(OAc)(hfac)₂(H₂O)₂]).

Найдено (%): С, 28.55; Н, 1.95; N, 8.90.

Для C₃₈H₂₆F₂₄N₁₀O₁₃Dy₂ (без учета сольватной молекулы MeCN)

вычислено (%): 28.32; Н, 1.63; N, 8.69.

ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3483 сл, 3226 сл, 3169 сл, 2981 сл, 2901 сл, 1720 сл, 1665 сл, 1613 сл, 1560 сл, 1529 сл, 1506 сл, 1428 сл, 1367 сл, 1254 сл, 1209 сл, 1140 ср, 1059 сл, 956 сл, 840 сл, 798 сл, 752 сл, 660 сл, 584 сл, 516 сл, 463 сл.

[Eu₄(OH)₂(асас)₈(L²⁹)₂]·2MeCN (31.2_{Eu})

К желтой суспензии HL²⁹ (0.023 г, 0.10 ммоль) в 20 мл MeCN добавляли Et₃N (0.013 мл, 0.10 ммоль) и приливали бесцветный раствор комплекса [Eu(асас)₃(H₂O)₂]·1.5MeOH (0.100 г, 0.19 ммоль) в 10 мл MeCN. Полученный прозрачный темно-красный раствор перемешивали при 85 °С в течение 3 ч. Образовавшийся светло-оранжевый осадок отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали холодным MeCN (*t* = 5 °С) и сушили на воздухе при 22 °С.

Выход соединения **31.2_{Eu}** – 0.051 г (53% в расчете на исходное количество [Eu(acac)₃(H₂O)₂]·1.5MeOH).

Найдено (%): C, 40.58; H, 4.20; N, 7.83.

Для C₆₆H₇₇N₁₁O₂₀Eu₄ (без учета двух сольватных молекул MeCN)

вычислено (%): C, 40.60; H, 3.98; N, 7.89.

ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3565 сл, 3123 сл, 3060 сл, 3030 сл, 2983 сл, 2917 сл, 1597 с, 1570 с, 1514 с, 1447 ср, 1390 оч. с, 1364 с, 1324 с, 1260 ср, 1161 ср, 1100 ср, 1053 ср, 1016 ср, 968 сл, 919 ср, 871 сл, 845 сл, 826 сл, 789 сл, 733 ср, 652 с, 621 ср, 569 сл, 525 ср, 487 сл.

[Gd₄(OH)₂(acac)₈(L²⁹)₂]·2MeCN (**31.2_{Gd}**)

Соединение **31.2_{Gd}** получали по методике, аналогичной синтезу комплекса **31.2_{Eu}**, с использованием [Gd(acac)₃(H₂O)₂]·1.5MeOH (0.100 г, 0.19 ммоль) вместо [Eu(acac)₃(H₂O)₂]·1.5MeOH.

Выход соединения **31.2_{Gd}** – 0.050 г (52% в расчете на исходное количество [Gd(acac)₃(H₂O)₂]·1.5MeOH).

Найдено (%): C, 39.18; H, 3.80; N, 6.89.

Для C₆₄H₇₄N₁₀O₂₀Gd₄ (без учета двух сольватных молекул MeCN)

вычислено (%): C, 39.78; H, 3.86; N, 7.25.

ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3570 сл, 3126 сл, 2985 сл, 2922 сл, 1712 сл, 1594 ср, 1516 с, 1447 ср, 1391 оч. с, 1332 ср, 1259 ср, 1167 ср, 1101 сл, 1057 сл, 1016 ср, 920 ср, 843 сл, 742 ср, 654 ср, 619 ср, 527 ср, 489 сл.

[Tb₄(OH)₂(acac)₈(L²⁹)₂]·2MeCN (**31.2_{Tb}**)

Соединение **31.2_{Tb}** получали по методике, аналогичной синтезу комплекса **31.2_{Eu}**, с использованием [Tb(acac)₃(H₂O)₂]·1.5MeOH (0.100 г, 0.19 ммоль) вместо [Eu(acac)₃(H₂O)₂]·1.5MeOH.

Выход соединения **31.2_{Tb}** – 0.067 г (70% в расчете на исходное количество [Tb(acac)₃(H₂O)₂]·1.5MeOH).

Найдено (%): C, 39.93; H, 3.60; N, 7.09.

Для C₆₄H₇₄N₁₀O₂₀Tb₄ (без учета двух сольватных молекул MeCN)

вычислено (%): C, 39.64; H, 3.85; N, 7.22.

ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3569 сл, 3115 сл, 2982 сл, 2917 сл, 1598 с, 1572 ср, 1515 с,

1447 см, 1391 см, 1325 см, 1261 см, 1162 см, 1100 см, 1054 см, 1016 см, 968 см, 921 см, 845 см, 740 см, 661 см, 570 см, 527 см, 489 см, 408 см.

[Dy₄(OH)₂(acac)₈(L²⁹)₂]·2MeCN (31.2_{Dy})

Соединение **31.2_{Dy}** получали по методике, аналогичной синтезу комплекса **31.2_{Eu}**, с использованием [Dy(acac)₃(H₂O)₂]·1.5MeOH (0.100 г, 0.19 ммоль) вместо [Eu(acac)₃(H₂O)₂]·1.5MeOH.

Выход соединения **31.2_{Dy}** – 0.075 г (78% в расчете на исходное количество [Dy(acac)₃(H₂O)₂]·1.5MeOH).

Оранжевые кристаллы, пригодные для РСА, были получены медленным концентрированием темно-оранжевого раствора, полученного взаимодействием [Dy(acac)₃(H₂O)₂]·1.5MeOH (0.034 г, 0.06 ммоль), HL²⁹ (0.015 г, 0.06 ммоль) и Et₃N (0.009 мл, 0.06 ммоль) в 15 мл MeCN.

Найдено (%): С, 39.12; Н, 4.12; N, 7.20.

Для C₆₄H₇₄N₁₀O₂₀Dy₄ (без учета двух сольватных молекул MeCN)

вычислено (%): 39.35; Н, 3.82; N, 7.17.

ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3572 см, 3122 см, 3041 см, 2964 см, 2921 см, 1596 см, 1517 см, 1447 см, 1393 см, 1330 см, 1260 см, 1166 см, 1100 см, 1057 см, 1016 см, 973 920 см, 880 см, 843 см, 745 см, 657 см, 618 см, 569 см, 527 см, 490 см.

Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения координационных соединений 3*d*- и 4*f*-металлов были выбраны полидентатные лиганды 4-(пиридин-2-ил)метилиденамино-1,2,4-триазол (**L**¹), 4-(пиридин-3-ил)метилиденамино-1,2,4-триазол (**L**²), 4-(пиррол-2-ил)метилиденамино-1,2,4-триазол (**HL**¹⁴), 4-салицилиденамино-1,2,4-триазол (**HL**⁵) и 4-(8-гидроксихинолин-2-ил)метилиденамино-1,2,4-триазол (**HL**²⁹), которые содержат дополнительные донорные центры в ароматическом фрагменте при атоме углерода иминовой связи, но отличаются их типом и расположением относительно азометинового атома азота, что определяет их координационные возможности при комплексообразовании с ионами металлов (схема 1.3).

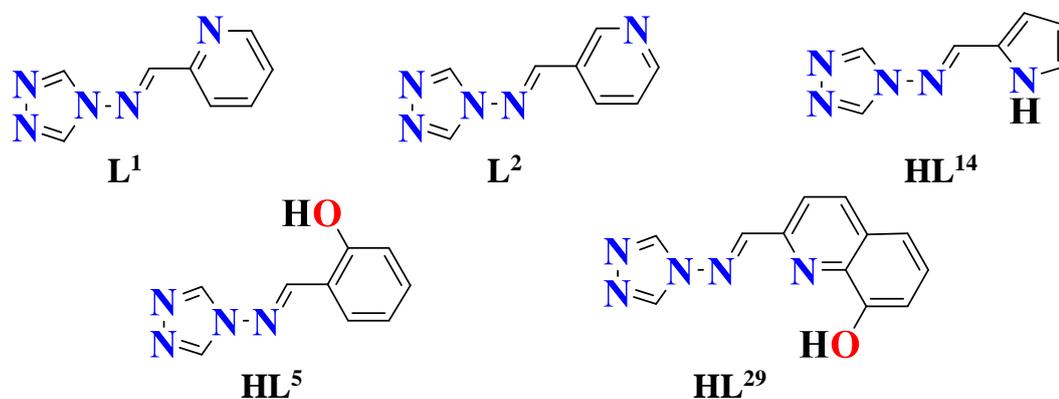


Схема 1.3 – Триазолсодержащие азометиновые лиганды, комплексообразование которых изучалось в рамках данной диссертационной работы.

Выбранные основания Шиффа были синтезированы реакцией нуклеофильного присоединения аминогруппы 4-амино-1,2,4-триазола к карбонильной группе пиридин-2-карбальдегида, пиридин-3-карбальдегида, пиррол-2-карбальдегида, 2-гидроксибензальдегида и 8-гидроксихинолин-2-карбальдегида соответственно. Соединения **L**¹, **L**², **HL**¹⁴ и **HL**⁵ были описаны в литературе (см. «Литературный обзор»), однако сведения о структурно охарактеризованных координационных соединениях переходных металлов, полученных на их основе, имели отрывочный характер. Соединение **HL**²⁹ ранее не было известно и получено впервые в рамках данной диссертационной работы.

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

При синтезе координационных соединений с заданными свойствами одним из важных факторов является выбор иона металла. Так, использование парамагнитных ионов Mn^{2+} ($S = 5/2$), Co^{2+} ($S = 3/2$), Cu^{2+} ($S = 1/2$) позволяет получать полиядерные соединения, в которых реализуются каналы спин-спиновых обменных взаимодействий [6, 102, 103], магнитное упорядочение и/или медленная релаксация намагниченности [104].

С другой стороны, ионы $Mn^{2+/3+}$, $Co^{2+/3+}$, Cu^{2+} , Zn^{2+} относятся к жизненно важным микроэлементам, играя огромную роль в жизнедеятельности человека. Поэтому получение их координационных соединений с биологически активными органическими молекулами позволяет рассчитывать на получение новых типов лекарственных препаратов [105, 106].

3.1.1. Гомо- и гетерометаллические комплексы 3d-металлов с пиридинсодержащими азометинами

Положение пиридинского атома N в молекуле азометина L^1 способствует образованию пятичленного хелатного цикла при формировании комплексов с ионами 3d-металлов. В случае дополнительной координации атома N триазольного кольца возможно образование полимерных структур (рис. 1.3). Как показал обзор литературы, в известных комплексах с ионами d-металлов, молекула данного азометина хелатно координирована за счет атомов N пиридинского и азометинового фрагментов, а в случае координации атома N триазольного кольца могут формироваться координационные 1D-полимеры.

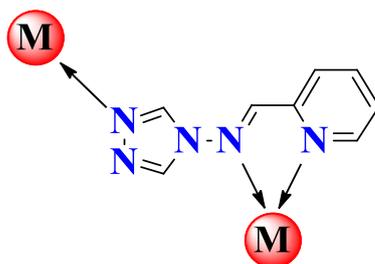


Рисунок 1.3 – Возможные способы координации азометина L^1 на основе литературных данных.

При взаимодействии нитрата меди(II) с L^1 в соотношении 1:1 в MeCN, EtOH или MeOH формировался поликристаллический продукт синего цвета, хорошо растворимый в H_2O . Поэтому для получения пригодных для РСА монокристаллов нового соединения был применен метод медленной диффузии органического растворителя (MeCN, EtOH и MeOH) в водный раствор реагентов. Оказалось, что природа органического растворителя, диффундирующего в водный раствор, оказывает влияние на состав и строение кристаллизующегося соединения (схема 2.3).

Так, из системы H_2O -MeOH выделялись кристаллы додекаядерного комплекса $[Cu_{12}(L^{1*})_4(atr)_6(NO_3)_6(MeOH)_2(H_2O)_6](NO_3)_{10} \cdot 3MeOH \cdot 11H_2O$ (**1.2**), а кристаллизация в системах H_2O -EtOH или H_2O -MeCN позволила получить комплекс полимерного строения $\{[Cu_3(L^{1*})(atr)_2(NO_3)_2(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot 1.5H_2O\}_n$ (**2.2**). К сожалению, выделить комплекс **1.2** в чистом виде не удалось, поскольку сразу после образования пригодных для РСА монокристаллов из реакционного раствора выделялся синий поликристаллический продукт не установленного состава, который загрязнял кристаллы **1.2**.

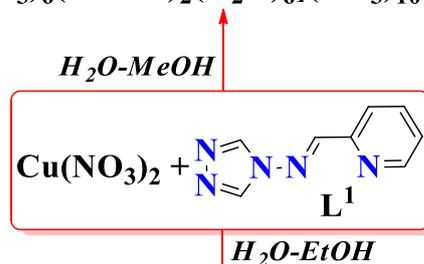


Схема 2.3 – Особенности формирования комплексов меди(II) с L^1 в водно-спиртовых средах.

Было обнаружено, что в состав новых соединений входят дианионы неизвестного ранее органического лиганда 4-[бис(пиридин-2-ил-метанол)]амино-1,2,4-триазола ($[L^{1*}]^{2-}$) и молекулы 4-амино-1,2,4-триазола (*atr*), формирующиеся в результате гидролиза и деструкции L^1 при участии катионов Cu^{2+} . В результате разрыва двойной связи $C=N$ в L^1 и присоединения OH -группы образуется 4-(пиридин-2-ил-метанол)амино-1,2,4-триазол, который далее диссоциирует на *atr* и пиридин-2-

карбальдегид. Часть молекул 4-(пиридин-2-ил-метанол)амино-1,2,4-триазола взаимодействует с пиридин-2-карбальдегидом и образует 4-[бис(пиридин-2-ил-метанол)]амино-1,2,4-триазол (H_2L^{1*}), формирующий хелат с ионами Cu^{2+} (схема 3.3). Анализ литературных данных показал, что присутствие катионов Cu^{2+} часто способствует гидролизу оснований Шиффа [107–111]. Другие авторы отмечают, что гидролиз зависит от нескольких факторов, таких как природа ионов металла, pH реакционной среды, размер формирующихся хелатных циклов и координирующая способность противоионов. Перегруппировка или гидролиз имино может происходить также в присутствии ионов $Mn^{2+/3+}$ и Ni^{2+} [112, 113].

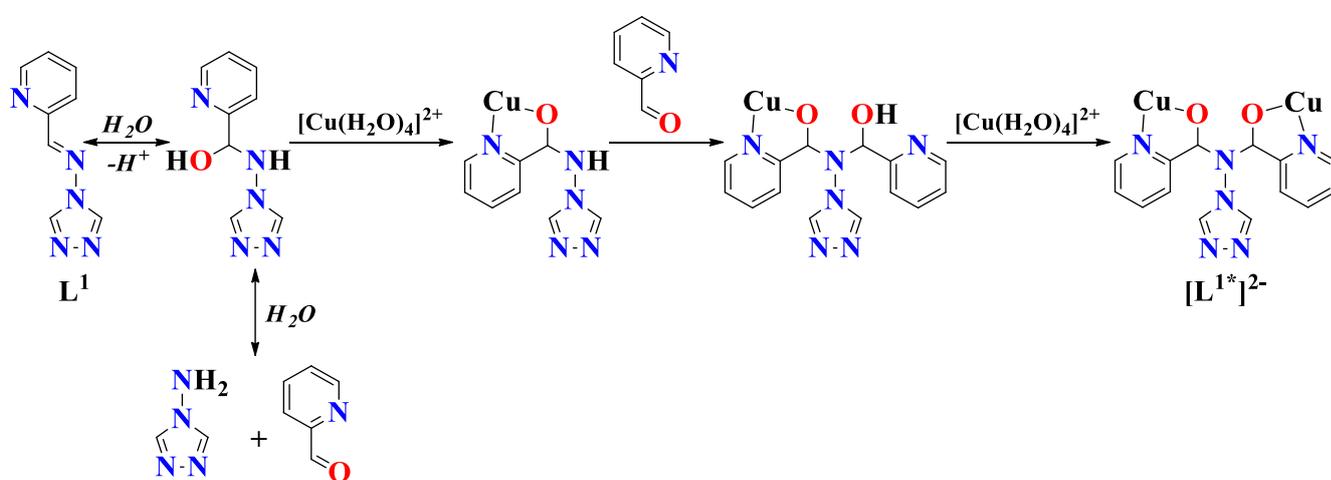


Схема 3.3 – Предполагаемый механизм формирования дианионов $[L^{1*}]^{2-}$.

Молекула комплекса **1.2** содержит двенадцать попарно эквивалентных атомов Cu, связанных четырьмя дианионами $[L^{1*}]^{2-}$ и шестью молекулами атг с образованием циклического металлоостова (рис. 2.3). В структуре **1.2** можно выделить четыре линейных трехъядерных медьсодержащих фрагмента двух типов.

В состав фрагмента $\{Cu_3\}$ первого типа (рис. 3.3 а) входят атомы Cu1, Cu2, Cu3, связанные одним дианионом $[L^{1*}]^{2-}$, одной мостиковой молекулой атг и триазольным кольцом $[L^{1*}]^{2-}$ соседнего фрагмента $\{Cu_3\}$. Расстояния между атомами Cu неодинаковы и равны 3.404 Å (Cu1...Cu2) и 3.411 Å (Cu2...Cu3). При координации атомов Cu дианионом $[L^{1*}]^{2-}$ происходит образование одного шестичленного и двух пятичленных хелатных циклов. Атом Cu1 достраивает свое координационное окружение до плоско-квадратного (CuN_2O_2), координируя атом O молекулы воды. Атом O нитрат-аниона, находящийся в экваториальной плоскости, дополняет тригонально-бипирамидальное

координационное окружение атома Cu2 (CuN₂O₃). Атом Cu₃, помимо образования хелатного цикла с [L^{1*}]²⁻, координирует один атом O нитрат-аниона, находящийся в экваториальной плоскости полиэдра, и один атом O молекулы воды в аксиальном положении тетрагональной пирамиды (CuN₂O₃).

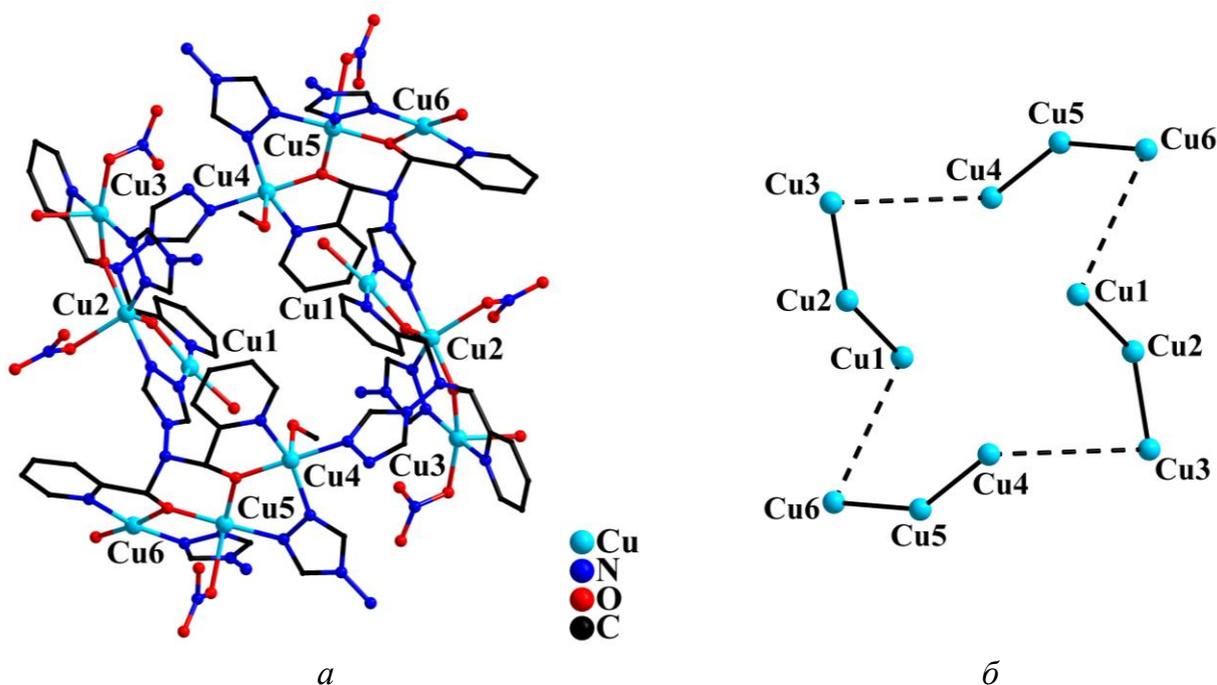


Рисунок 2.3 – Молекулярная структура комплекса **1.2** (*a*, атомы Н, внешнесферные нитрат-анионы и сольватные молекулы не показаны) и его додекаядерный циклический металлоостов (*б*, сплошные линии связывают атомы Cu внутри фрагментов {Cu₃}, пунктирные линии связывают атомы металла соседних фрагментов {Cu₃}).

В состав фрагмента {Cu₃} второго типа входят атомы Cu₄, Cu₅, Cu₆, связанные одним дианионом [L^{1*}]²⁻ и двумя мостиковыми молекулами atr (рис. 3.3 *б*). Расстояния между атомами Cu неодинаковы и равны 3.400 Å (Cu₄...Cu₅) и 3.389 Å (Cu₅...Cu₆). При координации атомов Cu дианионом [L^{1*}]²⁻, аналогично фрагменту первого типа, происходит образование одного шестичленного и двух пятичленных хелатных циклов. Связывание фрагментов {Cu₃} между собой происходит за счёт триазольного кольца дианиона [L^{1*}]²⁻. Атомы Cu₄ и Cu₅ (CuN₂O₃) находятся в тригонально-бипирамидальном и тетрагонально-пирамидальном координационном окружении соответственно, завершающемся за счет атомов O молекулы метанола (Cu₄) и нитрат-аниона (Cu₅). Атом Cu₆ находится в плоско-квадратном окружении (CuN₂O₂), сформированном тремя

донорными атомами $[L^{1*}]^{2-}$, атр и атомом О молекулы воды. Расстояния Cu1...Cu6 и Cu3...Cu4 соседних трехъядерных фрагментов неодинаковы и равны 5.624 и 6.094 Å соответственно. Основные длины связей в структуре **1.2** даны в таблице 1.3.

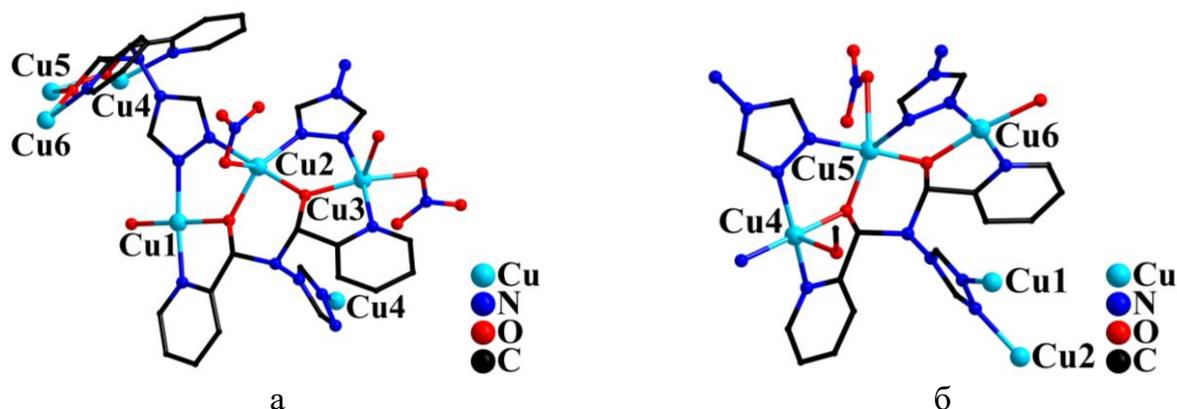


Рисунок 3.3 – Строение трехъядерных медьсодержащих фрагментов в структуре **1.2**, образованных атомами Cu1, Cu2, Cu3 (*а*) и Cu4, Cu5, Cu6 (*б*) (атомы Н не показаны).

Соединение **2.2**, полученное при использовании EtOH в качестве диффундирующего растворителя, имеет 1D-полимерную структуру и состоит из одинаковых трехъядерных фрагментов $\{Cu_3(L^{1*})(atr)_2(NO_3)_2(H_2O)_2\}$, связанных между собой триазольными кольцами дианионов $[L^{1*}]^{2-}$ (рис. 4.3).

В каждом фрагменте $\{Cu_3\}$ три кристаллографически независимых атома меди, Cu1, Cu2 и Cu3, связаны между собой двумя мостиковыми молекулами атр и двумя μ -мостиковыми атомами О одного дианиона $[L^{1*}]^{2-}$, который также образует два хелатных цикла с атомами Cu1 и Cu3 за счет координации пиридинильных атомов N. Расстояния между атомами Cu неодинаковы и равны 3.349 Å (Cu1...Cu2) и 3.399 Å (Cu2...Cu3). Дианион $[L^{1*}]^{2-}$ образует два пятичленных хелатных цикла с терминальными атомами меди Cu1 и Cu3 и один шестичленный хелатный цикл с центральным атомом Cu2. Таким образом, центральный атом Cu2 координирует два атома О лиганда $[L^{1*}]^{2-}$, два атома N двух разных лигандов атр и достраивает свое координационное окружение (CuN_2O_3) за счет атома О молекулы воды до полиэдра, среднего между тетрагональной пирамидой и тригональной бипирамидой. Координационное окружение терминального атома Cu1 (CuN_3O_2) достраивается до тетрагонально-пирамидальной координацией одного атома О молекулы воды и одного атома N лиганда $[L^{1*}]^{2-}$ соседнего трёхъядерного фрагмента. Терминальный атом Cu3, помимо связывания донорных атомов $[L^{1*}]^{2-}$ и атр, координирует два атома О нитрат-анионов, находясь в искаженном

тетрагонально-пирамидальном окружении (CuN_2O_3).

Кратчайшие расстояния между атомами Cu соседних трехъядерных фрагментов в цепочке наблюдаются между парами атомов Cu1...Cu3 (6.965 Å). Расстояния Cu1...Cu1 и Cu1...Cu2 значительно длиннее и равны 7.434 и 7.700 Å соответственно. Основные длины связей в структуре **2.2** приведены в таблице 1.3.

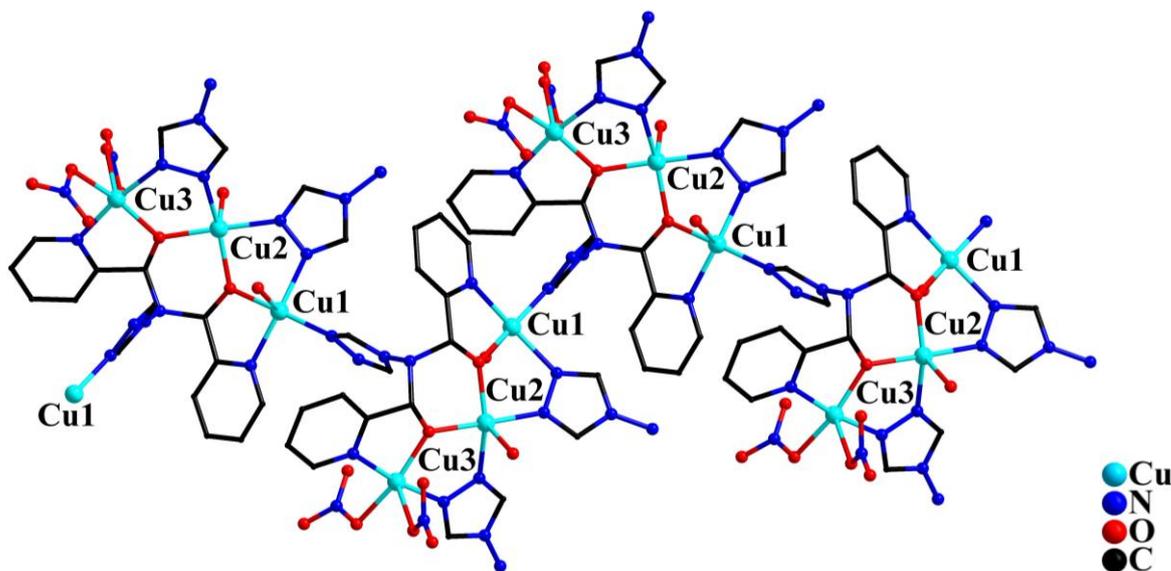


Рисунок 4.3 – Фрагмент полимерной цепи комплекса **2.2** (атомы H, внешнесферные нитрат-анионы и сольватные молекулы не показаны).

Таблица 1.3 – Основные длины связей (d , Å) в структурах **1.2** и **2.2**.

Связь	d	
	1.2	2.2
Cu–O (L^{1*})	1.915(5)–1.973(5)	1.922(5)–1.948(5)
Cu–N (py в L^{1*})	1.963(7)–2.009(7)	1.958(6), 1.994(6)
Cu–N (atr)	1.968(6)–2.106(7)	1.971(6)–2.071(6)
Cu–N (trz в L^{1*})	1.974(6)–1.992(6)	1.967(6)
Cu–O (NO_3)	2.015(4)–2.302(5)	1.991(6)–2.289(6)
Cu–O (H_2O)	1.942(4)–2.265(4)	2.208(7)–2.197(6)
Cu–O (MeOH)	2.207(5)	–

Аналогичную трансформацию, как и при взаимодействии с нитратом меди(II) (схема 3.3), L^1 претерпевает в ходе реакции, проводимой с гетерометаллическим медьсодержащим триметилацетатным комплексом $[\text{Tb}_2\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{piv})_8(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{EtOH}$ в

EtOH [91] (схема 4.3). В результате формируется гетерометаллическое октаядерное соединение $[\text{Tb}_4\text{Cu}_4(\text{OH})_6(\text{piv})_{10}(\text{L}^{1*})_2] \cdot 3\text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3.2**), в состав которого, подобно комплексам **1.2** и **2.2**, входят дианионы полидентатного лиганда $[\text{L}^{1*}]^{2-}$ (рис. 4.3).

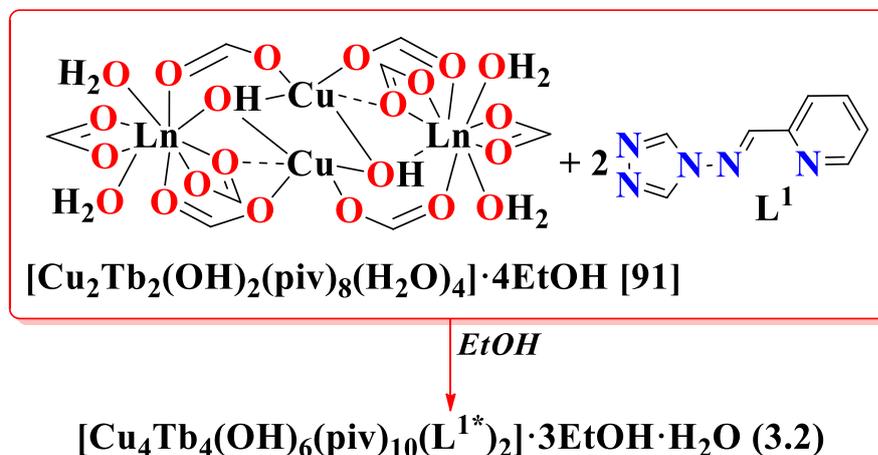


Схема 4.3 – Синтез гетерометаллического комплекса **3.2** (*tert*-бутильные группы в триметилацетат-анионах не показаны).

Строение комплекса **3.2** было установлено методом РСА, в структуре четыре атома Tb и четыре атома Cu связаны между собой шестью μ_3 -мостиковыми OH-группами. Атомы Tb двух типов (Tb1 и Tb2) находятся в центре молекулы, формируя дефектно-дикубановый металлоостов, а атомы Cu, также попарно неэквивалентные (Cu1, Cu2), – на периферии. Атомы Cu2 и Tb2 дополнительно связаны одним μ -мостиковым триметилацетат-анионом, а атомы Cu1 и Tb2 – одним μ -мостиковым и одним хелатно-мостиковым триметилацетат-анионом, образующим трехчленный хелатный цикл с атомом Tb2. Атомы Tb1 и Tb2 дополнительно связаны между собой одним хелатно-мостиковым триметилацетат-анионом, образующим четырехчленный хелатный цикл с атомом Tb1. Атомы Tb1, помимо четырех атомов O μ_3 -мостиковых OH-групп, координируют два атома O одного дианиона $[\text{L}^{1*}]^{2-}$, образующего с Tb1 шестичленный цикл, и достраивают свое координационное окружение тремя атомами O одного хелатно-мостикового и одного монодентатно связанного триметилацетат-аниона. Атомы Tb2 координируют три атома O μ_3 -мостиковых OH-групп, два мостиковых и два хелатно-мостиковых триметилацетат-аниона. Координационный полиэдр Tb1 имеет геометрию трехшапочной тригональной призмы (TbO_9), а Tb2 – додекаэдра с треугольными гранями (TbO_8).

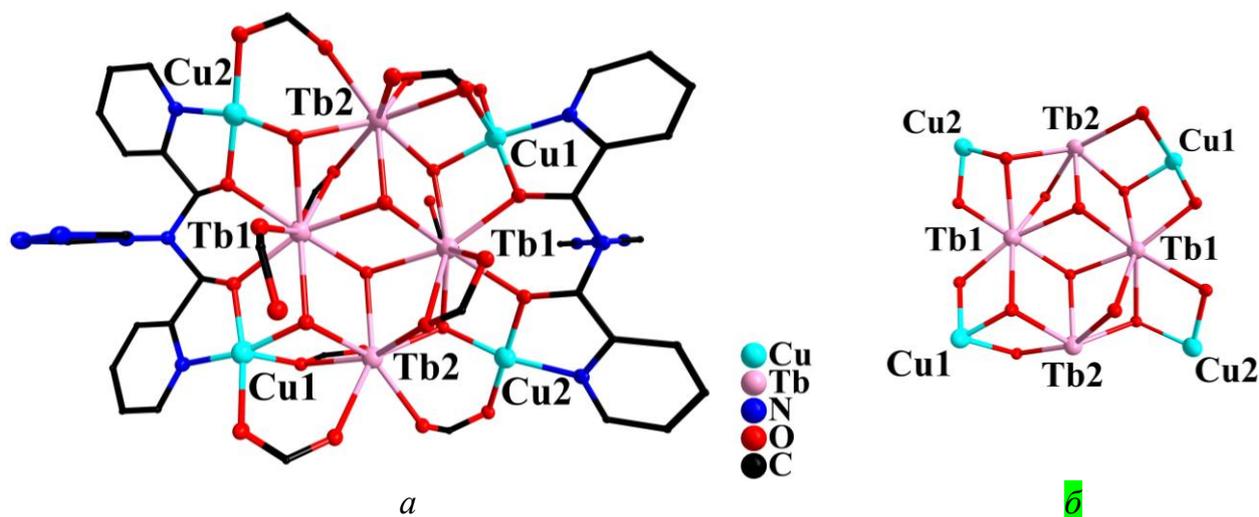


Рисунок 4.3 – Молекулярная структура комплекса 3.2

(*a*, атомы Н, *трет*-бутильные группы и сольватные молекулы не показаны) и его октаэдрный дефектно-дикубановый металлоостов (*б*, показаны только оксо-мостики, связывающие атомы металлов).

Каждый из двух дианионов $[L^{1*}]^{2-}$ связывает по два атома Cu за счет атомов O и атомов N пиридиновых фрагментов, образуя с атомами Cu1 и Cu2 пятичленные хелатные циклы. Атом Cu1 достраивает свое координационное окружение до тетрагонально-пирамидального ($CuNO_4$) за счет атомов O одной OH-группы, одного мостикового и одного хелатно-мостикового триметилацетат-аниона. Атом Cu2 находится в плоско-квадратном окружении ($CuNO_3$) и, помимо координации атомов O и N лиганда $[L^{1*}]^{2-}$, связывает атомы O μ_3 -мостиковой OH-группы и атом O одного μ -мостикового триметилацетат-аниона.

Основные длины связей и кратчайшие межатомные расстояния в соединении 3.2 приведены в таблице 2.3.

Замена исходной соли на хлорид меди(II) в реакциях, аналогичных синтезам 1.2 и 2.2, как в водном растворе, так и в органических растворителях, при комнатной температуре привела к выделению аморфного зеленого осадка. По данным РФА одним из продуктов реакции является известный координационный полимер $\{[Cu(atr)_2Cl]Cl \cdot H_2O\}_n$, содержащий мостиковые хлорид-анионы и молекулы *atr* [114]. Проведение этого синтеза в сольвотермальных условиях (тефлоновый автоклав, $t = 105$ °C, 48 часов) также привело к кристаллизации $\{[Cu(atr)_2Cl]Cl \cdot H_2O\}_n$. Таким образом, показана склонность молекулы азометина L^1 к гидролизу и деструкции в водных растворах в присутствии ионов Cu^{2+} .

Таблица 2.3 – Основные длины связей и кратчайшие межатомные расстояния (d , Å) в структуре **3.2**.

Связь	d	Расстояние	d
Cu–O (L^{1*})	1.883(4)–1.903(5)	Cu1...Tb1	3.447
Cu–O (OH)	1.911(4)–1.911(4)	Cu1...Tb2	3.415
Cu–O (piv)	1.929(5)–2.380(5)	Cu2...Tb1	3.491
Cu–N (L^{1*})	2.351(4)–2.498(4)	Cu2...Tb2	3.712
Tb–O (piv)	2.326(4)–2.559(4)	Tb1...Tb2	3.933, 3.621
Tb–O (OH)	2.351(4)–2.498(4)	Tb1...Tb1	3.997
Tb–O (L^{1*})	2.351(4)–2.351(4)	Tb2...Tb2	6.418

Замена водной среды на ДМСО с последующим диффундированием EtOH в раствор взаимодействующих хлорида меди(II) и L^1 , взятых в соотношении 1 : 1, позволила выделить кристаллы координационного 1D-полимера $[Cu(L^1)Cl_2]_n$ (**4.2**), в состав которого вошли молекулы исходного лиганда (рис. 5.3).

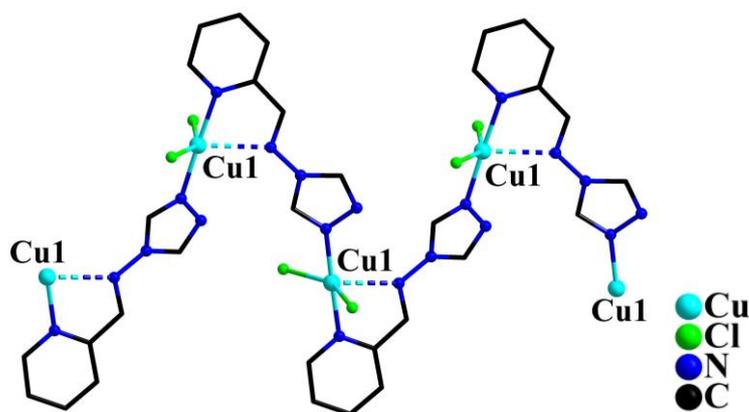


Рисунок 5.3 – Фрагмент полимерной цепи комплекса **4.2** (атомы Н не показаны).

Пунктиром показаны контакты $Cu \cdots N$.

В структуре **4.2** атомы Cu связаны молекулами L^1 в зигзагообразную полимерную цепь за счет координации пиридинового и одного из триазольных атомов N ($Cu-N(py)$ 2.012(5) Å, $Cu-N(trz)$ 2.001(5) Å). Каждый атом металла дополнительно координирует два хлорид-аниона ($Cu-Cl$ 2.293(2), 2.314(3) Å) и образует короткий контакт с атомом N азометинового фрагмента L^1 ($Cu \cdots N$ 2.465(6) Å). (рис. 5.3). Координационный полиэдр меди в **4.2** близок к искаженной тетрагональной пирамиде с удлиненной апикальной

связью Cu–N (CuN₃Cl₂). Кристаллическая структура **4.2** дополнительно стабилизирована за счет межмолекулярных водородных связей C–H...Cl (2.61 и 2.65 Å), объединяющих полимерные цепочки в супрамолекулярный слой (рис. 6.3).

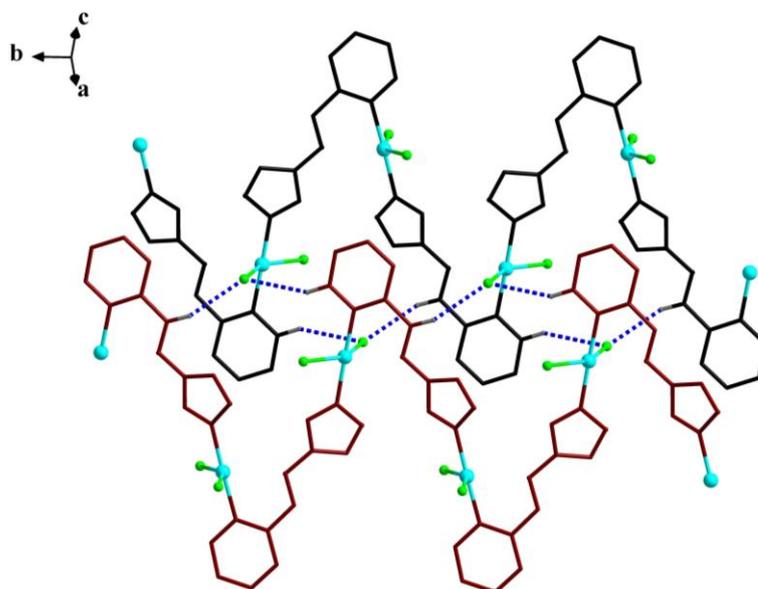


Рисунок 6.3 – Фрагмент кристаллической упаковки соединения **4.2** (атомы Н показаны частично). Пунктирными линиями показаны межмолекулярные водородные связи Н...Cl.

Взаимодействие солей меди(II), содержащих остатки органических кислот, таких как уксусная или триметилуксусная, с L¹ в MeCN приводило к формированию непригодных для PCA кристаллов, поэтому состав и строение продуктов этих реакций установить не удалось.

Замена исходного хлорида меди(II) на хлорид цинка(II) в реакции с L¹ в водном растворе привела к выделению кристаллов мооядерного комплекса [Zn(L¹)₂Cl₂]·H₂O (**5.2**). Присутствие в структуре **5.2** молекул L¹ подтверждает, что трансформацию азометина в водной среде катализируют именно аквакатионы Cu²⁺. В отличие от **4.2**, в структуре **5.2** две молекулы L¹ проявляют исключительно монодентатную координацию и связаны с атомом Zn за счет атомов N триазольных колец (Zn–N 2.008(10), 2.034(9) Å). Дополнительно атом Zn координирует два хлорид-аниона (Zn–Cl 2.227(3), 2.230(3) Å) (рис. 7.3). Координационный полиэдр цинка имеет форму тетраэдра (ZnN₂Cl₂), искаженного за счет удлинения связей Zn–Cl относительно связей Zn–N. В кристаллической упаковке молекулы **5.2** связаны в супрамолекулярные слои за счет водородных связей C–H...O (2.32, 2.58 Å), O–H...Cl (2.34, 2.46 Å), в образовании

которых принимают участие сольватные молекулы воды, а также C–H...Cl (2.77, 2.79 Å), C–H...N (2.41, 2.62 Å) (рис. 8.3).

Реакция нитрата цинка(II) с L^1 в различных органических растворителях не позволила выделить кристаллы, пригодные для РСА, а кристаллизация из воды привела к формированию маслообразного продукта.

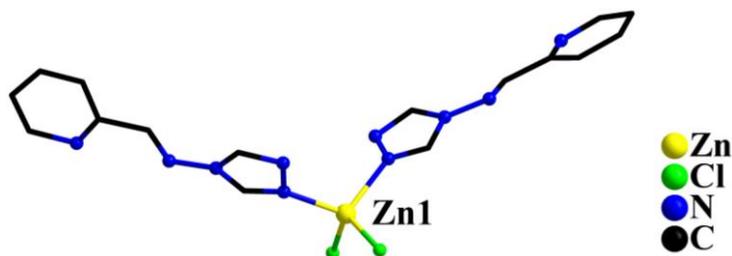


Рисунок 7.3 – Молекулярная структура комплекса **5.2** (сольватные молекулы воды и атомы Н не показаны).

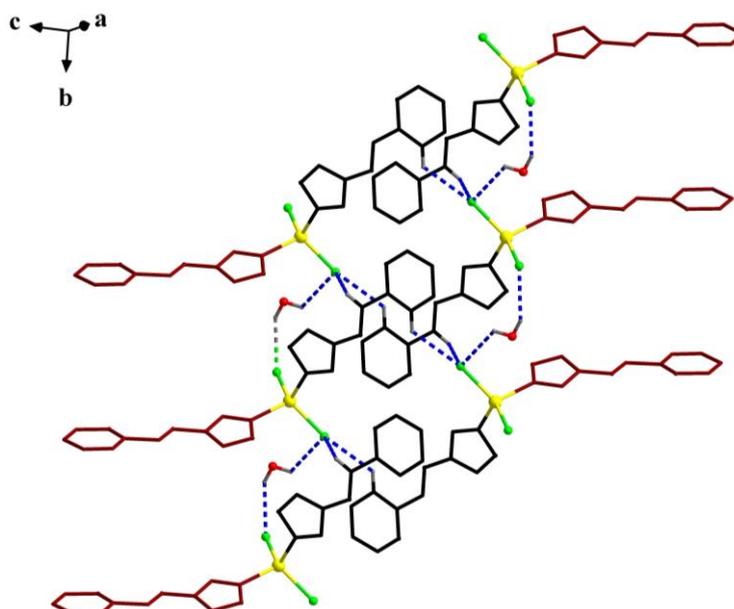


Рисунок 8.3 – Фрагмент кристаллической упаковки молекул **5.2** (атомы Н показаны частично). Пунктирными линиями показаны избранные водородные связи Н...Cl.

Замена исходной соли цинка на $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ и проведение реакции в смеси растворителей (MeOH : MeCN = 1 : 1) позволила выделить кристаллы трёхъядерного комплекса $[Zn_3(OAc)_6(L^1)_2]$ (**6.2**), который образуется независимо от соотношения исходных реагентов. В структуре **6.2** два терминальных атома Zn1 связаны с центральным атомом Zn2 шестью μ -мостиковыми ацетат-анионами (Zn–O 1.9652(17)–

2.1035(16) Å). Терминальные атомы Zn1 координируют по одной молекуле лиганда L¹, образующей пятичленный хелатный цикл за счет связывания пиридинового и азометинового атомов N (Zn–N 2.055(2), 2.416(19) Å) (рис. 9.3). Расстояния Zn1...Zn2 и Zn2...Zn1 одинаковы и равны 3.257 Å. Координационные полиэдры Zn1 имеют геометрию искаженной тригональной бипирамиды (ZnN₂O₃). Центральный атом Zn2 находится в октаэдрическом координационном окружении (ZnO₆).

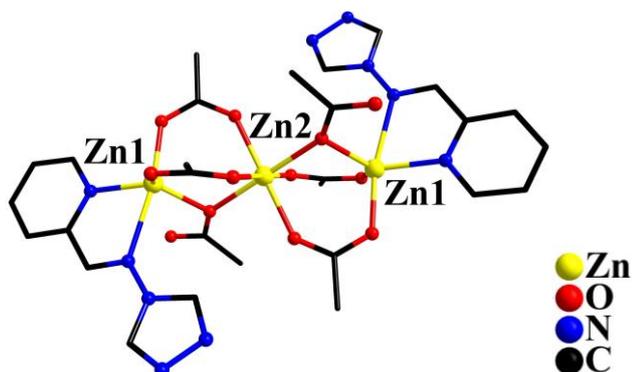


Рисунок 9.3 – Молекулярная структура комплекса **6.2** (атомы Н не показаны).

Реакция нитрата марганца(II) с L¹ в соотношении 1 : 1, 1 : 2 или 1 : 3 в EtOH на воздухе, также, как и в случае солей меди(II), привела к деструкции L¹ с образованием исходного атр, создающего слабоосновную среду, которая способствует медленному окислению Mn²⁺ до Mn³⁺ кислородом воздуха. Из реакционного раствора были получены кристаллы линейного ионного 1D-полимера {[Mn^{III}(atr)₃](NO₃)₃]_n (**7.2**), в структуре которого соседние атомы Mn связаны между собой тремя μ-мостиковыми молекулами атр за счет координации триазольных атомов N (Mn–N 2.224(8) Å) (рис. 10.3). Атомы Mn находятся в октаэдрическом окружении шести атомов N (MnN₆), а расстояния между ними равны 4.063 Å. Заряд полимерной цепи [Mn^{III}(atr)₃]_n³ⁿ⁺ компенсирован внешнесферными нитрат-анионами, по три на каждый элементарный фрагмент.

Замена исходной соли на хлорид или ацетат марганца(II) в EtOH приводила к формированию мелкокристаллического осадка. При взаимодействии нитрата или хлорида кобальта(II) с L¹ в MeCN, EtOH или MeOH из раствора выделялся поликристаллический оранжевый продукт, хорошо растворимый в H₂O и ДМСО. Однако диффузия различных полярных растворителей в реакционные растворы в H₂O или ДМСО не привела к выделению кристаллического продукта.

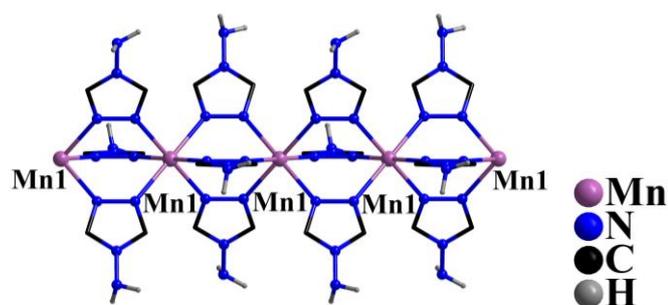


Рисунок 10.3 – Фрагмент полимерной цепи комплекса **7.2** (атомы Н при атомах С и внешнесферные нитрат-анионы не показаны).

В отличие от L^1 , наличие пиридилного атома N в мета-положении в молекуле азометина L^2 определяет его исключительно мостиковую координацию при формировании комплексов с ионами $3d$ -металлов (рис. 11.3). Как показал обзор литературы, одновременная координация пиридилного и триазольных атомов азота L^2 приводит к формированию координационных полимеров **7.1-10.1**.

Было установлено, что реакции L^2 с неорганическими солями $3d$ -металлов, нитратами или хлоридами приводят к образованию осадков, состав которых не удалось определить.

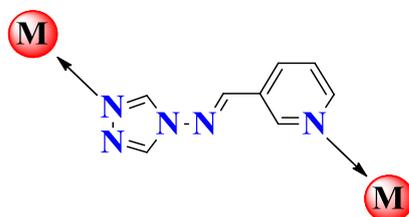


Рисунок 11.3 – Типичные способы координации молекулы L^2 по данным литературного обзора.

Использование в реакциях с L^2 карбоксилатов меди(II) и цинка(II) позволило получить серию координационных соединений 1D-полимерного строения. Так, в результате взаимодействия ацетата меди(II) с L^2 , в зависимости от используемого растворителя, MeCN или MeOH, были получены схожие по строению соединения $\{[Cu_2(OAc)_4(L^2)] \cdot 2MeCN\}_n$ (**8.2**) и $\{Cu_2(OAc)_4(L^2)\} \cdot MeOH\}_n$ (**9.2**), отличающиеся сольватным составом. Структуры **8.2** и **9.2** образованы биядерными фрагментами $\{Cu_2(OAc)_4\}$, в которых два типа независимых атомов Cu (Cu1 и Cu2) связаны между собой четырьмя μ -мостиковыми карбоксилат-анионами. Каждый атом Cu1

координирует один атом N пиридинового фрагмента молекулы L^2 , связанной за счет атома N триазольного фрагмента с атомом Cu2 соседнего биядерного фрагмента $\{Cu_2(OAc)_4\}$, в результате чего формируется зигзагообразная полимерная цепь (рис. 12.3). Оба типа атомов Cu находятся в тетрагонально-пирамидальном окружении ($CuNO_4$, $\tau = 0.109, 0.104$), образованном четырьмя атомами O в основании полиэдра и одним атомом N в его апикальной позиции. Основные длины связей и межатомные расстояния в структурах **8.2** и **9.2** даны в таблице 3.3.

Как показал обзор литературы, соединения подобного типа часто формируются в системах с катионами меди(II), карбоксилат-анионами и мостиковыми N-донорными лигандами. Их общей чертой является наличие биядерных тетракарбоксилатных медьсодержащих фрагментов, связанных между собой полидентатным органическим лигандом с образованием полимерных структур различной размерности [73, 115–118].

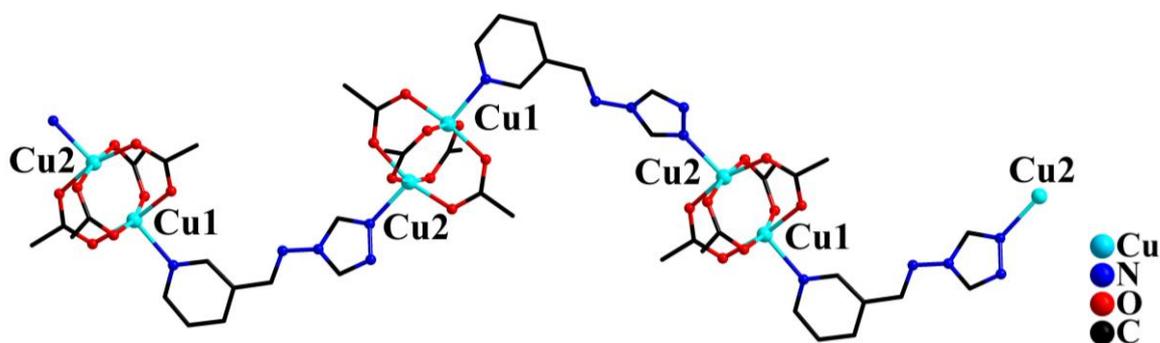


Рисунок 12.3 – Фрагмент полимерной цепи комплекса **8.2** (атомы H и сольватные молекулы не показаны).

При использовании в реакции с L^2 триметилацетата меди(II) $[Cu_2(piv)_4(Hpiv)_2]$ в качестве исходного соединения наблюдалась зависимость состава и строения формирующегося продукта от природы используемого растворителя. Так, проведение синтеза в MeCN привело к образованию 1D-полимера $\{[Cu_2(piv)_4(L^2)] \cdot MeCN\}_n$ (**10.2**), имеющего схожее строение с **8.2** и **9.2**. Структура **10.2** образована биядерными фрагментами $\{Cu_2(piv)_4\}$, в которых два атома Cu связаны между собой четырьмя μ -мостиковыми триметилацетат-анионами. В составе $\{Cu_2(piv)_4\}$ два типа кристаллографически независимых атомов меди, Cu1 и Cu2. Каждый атом Cu1 за счет атома N пиридинного фрагмента координирует одну молекулу L^2 , связанную, в свою очередь, с атомом Cu2 соседнего биядерного фрагмента за счет атома N триазольного

кольца, в результате чего формируется зигзагообразная полимерная цепь. Оба типа атомов меди, Cu1 и Cu2, находятся в тетрагонально-пирамидальном координационном окружении (CuNO_4 , $\tau = 0.10, 0.09$), сформированном четырьмя атомами O карбоксильных групп триметилацетат-анионов, лежащих в основании полиэдра, и атомом N в аксиальном положении (рис. 13.2). Основные длины связей и межатомные расстояния в структуре **10.2** даны в таблице 3.3.

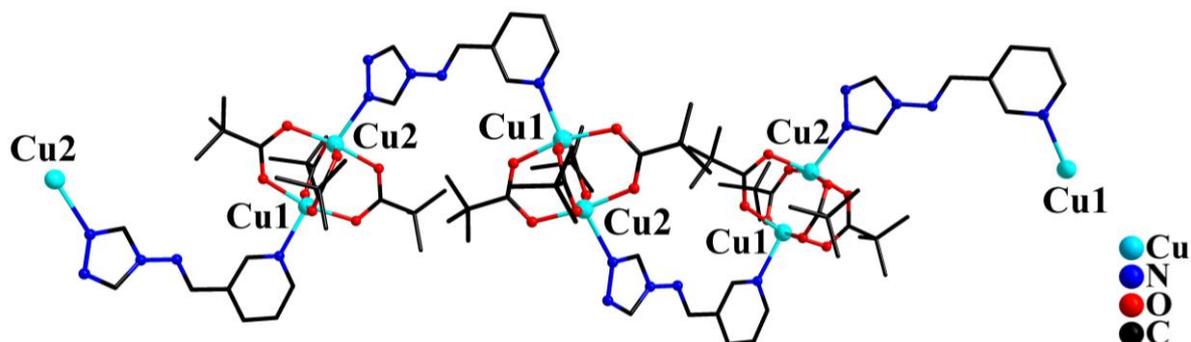


Рисунок 13.3 – Фрагмент полимерной цепи комплекса **10.2** (атомы Н и сольватные молекулы не показаны).

Таблица 3.3 – Основные длины связей и межатомные расстояния (d , Å) в структурах **8.2–10.2**.

Связь/расстояние	d		
	8.2	9.2	10.2
Cu...Cu	2.634	2.647	2.620
M–O (OAc/piv)	1.9460(18)–1.9990(18)	1.964(6)–2.008(6)	1.939(4)–1.998(4)
M–N (py)	2.207(2)	2.191(7)	2.175(5)
M–N (trz)	2.166(2)	2.204(6)	2.284(5)

Аналогичная реакция в MeOH или EtOH при соотношении исходных реагентов 1 : 1 приводила к кристаллизации смеси двух соединений: $\{[\text{Cu}_6(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{L}^2)_2(\text{ROH})_2] \cdot 4\text{ROH}\}_n$ (**11.2**: R = Et, **12.2**: R = Me) и $[\text{Cu}(\text{piv})_2\text{L}^2]_n$ (**13.2**). Изменение соотношения на 3 : 2 и добавление Et_3N к реакционной смеси в соответствующем растворителе позволило выделить комплексы **11.2** и **12.2** в чистом виде. При проведении реакций в спирте с избытком лиганда ($\text{Cu} : \text{L}^2 = 1 : 3$) комплекс **13.2** был выделен в качестве единственного продукта (схема 5.3).

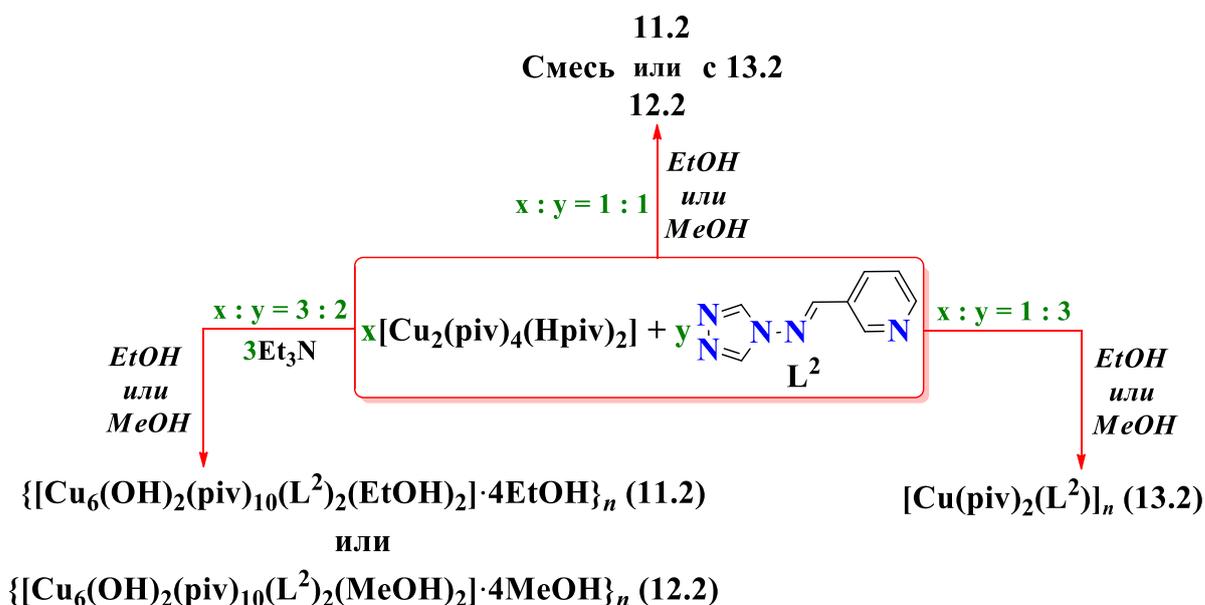


Схема 5.3 – Особенности формирования координационных полимеров меди(II) с L^2 в спиртах.

Комплексы **11.2** и **12.2** имеют схожее строение. В этих структурах два типа полядерных медьсодержащих фрагментов, чередуясь, связаны в полимерную цепь за счет координации триазольных и пиридиньных атомов N мостиковых молекул L^2 (рис. 14.3 и 15.3). Во фрагменте первого типа четыре атома Cu связаны между собой двумя μ_3 -мостиковыми OH-группами и двумя μ -мостиковыми триметилацетат-анионами. При этом в составе фрагмента можно выделить два типа кристаллографически независимых атомов Cu, концевые Cu1 и центральные Cu2, которые дополнительно попарно связаны за счет координации двух атомов N триазольного фрагмента L^2 . Атом Cu1 координирует одну молекулу растворителя (*EtOH* для **11.2** и *MeOH* для **12.2**) и один триметилацетат-анион, а атом Cu2 – только один монодентатный триметилацетат-анион, находясь в тетрагонально-пирамидальном координационном окружении ($CuNO_4$, $\tau = 0.004$). Основания координационных полиэдров Cu1 и Cu2 образованы атомами O мостикового и монодентатного триметилацетат-анионов, атомом O OH-группы и атомом N триазольного фрагмента L^2 . В аксиальном положении координационного полиэдра Cu1 находится атом O молекулы *EtOH* (**11.2**) или *MeOH* (**12.2**), а в случае Cu2 – атом O второй μ_3 -мостиковой OH-группы. Во фрагменте второго типа два эквивалентных атома меди (Cu3) связаны между собой четырьмя μ -мостиковыми триметилацетат-анионами. Оба атома металла находятся в тетрагонально-пирамидальном окружении,

образованном четырьмя атомами О карбоксилат-анионов в основании и одним атомом N пиридинного фрагмента L², занимающим аксиальную позицию (CuNO₄, τ = 0.002). Основные длины связей и межатомные расстояния в структурах **11.2** и **12.2** даны в таблице 4.3.

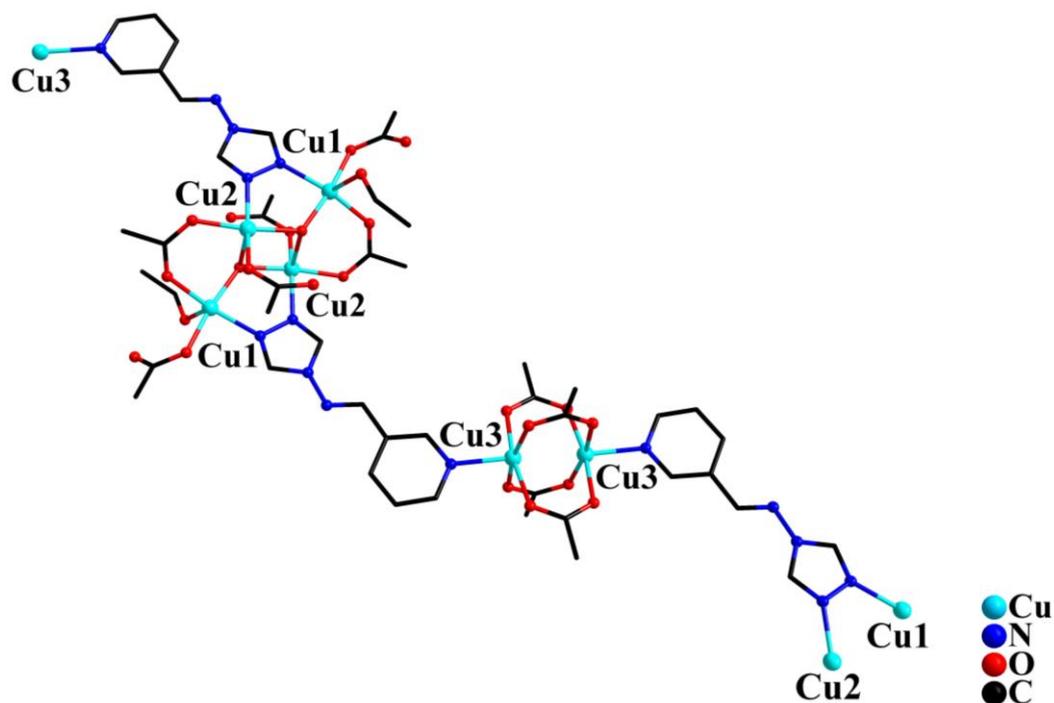


Рисунок 14.3 – Фрагмент полимерной цепи комплекса **11.2** (атомы Н, метильные группы и сольватные молекулы не показаны).

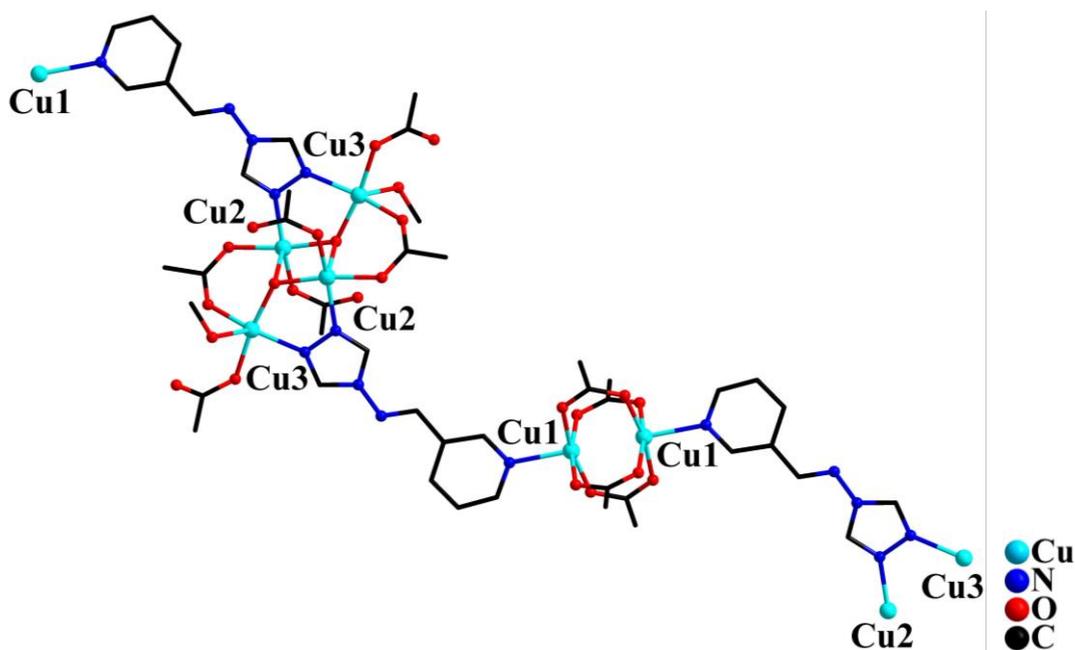


Рисунок 15.3 – Фрагмент полимерной цепи комплекса **12.2** (атомы Н, метильные группы и сольватные молекулы не показаны).

Таблица 4.3 – Основные длины связей и межатомные расстояния (d , Å) в структурах **11.3** и **12.3**.

Связь/расстояние	d	
	11.2	12.2
Cu1···Cu2	3.249	3.252
Cu2···Cu2	3.079	3.068
Cu3···Cu3	2.596	2.585
Cu–O (μ -piv)	1.943(2)–1.975(3)	1.933(6)–1.966(6)
Cu–O (piv)	1.946(2), 1.935(3)	1.947(4), 1.924(4)
Cu–O (μ_3 -OH)	1.922(2)–2.273(3)	1.913(4)–2.266(4)
Cu–O (MeOH/EtOH)	2.248(3)	2.267(4)
Cu–N (trz)	2.025(3), 2.003(3)	2.003(5), 2.002(5)
Cu–N (py)	2.175(3)	2.182(5)

Как сказано выше, для карбоксилатных комплексов меди(II) характерно образование биядерных фрагментов $\{Cu_2(\mu-RCOO)_4\}$. При этом в условиях синтеза, способствующих протеканию процессов гидролиза (сольвотермальный синтез при высоких температурах, увеличение pH), биядерные фрагменты могут трансформироваться с образованием тетраядерных блоков $\{Cu_4(\mu_3-OH)_2(\mu-RCOO)_x\}$ с металлостовом типа «бабочка» [116, 116, 116, 119]. Однако ни одного соединения полимерного строения, в котором чередовались бы биядерные и тетраядерные медьсодержащие фрагменты, ранее известно не было.

Структура **13.2** образована моноядерными фрагментами $\{Cu(piv)_2\}$, в которых атом Cu координирует два триметилацетат-аниона: один из них образует с атомом металла четырехчленный хелатный цикл, а второй – связан монодентатно. Медьсодержащие фрагменты связаны в линейную полимерную цепь мостиковыми молекулами L^2 за счет атомов N триазольного и пиридилного колец, которые достраивают координационное окружение меди до искаженного тетрагонально-пирамидального (CuN_2O_3 , $\tau = 0.05$) (рис. 16.3). Основные длины связей и межатомные расстояния в структуре **13.2** даны в таблице 5.3.

Примечательно, такие моноядерные фрагменты редко встречаются среди карбоксилатных комплексов меди(II). Например, для триметилацетатсодержащих

соединений известен только один 1D-полимер $[\text{Cu}(\text{piv})_2\text{X}]_n$ (где X – 1,2-бис-(4-пиридил)этилен), имеющий схожее с комплексом **13.2** строение [120].

Стоит отметить, что взаимодействие комплекса $[\text{Tb}_2\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{piv})_8(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{EtOH}$ [91] с L^2 в EtOH приводит к разрушению гетерометаллического металлостова и кристаллизации **13.2**.

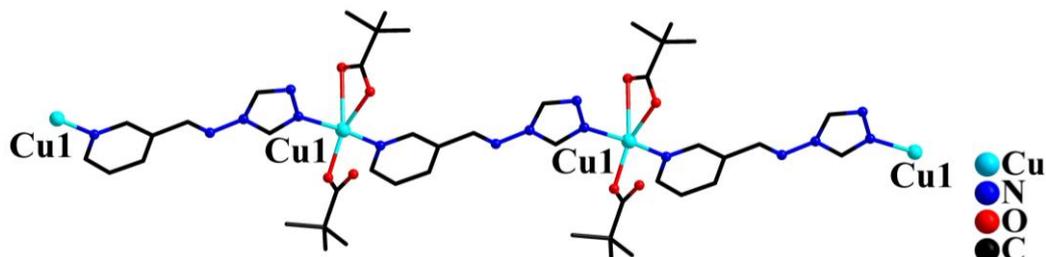


Рисунок 16.3 – Фрагмент полимерной цепи комплекса **13.2** (атомы Н не показаны).

Взаимодействие ацетата цинка(II) с L^2 в смеси растворителей (MeOH : MeCN = 1 : 1) привело к формированию кристаллов комплекса $[\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{L}^2)]_n$ (**14.2**). Структура **14.2** образована моноядерными фрагментами $\{\text{Zn}(\text{OAc})_2\}$, связанными в линейную полимерную цепь молекулами L^2 , координированными за счет пиридинового и одного из триазольных атомов N (рис. 17.3). Все атомы цинка в структуре **14.2** находятся в тетраэдрическом координационном окружении (ZnO_2N_2), образованном двумя атомами O двух монодентатно координированных ацетат-анионов и двумя атомами N лиганда L^2 . Основные длины связей и межатомные расстояния в структуре **14.2** даны в таблице 5.3.



Рисунок 17.3 – Фрагмент полимерной цепи комплекса **14.2** (атомы Н не показаны).

При взаимодействии триметилацетата цинка(II) с L^2 в спиртах или MeCN формировался кристаллический осадок. Синтез, проведенный в смеси растворителей (MeOH : MeCN = 1 : 1), позволил выделить кристаллы комплекса $[\text{Zn}(\text{piv})_2(\text{L}^2)]_n$ (**15.2**). Строение **15.2** схоже с **10.2**: линейная полимерная цепь соединения образована моноядерными фрагментами $\{\text{Zn}(\text{piv})_2\}$, связанными между собой молекулами L^2 , координированными за счет пиридинового и одного из триазольных атомов N (рис. 18.3). Все атомы Zn в структуре **15.2** находятся в тетраэдрическом координационном

окружении (ZnO_2N_2), образованном двумя атомами O двух монодентатно координированных триметилацетат-анионов и двумя атомами N лиганда L^2 . Основные длины связей и межатомные расстояния в структуре **15.2** даны в таблице 5.3.

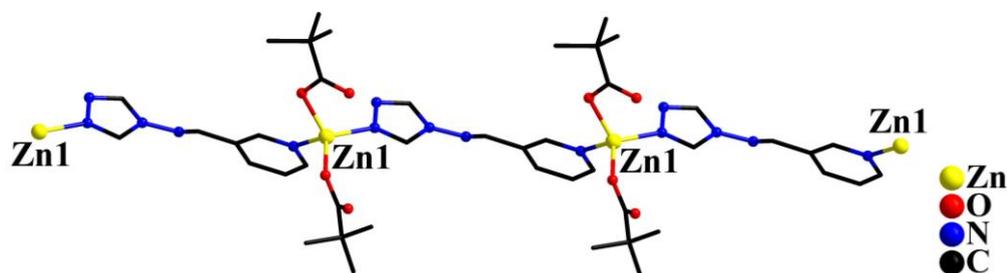


Рисунок 18.3 – Фрагмент полимерной цепи комплекса **15.2** (атомы H не показаны).

Таблица 5.3 – Основные длины связей и межатомные расстояния (d , Å) в структурах **13.2–15.2**.

Связь/расстояние	d		
	13.2 (M = Cu)	14.2 (M = Zn)	15.2 (M = Zn)
M...M	11.758	10.582	10.728
M–O (OAc/piv)	1.946(4)–2.321(10)	1.944(2), 1.953(2)	1.925(6), 1.955(6)
M–N (py)	2.015(4)	2.061(2)	2.071(7)
M–N (trz)	1.986(4)	2.024(2)	2.026(7)

3.2.1. Комплексы 3d-металлов с пирролсодержащим азометином

Наличие протонированного атома N в пиррольном фрагменте азометинового лиганда HL^{14} 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 $[\text{L}^{14}]^-$ азометина, при этом возможно формирование хелатного цикла с атомом металла (рис. 19.3). Литературный обзор показал, что во всех известных координационных соединениях с HL^{14} атом азота пиррольного фрагмента не вовлечен в координацию металлоцентра. Однако известны комплексы 3d-металлов ($\text{Mn}^{\text{II/III}}$, $\text{Co}^{\text{II/III}}$, Cu^{II} , Zn^{II}) с различными азометинами на основе пиррол-2-карбальдегида, при формировании которых в жестких условиях происходит депротонирование пиррольного атома N [50, 121, 122].

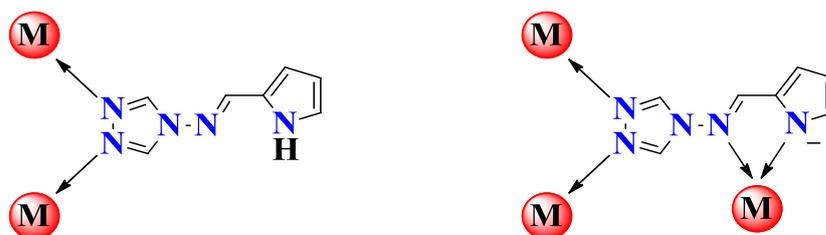


Рисунок 19.3 – Возможные способы координации HL^{14} в его молекулярной и анионной форме на основе литературных данных.

Взаимодействием хлорида цинка(II) с HL^{14} в соотношении 1:1 в смеси растворителей ($EtOH : H_2O = 1 : 3$) был получен молекулярный комплекс $[Zn(HL^{14})_2Cl_2]$ (**16.2**), имеющий схожее строение с комплексом **5.2**. Координационное окружение атома Zn имеет геометрию искаженного тетраэдра (ZnN_2Cl_2), который образован двумя триазольными атомами N двух монодентатных молекул HL^{14} ($Zn-N$ 2.007(3), 2.011(3) Å) и двумя атомами хлора ($Zn-Cl$ 2.2256(10), 2.2832(9) Å) (рис. 20.3). В кристаллической упаковке молекулы **16.2** связаны в супрамолекулярные слои за счет водородных связей с участием атомов водорода пиррольных фрагментов $N-H...N$ (2.15 Å), $N-H...Cl$ (2.41 Å) (рис. 21.3).



Рисунок 20.3 – Молекулярная структура комплекса **16.2** (атомы H при атомах C не показаны).

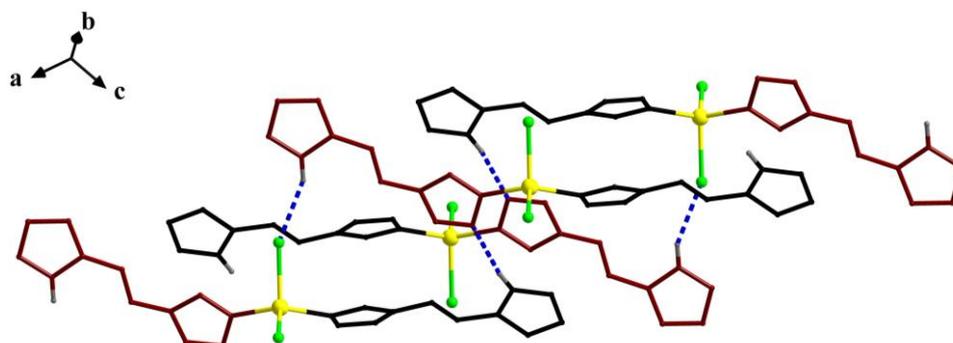


Рисунок 21.3 – Фрагмент кристаллической упаковки молекул **16.2** (атомы H показаны частично). Пунктирными линиями показаны избранные водородные связи $N...Cl$ и $N...N$.

При замене исходной соли на нитрат или ацетат цинка(II) в реакции с HL¹⁴ в различных условиях происходит формирование бесцветных игольчатых кристаллов, непригодных для РСА. Также не удалось охарактеризовать продукты аналогичных реакций с добавлением триэтиламина для депротонирования азометина.

Реакции нитрата кобальта(II) с HL¹⁴, взятых в различных соотношениях (1 : 1; 1 : 2), привели к формированию трехъядерного комплекса [Co^{II}₃(HL¹⁴)₆(H₂O)₆](NO₃)₆·3H₂O (**17.2**). В структуре **17.2** три атома Co связаны между собой шестью мостиковыми молекулами HL¹⁴ за счет координации атомов N триазольных колец (Co–N 2.102(5)–2.154(5) Å) с образованием линейного металлоостова (угол Co–Co–Co 180°). Терминальные атомы Co2 дополнительно координируют по три атома O монодентатных молекул воды (Co–O 2.064(5)–2.107(5) Å), находясь в октаэдрическом координационном окружении (CoN₃O₃). Центральный атом Co1 также находится в искаженном октаэдрическом координационном окружении шести атомов N (CoN₆) (рис. 22.3). Заряд катионного комплекса [Co^{II}₃(HL¹⁴)₆(H₂O)₆]⁶⁺ компенсирован шестью внешнесферными нитрат-анионами.

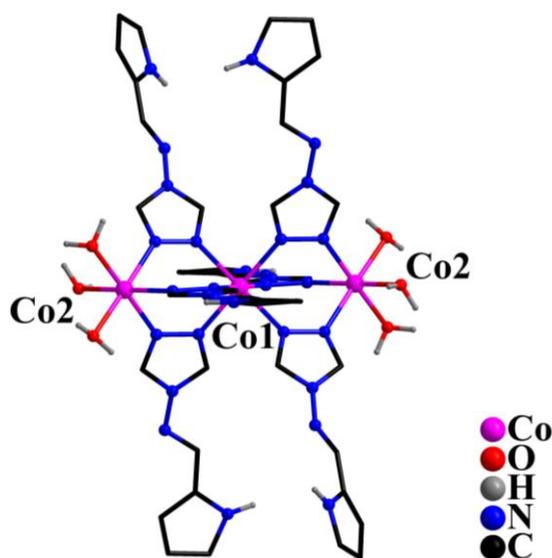


Рисунок 22.3 – Структура катионного трехъядерного комплекса **17.2** (внешнесферные нитрат-анионы, сольватные молекулы воды и атомы Н при атомах С не показаны).

Как показал обзор литературы, формирование трехъядерных молекул подобного типа часто происходит в системах с катионами кобальта(II) и производными 1,2,4-триазола [123–126].

Замена в аналогичной реакции исходной соли на ацетат кобальта(II) и добавление

Et₃N (Co : HL¹⁴ : Et₃N = 2 : 1 : 1) в MeOH привели к образованию тетраядерного комплекса [Co^{II}₄(OMe)₂(OAc)₆(HL¹⁴)₂(MeOH)₂]·4MeOH (**18.2**). Структура **18.2** образована четырьмя атомами Co двух типов (Co1 и Co2), связанными между собой атомами O двух μ₃-мостиковых OMe-групп (Co–O 2.054(2)–2.085(2) Å) с формированием металлостова типа «бабочка». Атомы Co1 и Co2 попарно связаны двумя мостиковыми молекулами HL¹⁴ за счет координации триазольных атомов N (Co–N 2.117(2), 2.120(2) Å) и четырьмя μ-мостиковыми ацетат-анионами (Co–O 2.073(2)–2.142(2) Å). Атом Co1 дополнительно координирует молекулу MeOH (Co–O 2.077(2) Å), а Co2 – хелатирующий ацетат-анион (Co–O 2.110(2), 2.181(2) Å), находясь в октаэдрическом координационном окружении (CoNO₅) (рис. 23.3).

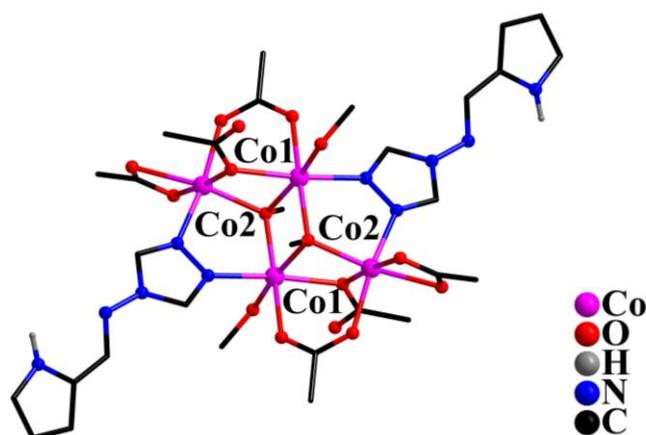


Рисунок 23.3 – Молекулярная структура тетраядерного комплекса **18.2** (сolvатные молекулы MeOH и атомы H при атомах C не показаны).

Реакция нитрата марганца(II) с HL¹⁴ в EtOH привела к формированию бесцветных игольчатых кристаллов, непригодных для PCA. Также в реакционной смеси со временем наблюдалось образование коричневого осадка, предположительно, связанное с гидролизом и медленным окислением ионов Mn²⁺.

Реакция хлорида марганца(II) с HL¹⁴ в соотношении 1 : 1 в EtOH привела к формированию кристаллов соединения [Mn^{II}(HL¹⁴)(H₂O)Cl₂]_n (**19.2**). Для того, чтобы выделить продукт, в состав которого входят анионы [L¹⁴]⁻, в реакционную смесь было добавлено органическое основание, Et₃N. Однако в результате формировался желтый аморфный осадок, который впоследствии переходил в коричневый аморфный осадок, по-видимому, гидроксид марганца(III). Соединение **19.2** представляет собой координационный 1D-полимер, зигзагообразная цепь которого образована атомами Mn,

связанными между собой за счет атомов N триазольных колец HL¹⁴ (Mn–N 2.244(2), 2.259(2) Å) и мостиковых хлорид-анионов (Mn–Cl 2.5361(7), 2.5898(7) Å). Расстояние Mn...Mn составляет 4.010 Å, а угол Mn–Mn–Mn между тремя соседними атомами металла – 166°. Каждый металлоцентр дополнительно координирует атом O монодентатной молекулы воды (Mn–O 2.237(2) Å) и достраивает свое координационное окружение до искаженного октаэдрического (MnN₂OCl₃) за счет одного монодентатного хлорид-аниона (Mn–Cl 2.5166(8) Å) (рис. 24.3).

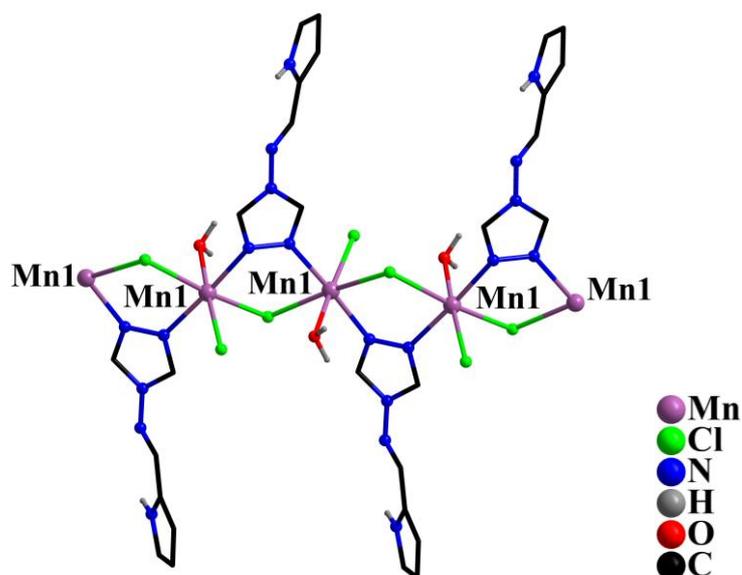


Рисунок 24.3 – Фрагмент полимерной цепи комплекса **19.2** (атомы Н при атомах С не показаны).

Установлено, что в реакциях неорганических солей меди(II) с HL¹⁴ формируются аморфные осадки, а в случае использования ацетата или триметилацетата меди(II) образуются непригодные для РСА кристаллы. И только взаимодействие трифторацетата меди(II) с HL¹⁴ в соотношении 1:1 в MeCN позволило выделить кристаллы трехъядерного соединения [Cu₃(OH)(tfac)₄(HL¹⁴)₃(MeCN)₂](tfac) (**20.2**). В структуре **20.2** все три независимых атома меди (Cu1, Cu2, Cu3) имеют разное координационное окружение. Металлоцентры связаны между собой тремя мостиковыми молекулами HL¹⁴ за счет координации атомов N триазольных колец (Cu–N 1.960(12)–1.995(12) Å) и атома O μ₃-мостиковой OH-группы (Cu–O 1.984(10)–2.000(9) Å) с образованием плоского треугольного металлоостова (Cu1...Cu2 3.406 Å, Cu2...Cu3 3.282 Å, Cu1...Cu3 3.383 Å). Атомы Cu2 и Cu3 дополнительно связаны одним μ-мостиковым трифторацетат-анионом (Cu–O 2.210(11), 2.322(13) Å). Атом Cu1 достраивает свое координационное окружение

до тетрагонально-пирамидального (CuN_2O_3 , $\tau = 0.49$) за счет двух атомов O (Cu-O 1.954(10), 2.233(11) Å) монодентатных трифторацетат-анионов, а атом Cu2 – за счет одного атома O мостикового карбоксилат-аниона (Cu-O 1.969(10) Å) (CuN_2O_3 , $\tau = 0.47$). Атом Cu3 находится в октаэдрическом координационном окружении (CuN_4O_2), которое дополняется атомами N двух монодентатных молекул MeCN (Cu-N 1.968(13), 2.523(16) Å) (рис. 25.3).

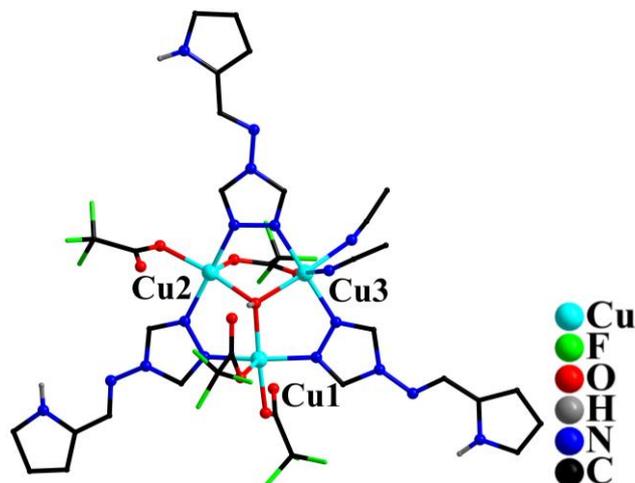


Рисунок 25.3 – Молекулярная структура трехъядерного комплекса **20.2** (внешнесферный трифторацетат-анион, атомы H при атомах C не показаны).

3.1.3. Комплексы *3d*-металлов с азометинами, содержащими фрагмент фенола или оксихинолина

Положение гидроксильной группы в HL^5 способствует образованию хелатного цикла с ионом *3d*-металла при условии ее депротонирования. Как показал обзор литературы, для аниона $[\text{L}^5]$ редко наблюдается мостиковая координация с участием атома кислорода OH-группы (рис. 26.3).

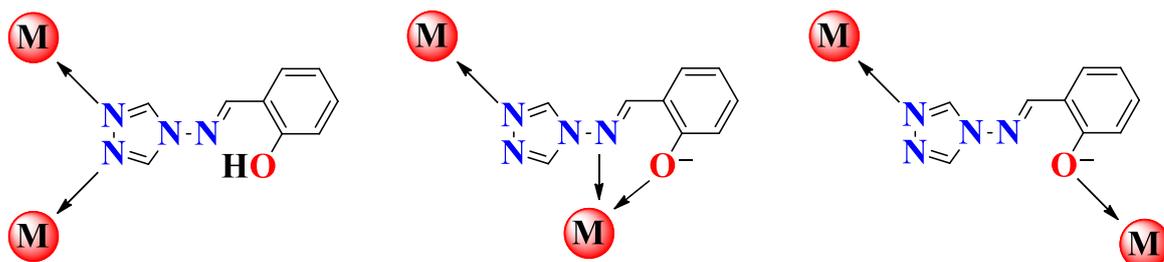


Рисунок 26.3 – Возможные способы координации HL^5 в его молекулярной и анионной форме, на основании литературных данных.

Азотметиноый лиганд HL^{29} ранее не был известен, но можно предположить, что его координационные возможности будут схожи с HL^5 . Однако для HL^{29} образование хелатного цикла будет происходить с участием атома N хинолинового фрагмента, а не азотметиноой группы, как в известных соединениях с другими оксихинолинсодержащими азотметинами [127–130].

При взаимодействии солей меди(II) с HL^5 в MeOH независимо от добавления Et_3N , природы противоиона и соотношения реагентов происходило образование малорастворимого коричневого осадка. Коричневые монокристаллы соединения $[Cu(L^5)_2]$ (**21.2**) удалось получить только в результате реакции трифторацетата меди(II) с лигандом, взятым в недостатке, в ДМСО путем медленной диффузии паров MeOH в реакционный раствор. В структуре **21.2** атом Cu координирует два иминовых атома N и два атома O депротонированных OH-групп двух хелатирующих анионов $[L^5]^-$. В кристалле за счет коротких контактов $Cu \cdots N$ с триазольными атомами N двух соседних фрагментов $\{Cu(L^5)_2\}$ образуется супрамолекулярная слоистая структура (рис. 27.3).

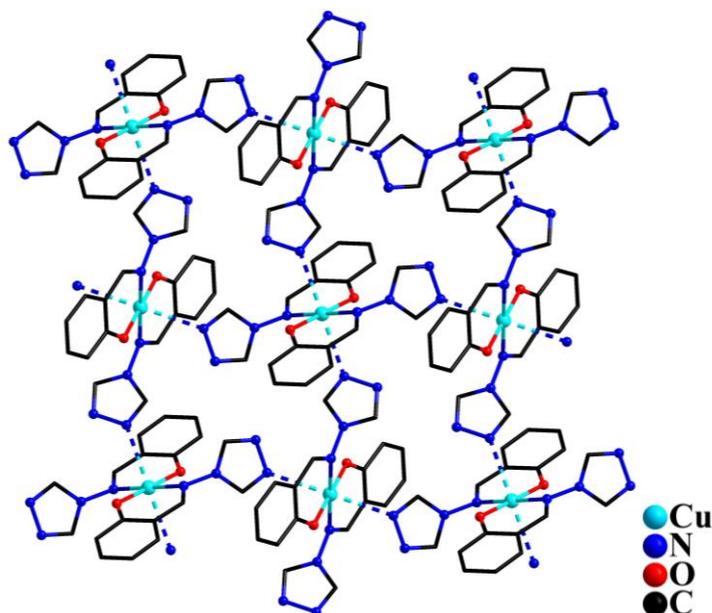


Рисунок 27.3 – Фрагмент кристаллической упаковки комплекса **21.2** (атомы H не показаны). Пунктирными линиями показаны контакты $Cu \cdots N$.

Реакция хлорида цинка(II) и HL^5 с добавлением Et_3N в соотношении 1 : 1 : 1 в ДМСО с последующей диффузией паров MeOH в раствор исходных реагентов приводила к формированию ярко-желтых кристаллов координационного 2D-полимера $[Zn(L^5)_2]_n$ (**22.2**). Следует отметить, что использование в качестве исходной соли нитрата

или ацетата цинка(II) в эквимолярном или стехиометрическом соотношении с лигандом в MeOH также приводило к образованию продукта **22.2**, но с меньшим выходом (схема 6.3). Замена в данной реакции Et₃N на HCl и растворителя на MeOH позволила выделить бесцветные кристаллы мооядерного комплекса [Zn(HL⁵)₂Cl₂] (**23.2**), в состав которого вошли нейтральные молекулы HL⁵.

Отметим, что добавление HCl к желтой суспензии комплекса **22.2** в MeOH ведет к образованию бесцветного прозрачного раствора, из которого выделяются бесцветные кристаллы **23.2**. Депротонирование входящих в состав **23.2** молекул HL⁵ происходит при добавлении Et₃N к бесцветному раствору комплекса в MeOH **23.2**, в результате чего выделяется чистый продукт желтого цвета **22.2** (схема 6.3). Реакция хлорида меди(II) с HL⁵ с участием протонирующего агента или добавление HCl к коричневой суспензии **21.2** в MeOH приводили к образованию кристаллического осадка салатного цвета, но выделить продукт в виде монокристаллов, пригодных для PCA, нам пока не удалось.

Такого рода обратимый переход из протонированной в анионную форму салицилальдимида в комплексах цинка(II) при добавлении гидроксида натрия (или Et₃N) и HCl был показан в статье [131]. Однако поскольку в отличие от HL⁵, производного 4-амино-1,2,4-триазола, в используемым авторами N-(2-гидроксифенил)метиленаминпропане нет дополнительных донорных центров, в хлорсодержащем комплексе цинк монодентатно координирует две молекулы лиганда за счет атомов кислорода депротонированной OH-группы, при этом протон локализован на азометиновом атоме азота.

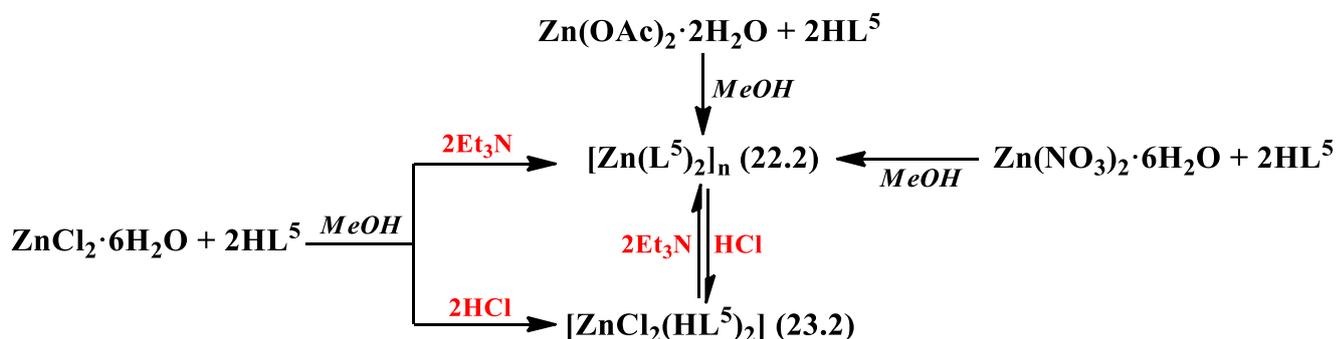


Схема 6.3 – Особенности синтеза комплексов цинка(II) с HL⁵.

В структуре **22.2** атом Zn координирует два хелатирующих аниона [L⁵]⁻ за счет двух иминовых атомов N и двух атомов O депротонированных OH-групп. Координационное окружение атома Zn дополняется до октаэдрического за счет двух

атомов N триазольных колец двух соседних фрагментов $\{Zn(L^5)_2\}$. Таким образом каждый атом металла связан с четырьмя соседними хелатно-мостиковыми анионами $[L^5]^-$, в результате чего формируется 2D-полимерная структура (рис. 28.3).

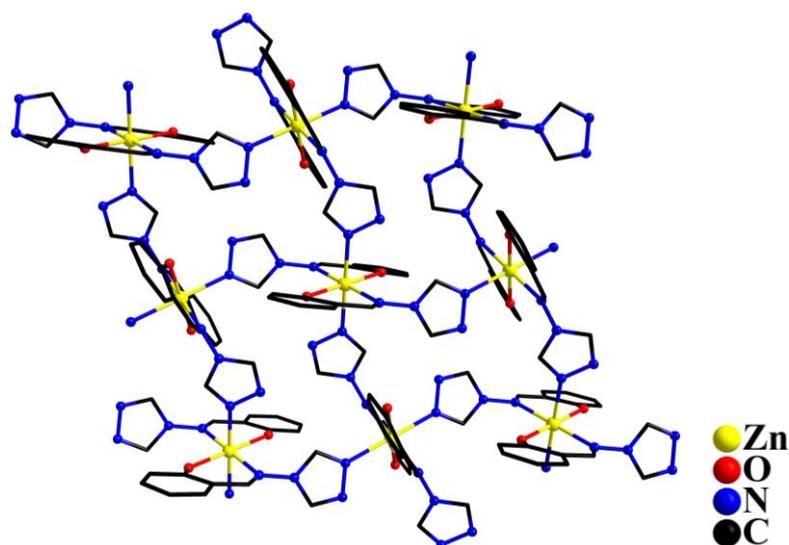


Рисунок 28.3 – Фрагмент полимерного слоя соединения **22.2** (атомы Н не показаны).

В соединении **23.2** атом Zn находится в искаженном тетраэдрическом окружении и координирует две молекулы HL^5 за счет атомов N триазольных фрагментов и два хлорид-аниона (рис. 29.3). Атомы водорода OH-групп образуют внутримолекулярные водородные связи $O-H \dots N$ (2.64, 2.66 Å) с атомами N азометиновых фрагментов HL^5 . Известны комплексы цинка(II) с хлорид-анионами и производными 1,2,4-триазола, имеющие схожее с **23.2** строение [132–135].

Основные длины связей и межатомные расстояния в структурах **21.2**, **22.2** и **23.2** даны в таблице 6.3.

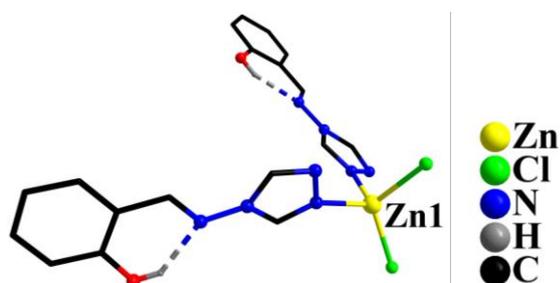


Рисунок 29.3 – Молекулярная структура комплекса **23.2** атомы Н при атомах С не показаны, пунктирными линиями показаны водородные связи).

Таблица 6.3 – Основные длины связей (d , Å) в структурах **21.2**, **22.2** и **23.2**.

Связь	d		
	21.2 (M = Cu)	22.2 (M = Zn)	23.2 (M = Zn)
M–O (Sal)	1.9041(14)	2.0081(17)	–
M–N (azm)	2.0073(16)	2.1395(19)	–
M–N (trz)	2.744*	2.2210(19)	2.029(4), 2.038(4)
M–Cl	–	–	2.2133(13), 2.2536(13)

*короткий контакт

Взаимодействие хлорида цинка(II) с HL^{29} и Et_3N в соотношении 1 : 1 : 1 привело к формированию ярко-красных кристаллов комплекса $[Zn(L^{29})_2(H_2O)_2]$ (**24.2**). В структуре **24.2** атом Zn находится в искаженном октаэдрическом окружении, координируя атомы O и N двух хелатирующих анионов $[L^{29}]^-$, находящиеся в экваториальной плоскости полиэдра, и два атома O молекул воды в аксиальных положениях (рис. 30.3).

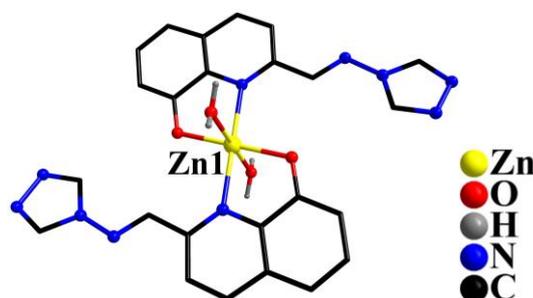


Рисунок 30.3 – Молекулярная структура комплекса **24.2** (атомы H при атомах C не показаны).

Как и при формировании соединений **22.2** и **23.2** наблюдается влияние кислотности среды на состав и строение продукта реакции. Так, при замене в синтезе **24.2** Et_3N на HCl в MeOH формируется бежевые кристаллы комплекса $[Zn(HL^{29})_2Cl_2]$ (**25.2**), в состав которого входят две нейтральные молекулы лиганда, монодентатно координированные за счет триазольных атомов N, и два хлорид-аниона (рис.31.3). В $[Zn(HL^{29})_2Cl_2]$ в одной молекуле HL^{29} атом водорода OH-группы с азометиновым атомом N образует внутримолекулярную водородную связь O–H...N (2.18 Å), в кристалле же **25.2** за счет стэкинга и водородных связей с триазольным атомом N

лиганда соседних фрагментов O–H...N (2.01 Å) формируются слоистая супрамолекулярная структура (рис.32.3).

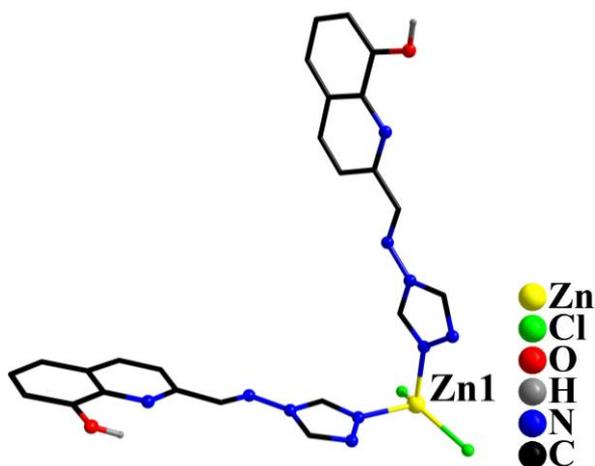


Рисунок 31.3 – Молекулярная структура комплекса **25.2** (атомы Н при атомах С не показаны).

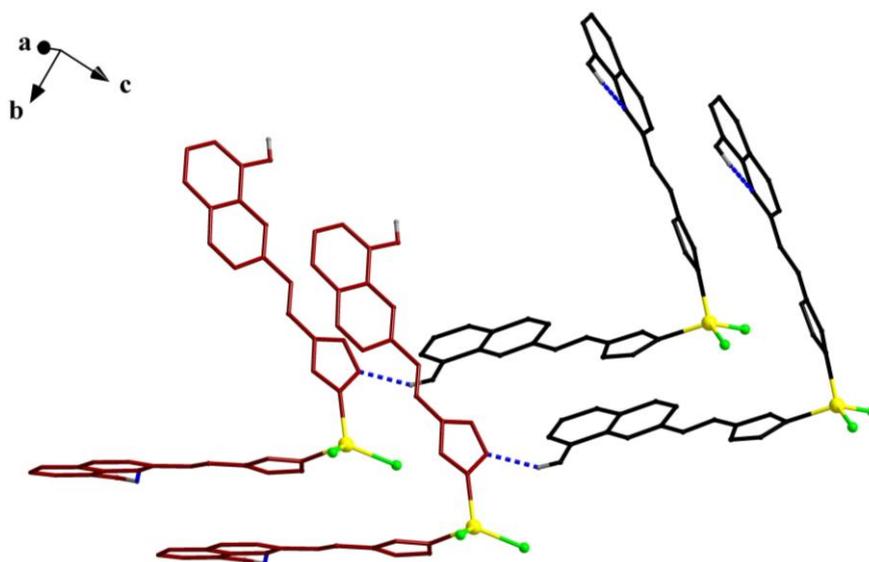


Рисунок 32.3 – Фрагмент кристаллической упаковки молекул **25.2** (атомы Н показаны частично). Пунктирными линиями показаны избранные водородные связи N...H.

Методом медленной диффузии MeCN в раствор нитрата марганца(II), HL^{29} и Et_3N в соотношении 1 : 1 : 1 в ДМСО был получен моноядерный комплекс $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L}^{29})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**26.2**). В структуре **26.2** атом Mn находится в октаэдрическом окружении, координируя атомы O и N оксихинолиновых фрагментов двуханионов $[\text{L}^{29}]^-$, формирующих два пятичленных хелатных цикла, а также атомы O двух монодентатных молекул воды (рис. 33.3).

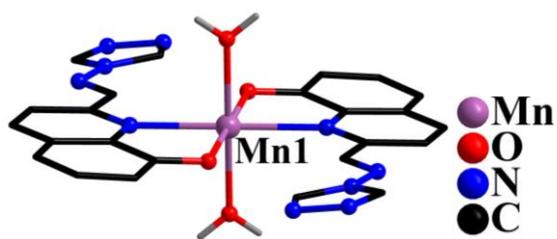


Рисунок 33.3 – Молекулярная структура комплекса **26.2** (атомы Н не показаны).

При проведении аналогичной реакции с нитратом кобальта(II) в качестве исходной соли образуется координационный 2D-полимер $\{[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}^{29})_2] \cdot 2\text{DMSO}\}_n$ (**27.2**). Структура **27.2** сформирована моноядерными фрагментами, в каждом из которых атом Со координирует два аниона $[\text{L}^{29}]^-$ за счет атомов О и N оксихинолиновых фрагментов, а также достраивает свое координационное окружение до октаэдрического атомами N триазольных колец $[\text{L}^{29}]^-$ двух соседних моноядерных фрагментов $\{\text{Co}(\text{L}^{29})_2\}$, в результате чего формируется сетчатая 2D-полимерная структура (рис.34.3).

Основные длины связей в структурах **24.2–27.2** даны в таблице 7.3.

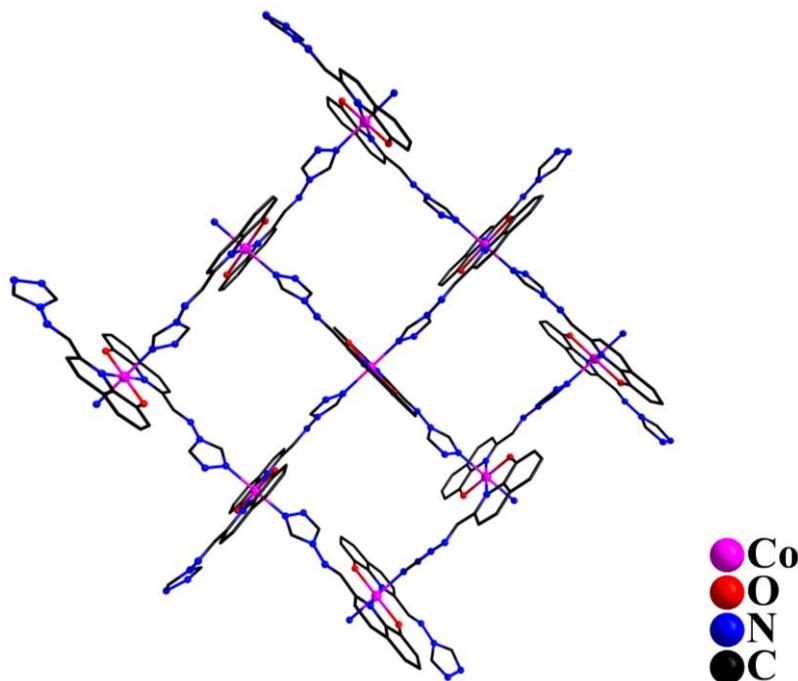


Рисунок 34.3 – Фрагмент 2D-полимерной структуры комплекса **27.2** (атомы Н и сольватные молекулы ДМСО не показаны).

Таблица 7.3 – Основные длины связей (d , Å) в структурах **24.2–27.2**.

Связь	d			
	24.2 (M = Zn)	25.2 (M = Zn)	26.2 (M = Mn)	27.2 (M = Co)
M–O (HQ)	2.060(4)	–	2.138(3)	2.013(3)
M–N (HQ)	2.247(5)	–	2.302(3)	2.203(3)
M–N (trz)	–	2.029(8), 2.057(8)	–	2.167(3)
M–Cl	–	2.199(3), 2.240(3)	–	–
M–O (H ₂ O)	2.183(5)	–	2.254(3)	–

3.1.4. Результаты магнетохимических исследований комплексов Mn^{II}, Co^{II}, Cu^{II}

Температурные зависимости χT для комплексов **2.2**, **10.2**, **11.2**, **19.2** и **27.2** были изучены в диапазоне температур 2–300 К при напряженности внешнего магнитного поля $H = 5000$ Э.

Для **2.2** экспериментальная величина χT при 300 К ($0.52 \text{ см}^3 \cdot \text{К/моль}$) значительно ниже расчетного чисто-спинового значения ($1.14 \text{ см}^3 \cdot \text{К/моль}$) для трех изолированных ионов Cu^{2+} ($S = 1/2$, $g = 2$) (таблица 8.3), что свидетельствует о наличии в соединении обменных взаимодействий антиферромагнитного типа. В интервале 300–150 К величина χT плавно убывает до $0.40 \text{ см}^3 \cdot \text{К/моль}$, а затем монотонно возрастает до $0.42 \text{ см}^3 \cdot \text{К/моль}$ в интервале 150–16. При дальнейшем понижении температуры наблюдается ее резкое падение вплоть до $0.31 \text{ см}^3 \cdot \text{К/моль}$ при 2 К (рис. 35.3а). Теоретическая обработка зависимости $\chi T(T)$ была проведена с помощью программы РНІ [136].

Внутри- и межцепочечные взаимодействия были учтены в параметре zJ , поскольку расстояния между атомами Cu соседних трехъядерных фрагментов и полимерных цепей достаточно велики (более чем 6 Å). В результате расчета были получены следующие параметры наилучшего приближения теоретической кривой к экспериментальным данным: $J_{12} = -149 \text{ см}^{-1}$, $J_{23} = -175 \text{ см}^{-1}$, $zJ = -0.7 \text{ см}^{-1}$, $g_1 = g_2 = g_3 = 2.20$. Таким образом, в соединении **2.2** реализуются антиферромагнитные обменные взаимодействия внутри трехъядерного фрагмента между двумя парами атомов меди Cu1, Cu2 и Cu2, Cu3.

Для **10.2** экспериментальная величина χT при 300 К ($0.39 \text{ см}^3 \cdot \text{К/моль}$) значительно меньше теоретического значения для двух изолированных ионов Cu^{2+} ($0.76 \text{ см}^3 \cdot \text{К/моль}$, $S = 1/2$, $g = 2$). При охлаждении наблюдается линейное уменьшение величины χT ,

которая при 100 К приближается к 0 ($0.01 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$), а при дальнейшем охлаждении зависимость практически совпадает с осью температуры (рис. 35.3б). Такое поведение объясняется сильными антиферромагнитными взаимодействиями между ионами Cu^{2+} в структуре типа «китайский фонарик». Небольшое отклонение значения χT от 0 в диапазоне 25–2 К связано с наличием парамагнитной примеси ($S = 1/2$) в количестве не более 0.1% по массе. В результате теоретической обработки экспериментальных данных был рассчитан параметр обменного взаимодействия $J = -190.5 \text{ см}^{-1}$ между двумя ионами Cu^{2+} в биядерном фрагменте (таблица 8.3).

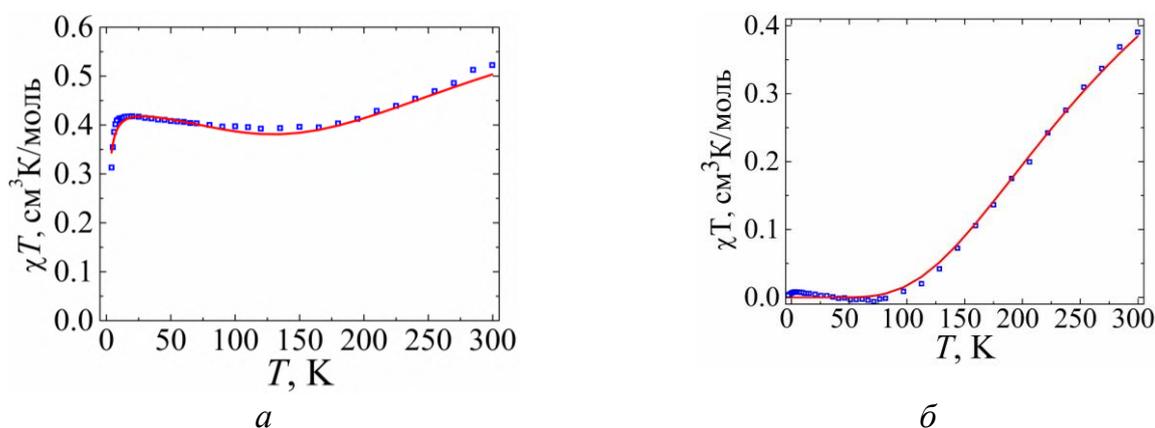


Рисунок 35.3 – Температурные зависимости χT для **2.2** (а) и **10.2** (б) ($H = 5000 \text{ Э}$).

Красная линия – теоретическая кривая, построенная в программе РНІ.

Для **11.2** экспериментальное значение χT при 300 К ($1.07 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$) меньше теоретического значения для шести изолированных ионов Cu^{2+} ($2.27 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$). При понижении температуры до 75 К происходит уменьшение χT до $0.02 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$. При дальнейшем охлаждении значение χT остается постоянным до 10 К, после чего уменьшается и достигает $0.01 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$ при 2 К (рис. 37.3а) (таблица 8.3). Такое поведение свидетельствует о наличии сильных антиферромагнитных обменных взаимодействий между ионами Cu^{2+} . Для описания обменных взаимодействий было выделено два независимых фрагмента полимерной цепи, которые не могут взаимодействовать друг с другом ($>10.5 \text{ \AA}$). На рис. 36.3б показаны возможные пути обменных взаимодействий в тетраядерном фрагменте $\{\text{Cu}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_6(\text{L}^2)_2(\text{EtOH})_2\}$, обмен по пути J_4 принимался равным нулю из-за большого расстояния между атомами Cu ($5.932(2) \text{ \AA}$). Обменные взаимодействия в биядерном фрагменте $\{\text{Cu}_2(\text{piv})_4\}$ представлены параметром J_5 . В результате теоретической обработки экспериментальных

данных в программе Mjöllnir [137] были вычислены обменные параметры $J_1 = -202 \text{ см}^{-1}$, $J_2 = -23 \text{ см}^{-1}$, $J_3 = 18 \text{ см}^{-1}$, $J_5 = -215 \text{ см}^{-1}$, $g_1 = g_2 = g_3 = g_4 = 2.20$, $g_5 = g_6 = 2.18$.

Самые сильные антиферромагнитные взаимодействия (J_1) соответствуют обменным путям через μ_3 -ОН и μ -trz мостики, поскольку они оба расположены в базальных плоскостях Cu1 и Cu2. Большие углы Cu-N-N и Cu1- μ_3 O-Cu2^a могут дополнительно увеличить перекрытие между магнитной орбиталью иона Cu²⁺ и σ -орбиталями триазольного атома N или ОН-группы, усиливая антиферромагнитные взаимодействия. Напротив, слабое перекрытие между орбиталями центров Cu2 и Cu2^a через два апикальных мостика μ_3 -ОН вместе с меньшим углом Cu2- μ_3 O1-Cu2^a ведет к слабому ферромагнитному обмену (J_3). Антиферромагнитный обмен средней силы (J_2) осуществляется через мостики μ_3 -ОН и μ -COO (рис. 36.3б). Полученные значения параметров обмена согласуются с литературными данными для известных соединений, содержащих аналогичный фрагмент $\{\text{Cu}_4(\mu_3\text{-OH})_2\}$ с карбоксилатными -O-C-O- и триазольными -N-N- мостиками (таблица 1П) [119, 138, 139].

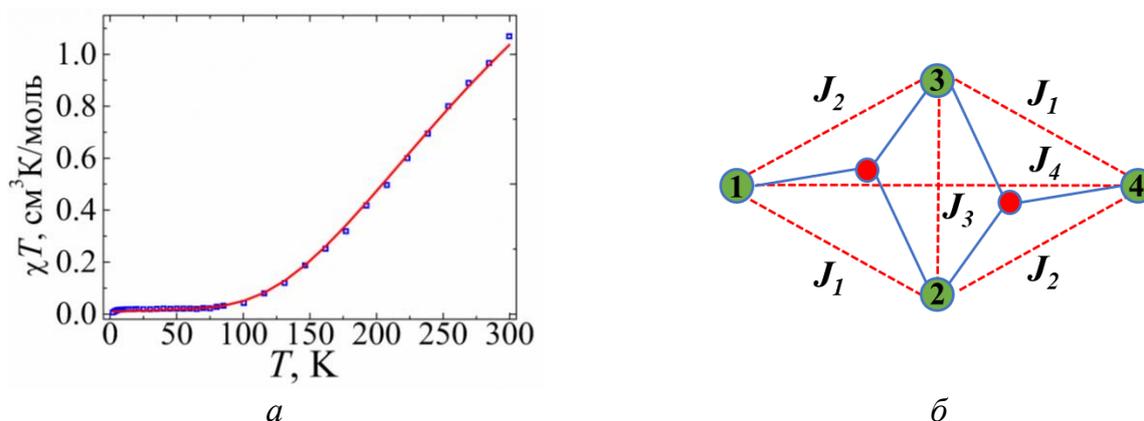


Рисунок 36.3 – Температурная зависимость χT ($H = 5000 \text{ Э}$), красная линия – теоретическая кривая) и модель обменных взаимодействий в тетрадерном фрагменте (б) соединения **11.2**.

Для **19.2** экспериментальное значение χT при 300 К ($8.29 \text{ см}^3 \cdot \text{К/моль}$) в пересчете на биядерный фрагмент полимера ниже теоретического ($8.87 \text{ см}^3 \cdot \text{К/моль}$) для двух невзаимодействующих ионов Mn^{2+} [140]. Этот факт, а также плавное уменьшение значений χT при понижении температуры вплоть до $0.17 \text{ см}^3 \cdot \text{К/моль}$ при 2 К (рис. 37.3а) указывает на наличие антиферромагнитных обменных взаимодействий между ионами Mn^{2+} в полимерной цепи (таблица 8.3). В результате аппроксимации с помощью

программы РНІ были получены следующие параметры наилучшего приближения теоретической кривой к экспериментальным данным: $J = -2.69 \text{ см}^{-1}$, $g = 2.02$. Полученное значение J немного выше, чем в известных соединениях марганца(II) с триазольными –N–N– мостиками [6, 141]. Можно предположить, что это связано с наличием в **19.2** хлоридных мостиков, создающих дополнительный канал обмена.

Для **27.2** экспериментальное значение χT при 300 К ($2.62 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$) значительно выше расчетного ($1.90 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$) для одного магнитно изолированного иона Co^{2+} , что обусловлено большим орбитальным вкладом в общий магнитный момент (таблица 8.3). При понижении температуры наблюдается плавное уменьшение значений χT до минимального значения $1.21 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$ при 2 К. (рис. 37.3б).

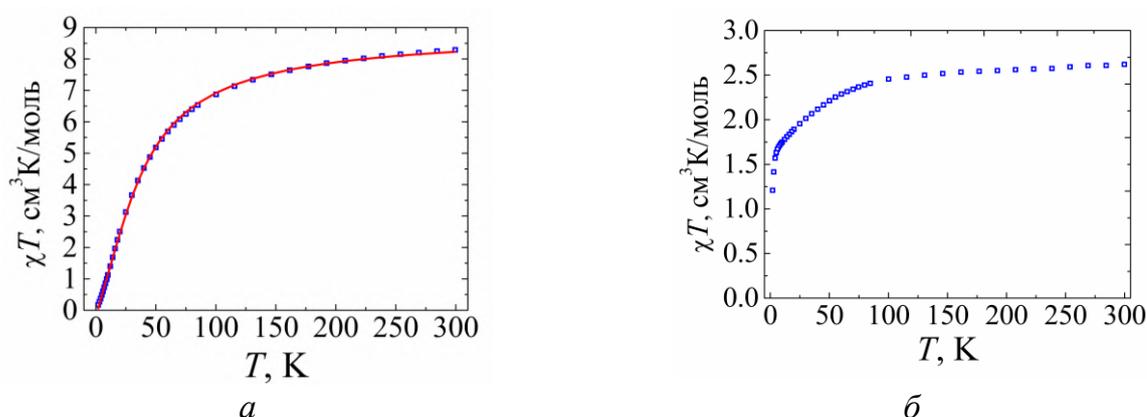


Рисунок 38.3 – Температурные зависимости χT для **19.2** (а) и **27.2** ($H = 5000 \text{ Э}$).

Красная линия – теоретическая кривая, построенная в программе РНІ.

Для того, чтобы определить, обладает ли комплекс **27.2**, содержащий анизотропный ион Co^{2+} , свойствами мономолекулярных магнитов, были проведены измерения магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле напряженностью 1-5 Э, изменяющемся с частотой 10-10000 Гц, в постоянных магнитных полях напряженностью от 0 до 5000 Э при различных температурах. Для **27.2** ненулевые значения мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости χ'' были получены при приложении внешнего магнитного поля 1000 Э (рис. 39.3а). Путем аппроксимации частотных зависимостей χ'' обобщенной моделью Дебая была построена зависимость времени релаксации τ от обратной температуры. Теоретическая обработка высокотемпературной части этой зависимости уравнением з. Аррениуса, описывающего релаксационный механизм Орбаха, определены предэкспоненциальный множитель

$\tau_0 = 1 \cdot 10^{-7}$ с и величина энергетического барьера перемангничивания $\Delta E/k_B = 54$ К (рис. 39.3б). Наилучшее соответствие теоретической модели и экспериментальных данных во всем температурном диапазоне было достигнуто с использованием суммы прямого и Рамановского релаксационных механизмов с параметрами: $C_{\text{Raman}} = 3.4 \text{ K}^{-n_{\text{Raman}}} \text{ c}^{-1}$, $n_{\text{Raman}} = 4$, $A_{\text{direct}} = 1.31 \cdot 10^{-10} \text{ c}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ Э}^{-n_{\text{direct}}}$, $n_{\text{direct}} = 4$ (рис. 39.3б).

Полученные значения релаксационных характеристик согласуются с литературными данными для известных мооядерных соединений кобальта(II) с лигандами, содержащими оксихинолиновый фрагмент (таблица 2П) [142, 143].

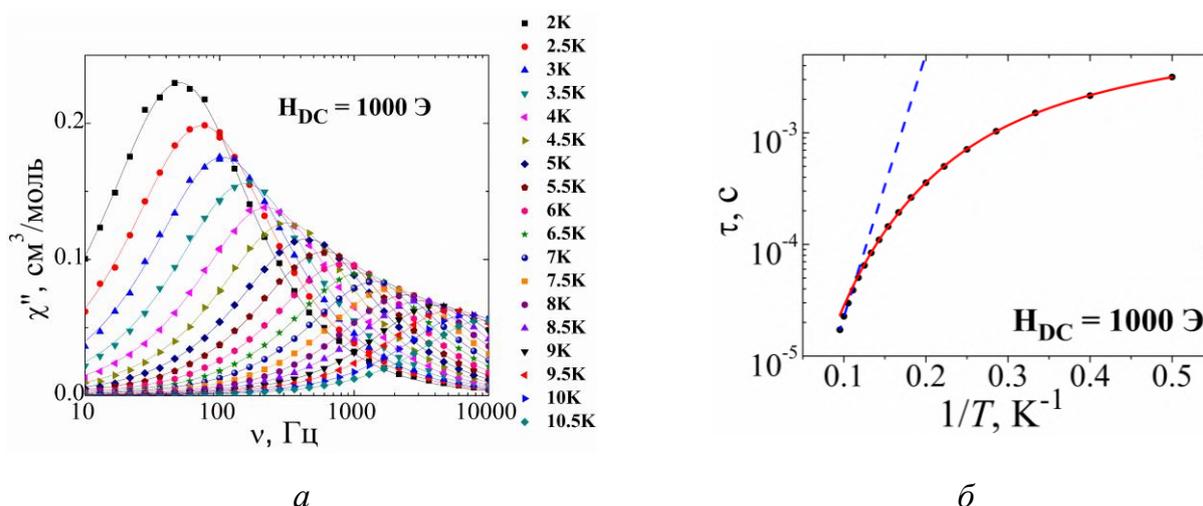


Рисунок 39.3 – Частотные зависимости χ'' при 1000 Э, $T = 2-10.5$ К (а, линии – аппроксимация экспериментальных данных обобщенной моделью Дебая) и зависимость τ (K^{-1}) (б, синяя линия – аппроксимация высокотемпературной части по механизму Орбаха, красная линия – аппроксимация суммой прямого и Рамановского релаксационных механизмов) для **27.2**.

Таблица 8.3 – Значения χT для комплексов **2.2**, **10.2**, **11.2**, **19.2** и **27.2** ($H_{dc} = 5000$ Э).

Соединение	Ионы	χT (теор.), $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{моль}^{-1}$ [140]	χT (300 К), $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{моль}^{-1}$	χT (2 К), $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{моль}^{-1}$
2.2	3 Cu^{2+}	1.14	0.52	0.31
10.2	2 Cu^{2+}	0.76	0.39	0.01
11.2	6 Cu^{2+}	2.27	1.07	0.01
19.2	2 Mn^{2+}	8.87	8.29	0.17
27.2	1 Co^{2+}	1.90	2.62	1.21

3.1.5. Изучение биологической активности комплексов Mn^{II} , Co^{II} , Cu^{II} и Zn^{II}

Исследования чувствительности штаммов *S. aureus* и *E. coli* к азометинам L¹, HL⁵ и HL²⁹, а также к комплексам 2.2–5.2, 16.2, 19.2 и 22.2–27.2 диско-диффузионным методом показали, что зоны задержки роста (мм) микроорганизмов для металлсодержащих соединений в большинстве случаев находятся на уровне с некоординированными лигандами или вовсе не проявляют бактериостатическую активность (таблица 9.3).

Таблица 9.3 – Результаты исследований бактериостатической активности для L¹, HL⁵, HL²⁹ и комплексов 4.2, 5.2, 16.2, 19.2, 21.2–27.2 диско-диффузионным методом.

Соединение	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>
	Зона задержки роста (мм)	
L ¹	10±0.09	8±0.06
4.2 (Cu ^{II})	7±0.07	7±0.07
5.2 (Zn ^{II})	7±0.5	7±0.05
HL ³	7±0.04	7±0.04
16.2 (Zn ^{II})	7±0.07	7±0.06
19.2 (Mn ^{II})	0	0
HL ⁴	8±0.07	8±0.08
21.2 (Cu ^{II})	7±0.06	7±0.05
22.2 (Zn ^{II})	7±0.05	8±0.06
23.2 (Zn ^{II})	15±0.17	0
HL ⁵	8±0.06	9±0.07
24.2 (Zn ^{II})	7±0.05	7±0.05
25.2 (Zn ^{II})	15±0.12	0
26.2 (Mn ^{II})	7±0.05	8±0.06
27.2 (Co ^{II})	0	7±0.05
Ципрофлоксацин	29±0.25	30±0.28
Фуразолидон	23±0.21	22±0.18

Методом серийных разведений с определением МИК (минимальной ингибирующей концентрации, мг/мл) для лигандов L¹, L² и ряда координационных соединений **2.2**, **6.2**, **8.2** и **14.2** была оценена антибактериальная и противогрибковая активность в отношении бактерий *E. faecalis*, *S. aureus*, *P. aeruginosa* и *E. coli*. (таблица 11.3) и дрожжевых грибов рода *Candida* (таблица 10.3). Полученные комплексы продемонстрировали лучшую активность по сравнению с некоординированными лигандами. При этом наибольшую антибактериальную активность проявили комплексы меди(II) с L² и производным L¹, а наивысшую противогрибковую активность показали оба комплекса цинка(II) с L¹ и L².

Таблица 10.3 – Результаты исследований бактериостатической активности L¹, L² и комплексов **2.2**, **6.2**, **8.2**, **14.2** методом серийных разведений.

Соединение	<i>E. faecalis</i>	<i>S. aureus</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>E. coli</i>
	МИК (мг/мл)			
L ¹	25	6.3	12.5	12.5
2.2 (Cu ^{II})	1.02	0.25	4.06	1.02
6.2 (Zn ^{II})	6.3	0.8	3.1	1.7
L ²	>50	25	25	12.5
8.2 (Zn ^{II})	1.6	0.8	0.8	0.4
14.2 (Cu ^{II})	25	1.6	3.0	3.0

Таблица 11.3 – Результаты исследований противогрибковой активности L¹, L² и комплексов **2.2**, **6.2**, **8.2**, **14.2**.

Соединение	<i>C. albicans</i>	<i>C. krusei</i>	<i>C. tropicalis</i>	<i>C. parapsilosis</i>
	МИК (мг/мл)			
L ¹	6.3	6.3	6.3	3.1
2.2 (Cu ^{II})	0.4	0.8	0.2	0.2
6.2 (Zn ^{II})	0.8	0.8	0.8	0.4
L ²	13	25	25	6.3
8.2 (Zn ^{II})	0.4	0.8	0.2	0.2
14.2 (Cu ^{II})	0.4	0.8	0.2	0.2

Глава 3.2.1. Комплексы 4f-металлов (Eu^{III}, Gd^{III}, Tb^{III}, Dy^{III}) с полидентатными азометиновыми лигандами на основе 4-амино-1,2,4-триазола

При взаимодействии нитратов Ln^{III} (Ln = Eu, Gd, Tb, Dy) с L¹ в соотношении 1:1 в смеси растворителей MeCN-EtOH (1:1) образуются кристаллы изоструктурных соединений [Ln(NO₃)₃(H₂O)₃]·2L¹ **28.2**_{Ln} (Ln = Eu, Gd, Tb, Dy).

Соединение **28.2**_{Gd} было охарактеризовано методом РСА. Изоструктурность соединений **28.2**_{Gd}, **28.2**_{Eu}, **28.2**_{Tb} и **28.2**_{Dy} подтверждена методом РФА. В структуре **28.2**_{Gd} атом Gd координирует три нитрат-аниона (Gd–O 2.4459(13)–2.5076(13) Å), образующих четырехчленные хелатные циклы, и три монодентатные молекулы воды (Gd–O 2.3143(14)–2.4017(14) Å) (рис. 40.3). Координационный полиэдр атома металла представляет собой искаженную одношапочную тетрагональную антипризму (GdO₉). В кристалле **28.2**_{Gd} каждая молекула [Gd(NO₃)₃(H₂O)₃] связана с шестью молекулами L¹ за счет водородных связей (таблица 12.3), в результате чего образуется слоистая супрамолекулярная структура (рис. 41.3).

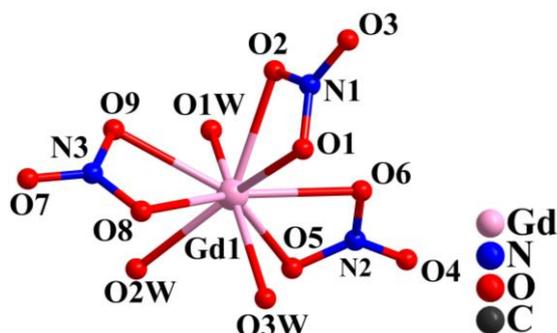


Рисунок 40.3 – Молекулярная структура комплекса [Gd(NO₃)₃(H₂O)₃] в соединении **28.2**_{Gd} (атомы Н не показаны).

На основании известных литературных данных для соединений **82.1–84.1** и полученных нами комплексов **28.2**_{Ln}, в которых координационная сфера металла заполнена только атомами О нитрат-анионов и молекул воды, можно сделать вывод, что использование неорганических солей лантанидов(III) в реакциях с азометиновыми производными 4-амино-1,2,4-триазола не позволяет выделить соединения с координированным N-донорным лигандом. Возможным объяснением этому может служить низкое сродство «жестких» ионов лантанидов(III) к «мягким» атомам N с позиции теории ЖМКО. Введение мостиковых карбоксилат-анионов в данную систему

путем взаимодействия ацетатов лантанидов(III) с L^1 приводило к формированию кристаллов исходных солей. Поэтому нами был осуществлен поиск удобных исходных лантанидсодержащих комплексов для проведения реакций с N-донорными триазолсодержащими основаниями Шиффа.

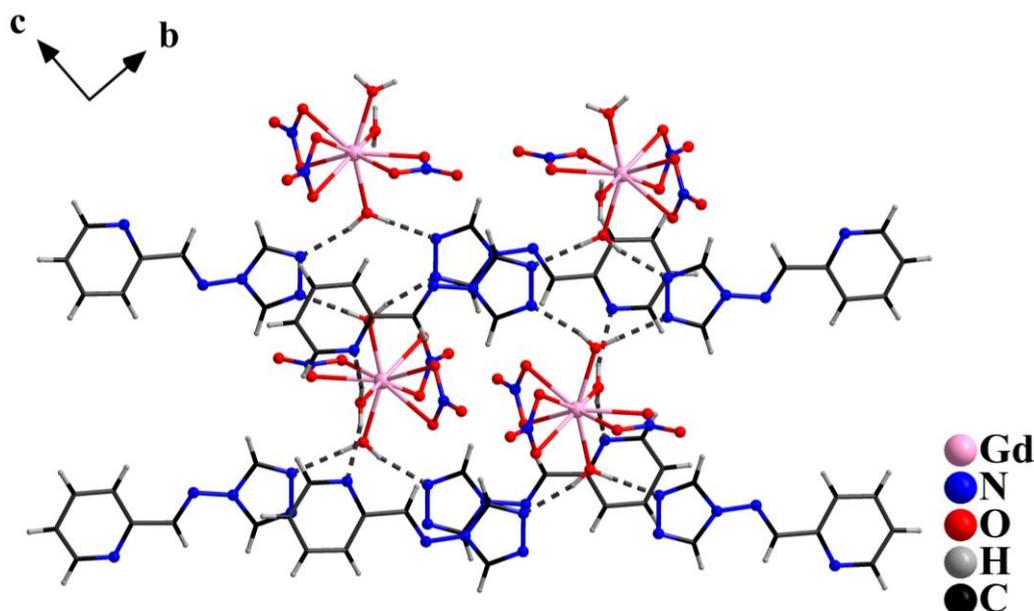


Рисунок 41.3 – Фрагмент кристаллической упаковки соединения **28.2_{Gd}** (пунктирными линиями показаны водородные связи).

Таблица 12.3 – Параметры водородных связей в соединении **28.2_{Gd}**.

D–H···A*	d(D–H) / Å	d(H..A) / Å	d(D..A) / Å	<DHA, °
O1W–H1WA···N12 ⁽ⁱ⁾	0.802	2.005	2.791	166.14
O1W–H1WB···N13 ⁽ⁱⁱ⁾	0.831	1.891	2.722	178.15
O2W–H2WA···N4 ⁽ⁱ⁾	0.805	2.012	2.795	163.99
O2W–H2WB···N9	0.873	2.000	2.857	166.62
O3W–H3WB···N8	0.810	1.971	2.768	167.41
O3W–H3WA···N7 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.793	1.916	2.709	177.72

*Коды симметрии: (i) $-x+1, -y+1, -z$; (ii) $x, y-1, z$; (iii) $-x+1, -y+1, -z+1$. D – донор, A – акцептор.

Реакции известных соединений $[Ln(hfac)_2(OAc)(H_2O)_2]$ [94] ($hfac^-$ – гексафторацетилацетонат-анион) с L^1 или HL^{14} в MeCN привели к формированию схожих по составу и строению молекулярных комплексов $[Ln_2(hfac)_4(OAc)_2(L^1)_2(H_2O)] \cdot MeCN$ (**29.2_{Ln}**) ($Ln = Eu, Gd, Tb, Dy$) и

[Ln₂(hfac)₄(OAc)₂(HL¹⁴)₂(H₂O)]·MeCN (**30.2_{Ln}**) (Ln = Eu, Gd, Tb, Dy) соответственно. Строение соединений **29.2_{Tb}** и **30.2_{Tb}** было установлено методом РСА. Изоструктурность соединений в сериях **29.2_{Eu}**, **29.2_{Gd}**, **29.2_{Tb}**, **29.2_{Dy}** и **30.2_{Eu}**, **30.2_{Gd}**, **30.2_{Tb}**, **30.2_{Dy}** подтверждена методом РФА. В структурах **29.2_{Ln}** и **30.2_{Ln}** по два кристаллографически неэквивалентных атома Tb (Tb1 и Tb2) связаны между собой двумя хелатно-мостиковыми ацетат-анионами и одной мостиковой молекулой L¹ или HL¹⁴, координированной за счет атомов N триазольного кольца (рис. 42.3). Каждый атом Ln координирует по четыре атома O двух хелатирующих анионов hfac⁻. В обоих соединениях один из атомов металла дополнительно координирует триазольный атом N молекулы азометинового лиганда, а второй – атом O молекулы воды. Несмотря на схожее строение, геометрия координационных полиэдров в соединениях отличается. В **29.2_{Tb}** координационный полиэдр Tb1 имеет форму трехшапочной тригональной призмы, а Tb2 – одношапочной квадратной антипризмы. В **30.2_{Tb}** координационное окружение обоих атомов Tb имеет форму искаженной одношапочной квадратной антипризмы. Основные длины связей и межатомные расстояния в структурах **29.2_{Tb}** и **30.2_{Tb}** приведены в таблице 13.3. Анализ структурных данных с помощью программы SHAPE 2.1 для соединения **29.2_{Tb}** и **30.2_{Tb}** приведен в таблице 14.3

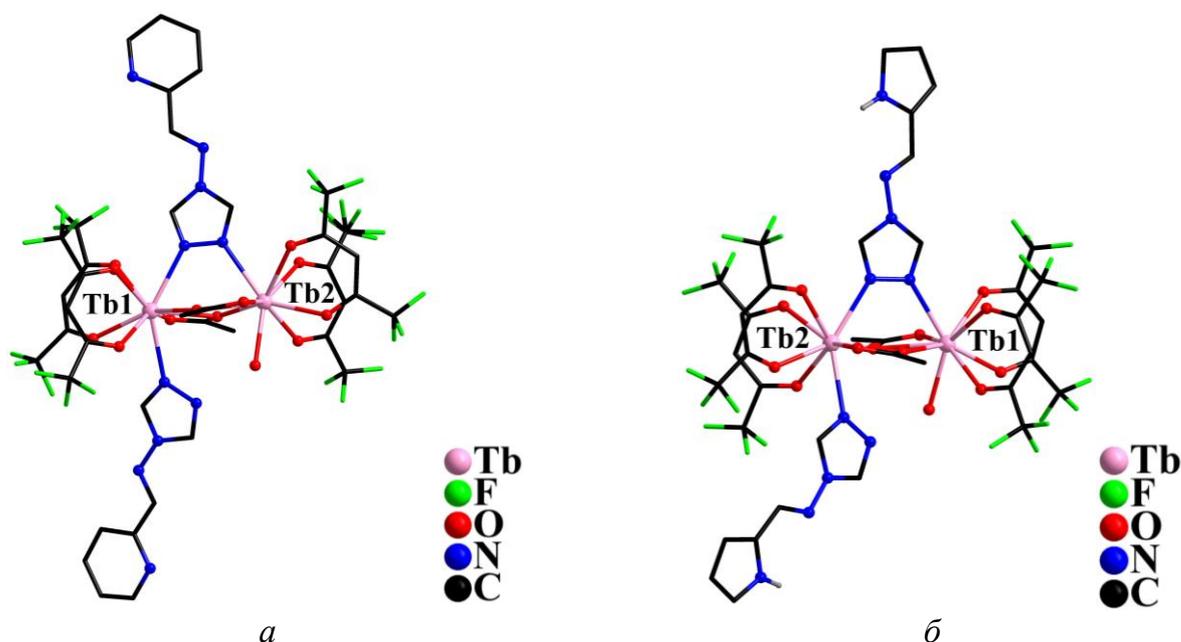


Рисунок 42.3 – Строение биядерных комплексов **29.2_{Tb}** (*a*) и **30.2_{Tb}** (*б*) (сольватные молекулы MeCN и атомы H при атомах C не показаны).

Таблица 13.3 – Основные длины связей и межатомные расстояния (d , Å) в структурах **29.2_{Tb}** и **30.2_{Tb}**.

Связь/расстояние	d	
	29.2_{Tb}	30.2_{Tb}
Tb1...Tb2	4.057	4.040
Tb–O (OAc)	2.349(4)–2.558(5)	2.326(4)–2.594(4)
Tb–N (atr)	2.579(6)–2.594(6)	2.543(5)–2.597(5)
Tb–O (H ₂ O)	2.355(5)	2.382(4)
Tb–O (hfac)	2.391(5)–2.475(5)	2.363(4)–2.433(4)

Таблица 14.3 – Анализ структурных данных с помощью программы SHAPE 2.1 для соединения **29.2_{Tb}** и **30.2_{Tb}**.

Полиэдр	29.2_{Tb}		30.2_{Tb}	
	Tb1	Tb2	Tb1	Tb2
CSAPR-9	0.970	1.225	1.295	1.236
TCTPR-9	1.763	1.078	1.325	1.378

* CSAPR-9 – одношапочная квадратной антипризма;
TCTPR-9 – сферическая трехшапочная тригональная призма.

Замена N-донорного лиганда на L² в реакции с [Ln(hfac)₂(OAc)(H₂O)₂] [94] в MeCN привела к образованию целевого продукта в виде непригодных для PCA кристаллов. В отличие от описанных выше N-донорных азометинов, наличие «жестких» атомов O гидроксильной группы в молекуле HL⁵ может способствовать связыванию лиганда с оксофильным металлоцентром, однако все проведенные реакции неорганических солей приводили к образованию кристаллов HL⁵ независимо от условий реакций. Взаимодействием [Ln(hfac)₂(OAc)(H₂O)₂] [94] с HL⁵ были получены лантанидсодержащие соединения, состав и строение которых установить не удалось. При взаимодействии хлоридов, нитратов или ацетатов лантанидов(III) с HL²⁹ формируются оранжевые или красные кристаллы, непригодные для PCA. Реакция [Ln(hfac)₂(OAc)(H₂O)₂] [94] с HL²⁹ в MeCN с последующим медленным упариванием раствора привела к формированию стеклообразного продукта, что свидетельствует о его высокой растворимости. Для понижения растворимости получаемого соединения был заменен исходного лантанидсодержащего комплекса.

Реакции известных комплексов $[\text{Ln}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1.5\text{MeOH}$ [95] (acac^- – ацетилацетонат-анион) с HL^{29} и Et_3N при 75°C в MeCN позволили выделить оранжевые кристаллы изоструктурных тетраядерных соединений $[\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{acac})_8(\text{L}^{29})_2] \cdot 2\text{MeCN}$ (**31.2_{Ln}**) ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$). Строение комплекса **31.2_{Dy}** было установлено методом РСА. Изоструктурность соединений **31.2_{Gd}**, **31.2_{Tb}** и **31.2_{Dy}** подтверждена методом РФА. Структура **31.2_{Dy}** содержит четыре атома Dy двух типов (Dy1 и Dy2). Каждый атом Dy координирует по четыре атома O двух хелатирующих анионов acac^- (Dy–O 2.282(2)–2.446(2) Å), один из которых выполняет мостиковую функцию, связывая соседние атомы металла (Dy–O 2.419(2), 2.597(2) Å). Атом Dy1 координирует один анион $[\text{L}^{29}]^-$, который образует пятичленный хелатный цикл за счет атома N оксихинолинового фрагмента и атома O депротонированной OH-группы (Dy–N 2.619(3) Å, Dy–O 2.346(2) Å), связывающей атом Dy1 с соседним атомом Dy2 (Dy–O 2.373(2) Å). Атомы Dy в молекуле дополнительно связаны за счет двух μ_3 -мостиковых OH-групп (Dy–O 2.304(2), 2.331(2), 2.345(2) Å) (рис. 44.3). Координационные полиэдры всех металлоцентров имеют геометрию искаженной квадратной антипризмы.

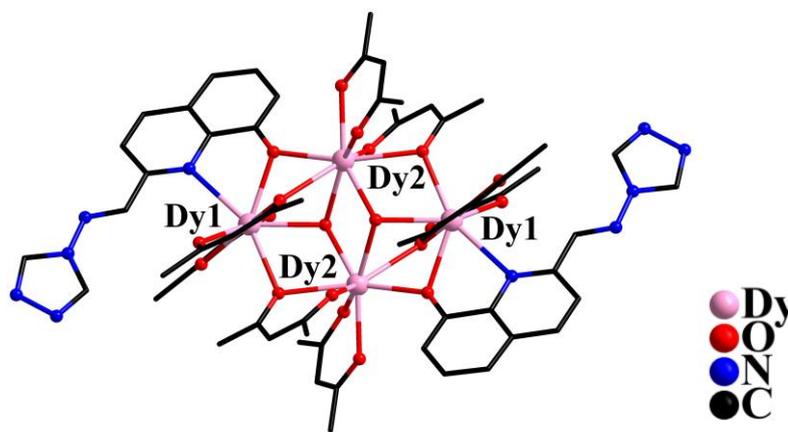


Рисунок 43.3 – Строение **31.2_{Dy}** (сольватные молекулы MeCN и атомы H не показаны).

3.2.2 Результаты магнетохимических исследований комплексов 4f-металлов (Tb^{III} , Dy^{III})

Исследование температурной зависимости χT для комплексов **28.2_{Ln}** ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}$), **29.2_{Ln}** ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}$), **30.2_{Ln}** ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}$) и **31.2_{Ln}** ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}$) проводили в диапазоне температур 2–300 К при напряженности внешнего магнитного поля $H = 5000$ Э.

Для соединений **28.2_{Tb}** и **28.2_{Dy}** экспериментальные значения χT при $T = 300$ К

хорошо согласуются с теоретическими значениями для одного иона Tb^{3+} или Dy^{3+} . Значения χT для комплексов **28.2_{Tb}** и **28.2_{Dy}** практически не изменяются с понижением температуры вплоть до 100 К (рис. 44.3а). При дальнейшем охлаждении значения χT сначала плавно, а затем более резко уменьшаются и достигают минимальных значений при $T = 2$ К (таблица 15.3).

Для биядерных комплексов **29.2_{Tb}**, **29.2_{Dy}**, **30.2_{Tb}**, **30.2_{Dy}** и тетраядерных соединений **31.2_{Tb}**, **31.2_{Dy}** (рис. 44.3б) экспериментальные значения χT немного превышают теоретические значения для двух или четырех невзаимодействующих ионов Ln^{3+} соответственно, что может быть обусловлено орбитальным вкладом в полный магнитный момент (таблица 15.3).

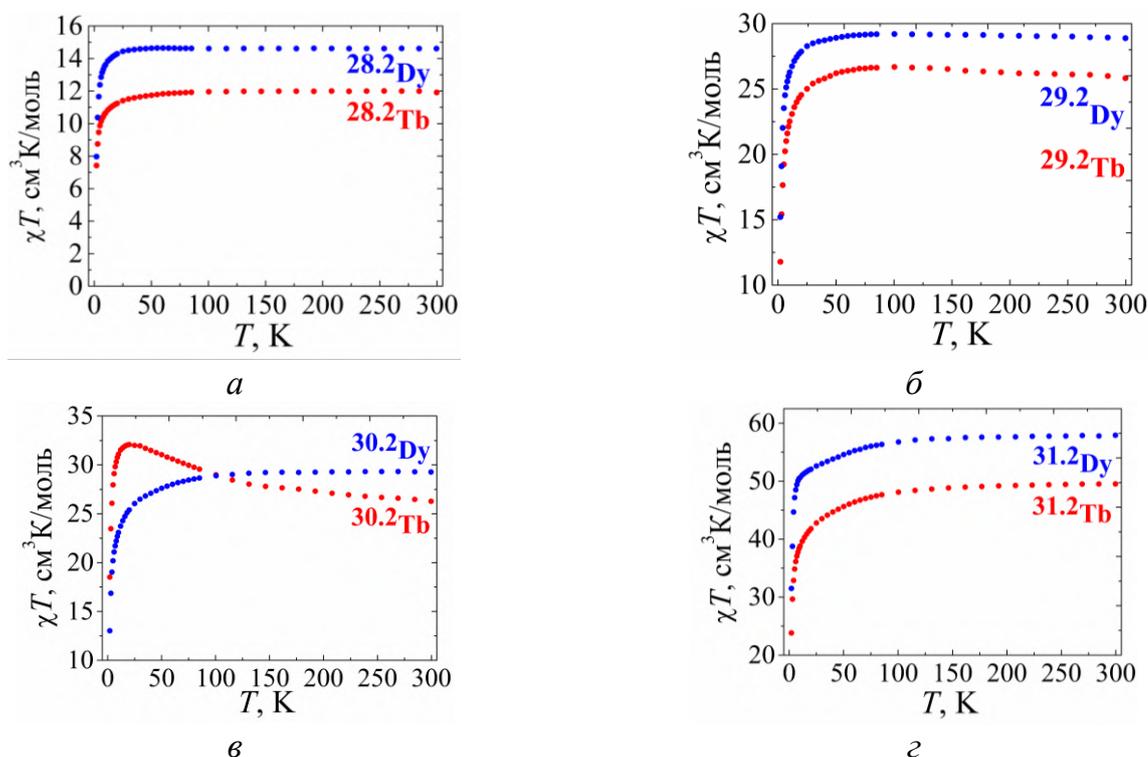


Рисунок 44.3 – Температурные зависимости χT для **28.2_{Ln}** (а), **29.2_{Ln}** (б), **30.2_{Ln}** (в) и **31.2_{Ln}** (г) ($Ln = Tb, Dy$) ($H_{dc} = 5000$ Э).

Величины χT для **29.2_{Tb}** и **29.2_{Dy}** практически не меняются в интервале от 300 К до 100 К (рис. 44.3б), а для **30.2_{Dy}**, **31.2_{Tb}** и **31.2_{Dy}** в указанном интервале происходит монотонное уменьшение χT (рис. 44.3в,г). При дальнейшем понижении температуры до 20 К значения χT для данных соединений плавно уменьшаются. Поведение зависимости для **30.2_{Tb}** характеризуется плавным увеличением значений χT в интервале 300–20 К, что может свидетельствовать о наличии ферромагнитных обменных взаимодействий

между ионами Tb³⁺ (рис. 44.3в). При понижении температуры ниже 20 К для всех соединений наблюдается резкое уменьшение χT , достигающих минимальных значений при $T = 2$ К, что может быть обусловлено уменьшением термической заселенности уровней m_J , расщепленных кристаллическим полем, а также возможным наличием обменных взаимодействий антиферромагнитного типа между ионами Ln³⁺.

Таблица 15.3 – Значения χT для комплексов **28.2_{Ln}**, **29.2_{Ln}**, **30.2_{Ln}** и **31.2_{Ln}** ($H_{dc} = 5000$ Э).

Соединение	χT (теор.) [144], см ³ К моль ⁻¹	χT (300 К), см ³ К моль ⁻¹	χT (2 К), см ³ К моль ⁻¹
28.2_{Tb}	11.82	11.99	7.42
28.2_{Dy}	14.17	14.61	7.96
29.2_{Tb}	23.64	25.83	11.78
30.2_{Tb}		26.28	18.51
29.2_{Dy}	28.34	28.89	11.78
30.2_{Dy}		29.27	13.02
31.2_{Tb}	47.28	49.53	23.82
31.2_{Dy}	56.68	57.92	31.50

Известно, что существует отдельный класс соединений, называемых мономолекулярными магнитами, которые способны сохранять намагниченность в течение определенного времени после прекращения действия внешнего магнитного поля. Они характеризуются высокоспиновым основным состоянием и значительной магнитной анизотропией, определяющей большую величину расщепления в нулевом поле. С момента открытия данного явления большинство полученных мономолекулярных магнитов содержали только ионы *3d*-металлов. По мере получения новых магнетохимических знаний круг объектов расширился, в результате чего в области молекулярного магнетизма стали доминировать соединения тяжелых лантанидов. Преимуществом использования ионов *4f*-металлов является то, что большинство из них по своей природе характеризуются большим орбитальным угловым моментом, который может привести к значительной анизотропии в системе.

Согласно литературным данным, для конструирования мономолекулярных магнитов наиболее часто используются ионы диспрозия(III) и тербия(III). Ион Dy³⁺

(${}^6\text{H}_{15/2}$, $S = 5/2$, $L = 5$, $g = 4/3$) является крамерсовым и по своей природе характеризуется дважды вырожденным основным электронным состоянием, в результате чего его магнитная анизотропия не зависит от симметрии поля лиганда. Однако для некрамерсового иона Tb^{3+} (${}^7\text{F}_6$, $S = 3$, $L = 3$, $g = 3/2$) наличие бистабильности не гарантируется, поскольку он более требователен к координационному окружению и предпочитает строго осевую симметрию кристаллического поля.

С целью выявления наличия у комплексов **28.2_{Tb}**, **28.2_{Dy}**, **29.2_{Tb}**, **29.2_{Dy}**, **30.2_{Tb}**, **30.2_{Dy}**, **31.2_{Tb}** и **31.2_{Dy}** свойств, характерных для мономолекулярных магнитов, были проведены измерения магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле напряженностью 1-5 Э, изменяющемся с частотой 10-10000 Гц, в постоянных магнитных полях напряженностью от 0 до 5000 Э при различных температурах. В отсутствие магнитного поля ($H_{dc} = 0$) отличные от нуля значения мнимой компоненты магнитной восприимчивости χ'' были получены только для соединений **28.2_{Dy}** и **31.2_{Dy}**, для остальных соединений медленная релаксация намагниченности не наблюдалась, что может быть обусловлено сильным вкладом квантового туннелирования (КТН). При приложении внешнего магнитного поля, позволяющего уменьшить вероятность эффекта КТН, медленная релаксация намагниченности наблюдалась только для соединений **28.2_{Tb}**, **28.2_{Dy}**, **29.2_{Dy}** и **31.2_{Dy}**.

Для **28.2_{Dy}** в нулевом внешнем магнитном поле при $T = 2$ К максимум на частотной зависимости χ'' находился в непосредственной близости к верхнему пределу рабочего диапазона частот магнетометра, что не позволило определить высоту потенциального барьера перемагничивания ($\Delta E/k_B$). Приложение внешнего магнитного поля привело к существенному увеличению времени релаксации, и, как следствие, сдвигу положения максимумов частотной зависимости χ'' в область более низких частот. Измерения частотных зависимостей χ'' проводили в магнитных полях 1000 Э (для **28.2_{Tb}**) и 1500 Э (для **28.2_{Dy}** и **29.2_{Dy}**) в диапазонах температур 2–9, 3.5–7 и 2–5 К соответственно (рис. 45.3а и 45.3б).

Аппроксимацией полученных частотных зависимостей χ'' с использованием обобщенной модели Дебая были определены времена релаксации и построены зависимости времени релаксации (τ) от обратной температуры ($1/T$) (рис. 46.3 и 47.3). Величины $\Delta E/k_B$ и предэкспоненциального множителя τ_0 определяли аппроксимацией высокотемпературной части зависимости $\tau(1/T)$ с использованием уравнения

з. Аррениуса, описывающего релаксационный механизм Орбаха: $\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \cdot \exp(-\Delta E/k_B T)$ (таблица 16). С целью учета вкладов других механизмов релаксации, и для более точного определения значений энергетических барьеров, проводили аппроксимацию зависимостей $\tau(1/T)$ во всем температурном интервале с использованием уравнений, отвечающих различным совокупностям релаксационных механизмов. Оптимальная аппроксимация была достигнута при использовании суммы прямого ($\tau^{-1} = A_{\text{direct}} H^n T$), Орбаховского и Рамановского ($\tau^{-1} = C_{\text{Raman}} T^n$) механизмов релаксации – для **28.2_{Dy}**, Орбаховского и Рамановского – для **29.2_{Dy}**.

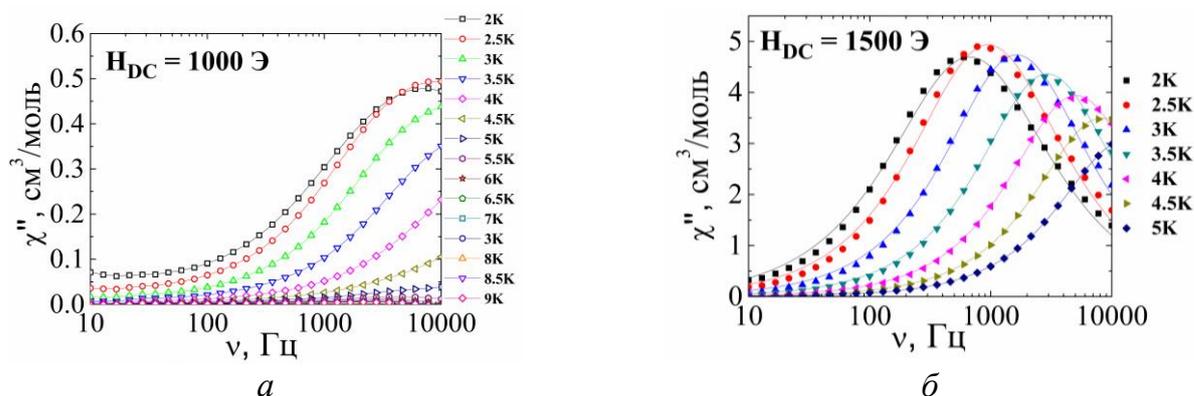


Рисунок 45.3 – Частотные зависимости мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости χ'' для соединений **28.2_{Tb}** (а, $T = 2\text{--}9$ К, $H_{\text{dc}} = 1000$ Э) и **28.2_{Dy}** (б, $T = 3.5\text{--}7$ К, $H_{\text{dc}} = 1500$ Э).

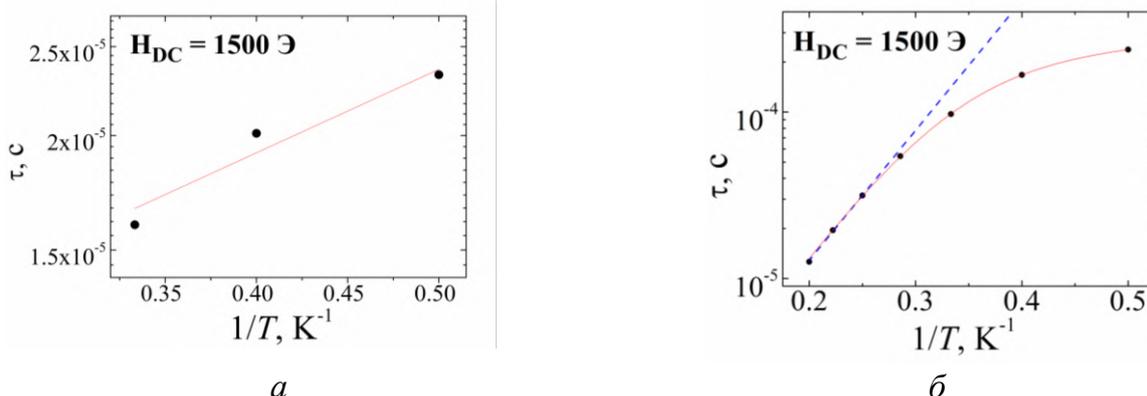


Рисунок 46.3 – Зависимости τ (T^{-1}) для **28.2_{Tb}** (а, $H_{\text{dc}} = 1000$ Э) и **28.2_{Dy}** (б, $H_{\text{dc}} = 1500$ Э). Красная линия – аппроксимация высокотемпературных данных по механизму Орбаха. Синяя пунктирная линия – аппроксимация всего температурного диапазона суммой прямого, Орбаховского и Рамановского релаксационных механизмов.

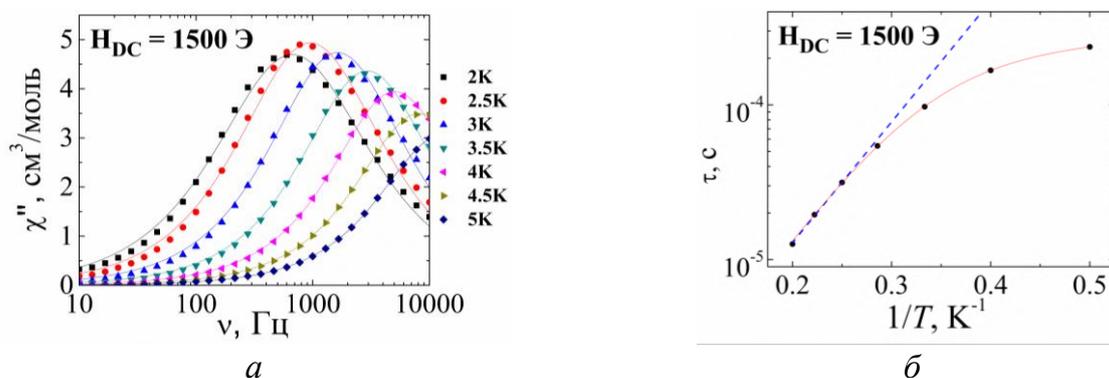


Рисунок 47.3 – Частотные зависимости мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости χ'' (а) ($T = 2\text{--}5$ К, $H_{dc} = 1500$ Э) и зависимость τ (T^{-1}) (б) (синяя линия – аппроксимация высокотемпературной части по механизму Орбаха, красная линия – аппроксимация всего температурного диапазона суммой релаксационных механизмов Орбаха и Рамана) для **29.2Dy**.

Для **31.2Dy** медленная магнитная релаксация наблюдалась уже в нулевом внешнем магнитном поле, однако приложение внешнего магнитного поля для **31.2Dy** позволило значительно повысить значение энергетического барьера перемагничивания (таблица 16.3). На частотных зависимостях χ'' **31.2Dy** как в нулевом, так и в приложенном внешнем магнитном поле 1000 Э, наблюдались низкочастотные (LF) и высокочастотные (HF) максимумы, что свидетельствует о существовании нескольких процессов релаксации, вероятно, вследствие наличия в структуре **31.2Dy** двух типов неэквивалентных ионов Dy^{3+} (рис. 47.3а и 48.3а). Наилучшая аппроксимация зависимостей $\tau(T^{-1})$ во всем температурном диапазоне была осуществлена с учетом суммы механизмов релаксации: Орбаховского и Рамановского (LF), Рамановского и КТН (HF) при $H_{dc} = 0$, Орбаховского, Рамановского и КТН (LF), Рамановского и КТН (HF) при $H_{dc} = 1000$ Э (рис. 47.3б и 48.3б).

Полученные соединения **28.2Ln** можно рассматривать как аналоги гидратов нитратов лантанидов, в которых сольватные молекулы воды замещены на органический лиганд, в связи с чем целесообразно сравнить релаксационные характеристики комплекса **28.2Dy** с исходным нитратом диспрозия(III). В работе [145] были опубликованы структура и магнитные свойства комплекса $[Dy(NO_3)_3(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$, проявляющего свойства моноионного магнита (SIM): $\Delta E/k_B = 58$ К; $\tau_0 = 1.38 \cdot 10^{-9}$ с, $C = 0.003$ с⁻¹·К⁻⁹, $H_{dc} = 2000$ Э. При замещении сольватных молекул воды на молекулы L^1 происходит уменьшение координационного числа с 10 до 9, изменение геометрии

полиэдра (со сфенокороны на сферическую одношапочную тетрагональную антипризму) и увеличение межатомного расстояния Dy···Dy (с 6.32 до 7.14 Å (для изоструктурного комплекса **28.2Ga**)), и, как результат вышеописанных структурных изменений, наблюдается увеличение значения эффективного барьера с 58 К до 86 К.

Также были проанализированы литературные данные для всех известных диспродийсодержащих комплексов, где металлоцентр координирует три хелатирующих нитрат-аниона и находится в окружении девяти атомов О [69, 146, 146–154]. Таким образом, среди всех полученных соединений с фрагментом [Dy(NO₃)₃(O)₃], комплекс **28.2Dy** демонстрирует самый высокий барьер перемагничивания (таблица 3П).

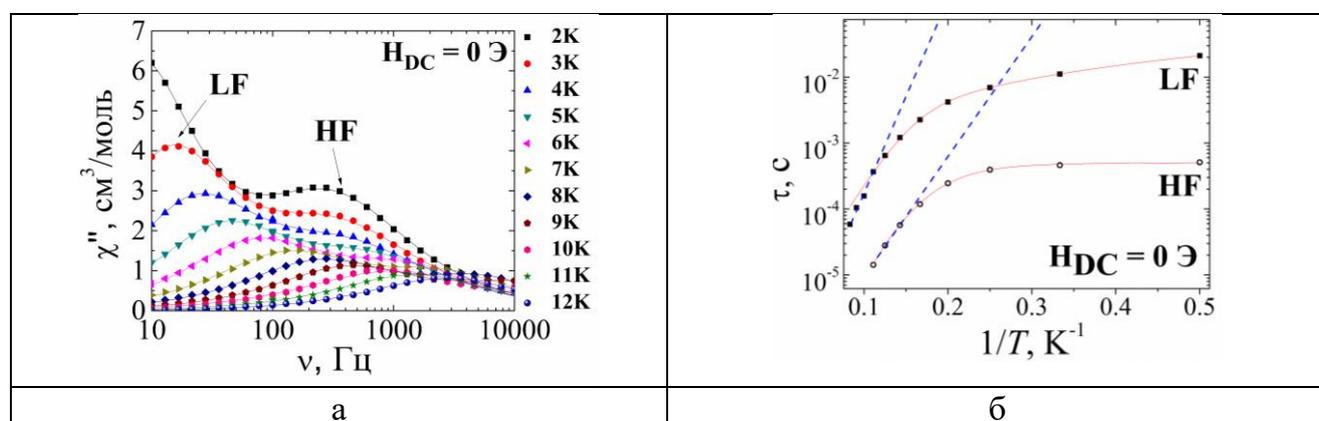


Рисунок 48.3 – Частотные зависимости мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости χ'' (а) ($T = 2\text{--}12$ К, $H_{dc} = 0$) и зависимости τ (T^{-1}) (б) (синяя линия – аппроксимация высокотемпературных данных по механизму Орбаха, красная линия – аппроксимация всего температурного диапазона суммой релаксационных механизмов Орбаха и Рамана для LF и Рамана и КТН для HF) для **31.2Dy**.

Не смотря на схожее строение молекул **29.2Dy** и **30.2Dy**, комплекс **30.2Dy** не проявил медленную магнитную релаксацию. Возможной причиной различий в магнитном поведении **29.2Dy** и **30.2Dy** могут быть отличия в некоторых геометрических характеристиках их молекулярных и кристаллических структур. Так, анализ структурных данных с помощью программы SHAPE 2.1 показал различия в геометрии координационного окружения атомов лантанида в двух типах биядерных соединений, **29.2Ln** и **30.2Ln** (таблице 17.3). В связи с различной природой гетероциклических фрагментов при иминовом атоме углерода в лигандах L¹ и HL¹⁴ комплексы **29.2Dy** и **30.2Dy** также отличаются кристаллической упаковкой. В кристалле **29.2Dy** биядерные

молекулы связаны между собой за счет водородных связей N...H–O между атомом N пиридинового фрагмента лиганда и атомом H координированной молекулы воды. Внутри биядерной молекулы некоординированный атом N триазольного кольца связан со вторым атомом H молекулы воды (рис. 1П). В кристалле **30.2_{Dy}** водородные связи O...H–N образуются только между атомом H при атоме N пиррольного фрагмента лиганда и атомом O ацетат-аниона (рис. 2П). В **29.2_{Dy}** также наблюдаются нековалентные π - π стэкинг-взаимодействия между пиридиновыми фрагментами лигандов соседних молекул (рис. 3П), в то время как в **30.2_{Dy}** аналогичные взаимодействия возникают между триазольными и пиррольными кольцами (рис. 4П).

Нами был проведен поиск биядерных комплексов диспрозия(III), содержащих структурный фрагмент $[\text{Dy}_2(\text{hfac})_4(\mu\text{-O})_2]$ для анализа влияния координационного окружения, геометрии полиэдра атомов Dy и межатомных расстояний [155–171] (таблица 4П). Полученное значение барьера перемангничивания для комплекса **29.2_{Dy}** уступает большинству известных соединений, можно предположить, что из-за неподходящей геометрии полиэдров.

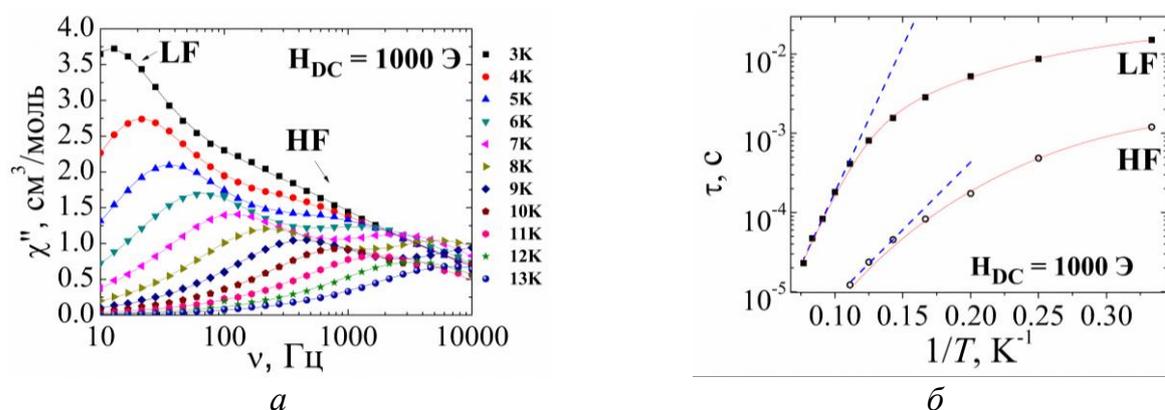


Рисунок 49.3 – Частотные зависимости мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости χ'' (а) ($T = 3\text{--}13\text{ K}$, $H_{\text{dc}} = 1000\text{ Э}$) и зависимости τ (T^{-1}) (б) (синяя линия – аппроксимация высокотемпературных данных по механизму Орбаха. Красная линия – аппроксимация всего температурного диапазона суммой релаксационных механизмов Орбаха, Рамана и КТН для LF и Рамана и КТН для HF) для **31.2_{Dy}**

Таблица 16.3 – Параметры аппроксимации зависимостей $\tau(1/T)$ для **28.2_{Ть}**, **28.2_{Ду}**, **29.2_{Ду}** и **31.2_{Ду}**.

Соединение	Параметры					
	Высоко-температурная часть (механизм Орбаха)		Весь температурный диапазон данных			
			механизм Орбаха		Дополнительные механизмы релаксации (A_{direct} ($\text{с}^{-1}\text{Э}^{-n}\text{К}^{-1}$), C_{Raman} ($\text{с}^{-1}\text{К}^{-n}$))	
	$\Delta E/\text{кВ}$ (К)	τ_0 (с)	$\Delta E/\text{кВ}$ (К)	τ_0 (с)		
28.2_{Ть} ($H_{\text{dc}} = 1000$ Э)	2	$8.3 \cdot 10^{-6}$	–	–	–	
28.2_{Ду} ($H_{\text{dc}} = 1500$ Э)	72	$3.1 \cdot 10^{-10}$	86	$5.1 \cdot 10^{-11}$	<i>Прямой:</i> $A_{\text{direct}} = 1.66 \cdot 10^{-12}$, $n = 4$ <i>Рамановский:</i> $C_{\text{Raman}} = 6.0 \cdot 10^{-4}$, $n = 9$	
29.2_{Ду} ($H_{\text{dc}} = 1500$ Э)	18	$3.5 \cdot 10^{-7}$	19.5	$2.9 \cdot 10^{-7}$	<i>Рамановский:</i> $C_{\text{Raman}} = 2635$, $n = 0.61$	
31.2_{Ду} ($H_{\text{dc}} = 0$)	LF	68	$2 \cdot 10^{-7}$	47	$2.4 \cdot 10^{-6}$	<i>Рамановский:</i> $C_{\text{Raman}} = 15.9$, $n = 1.574$
	HF	42	$1.4 \cdot 10^{-7}$	–	–	<i>Рамановский:</i> $C_{\text{Raman}} = 0.17$, $n = 5.8$ <i>КТН:</i> В = 1983
31.2_{Ду} ($H_{\text{dc}} = 1000$ Э)	LF	85	$4 \cdot 10^{-8}$	89	$2.9 \cdot 10^{-8}$	<i>Рамановский:</i> $C_{\text{Raman}} = 0.9$, $n = 3.2$ <i>КТН:</i> В = 35
	HF	39	$1.7 \cdot 10^{-7}$	–	–	<i>Рамановский:</i> $C_{\text{Raman}} = 1.6$, $n = 5$ <i>КТН:</i> В = 443

Так же дополнительно были изучены все комплексы диспрозия(III) состава $[\text{Dy}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\text{асас})_4]$. Стоит отметить, что большинство известных соединений, как и

комплекс **31.2_{Dy}**, характеризуется несколькими процессами релаксации [164, 172–185] (таблица 5П). Комплекс **31.2_{Dy}** демонстрирует средний барьер перемагничивания среди опубликованных соединений.

Параметры, при которых было достигнуто наилучшее совпадение теоретических кривых с экспериментальными данными, приведены в таблице 16.3.

Таблица 17.3 – Параметры водородных связей в соединениях **29.2_{Tb}** и **30.2_{Tb}**.

D–H···A*	d(D–H) / Å	d(H..A) / Å	d(D..A) / Å	<DHA, °
29.2_{Tb}				
O13–H13A···N5	0.87	1.88	2.740(7)	171
O13–H13B···N2	0.87	1.91	2.754(8)	163
30.2_{Tb}				
O13–H13A···N2	0.87	1.87	2.732(7)	171
O13–H13B···O12	0.87	2.48	2.737(7)	101
N5–H5···O8	0.88	1.99	2.834(7)	160
N10B–H10B···N1S	0.88	2.12	2.977(17)	163
N10A–H10A···N1S	0.88	1.79	2.494(20)	144

*D – донор, A – акцептор.

3.2.3 Результаты фотофизических исследований комплексов 4*f*-металлов (Eu^{III}, Tb^{III})

Люминесценция ионов лантанидов обусловлена энергетическими переходами внутри частично заполненной *f*-оболочки, а поскольку она экранирована внешней полностью заполненной *d*-оболочкой, то окружение может влиять на такие переходы лишь незначительно. Этим объясняются такие особенности люминесценции, как узкие полосы эмиссии, сравнительно длительные времена жизни возбужденного состояния, независимость спектра эмиссии от лигандного окружения.

Сами по себе ионы лантанидов обладают слабым поглощением, так как *f-f** переходы запрещены правилами отбора, что приводит к низким значениям коэффициента экстинкции и низкой интенсивности излучения. Для того, чтобы обойти данный запрет, одним из распространенных способов является химическое связывание иона лантанида с лигандом. Лигандное окружение играет роль своеобразной антенны, способной поглощать энергию падающего излучения и передавать ее к центральному иону, который затем и люминесцирует.

С целью оценить вклад полученных азометинов в роли антенны в полученных соединениях лантанидов, были изучены фотофизические свойства соединений **28.2_{Ln}**–**31.2_{Ln}**, содержащих ионы Eu³⁺ и Tb³⁺.

Как известно из эмпирического правила Латва, для осуществления эффективного переноса энергии с лиганда на ион металла оптимальная величина энергетического зазора между первым возбужденным триплетным уровнем лиганда (T₁) и резонансным уровнем лантанида должна составлять 2500-3500 см⁻¹ для Eu³⁺ и 2500-4000 см⁻¹ для Tb³⁺.

Для определения T₁ лиганда L¹ был исследован спектр фосфоресценции комплекса **28.2_{Gd}**. Высокая энергия возбужденного уровня ⁵P_{7/2} иона Gd³⁺ (32000 см⁻¹) совместно с парамагнитным эффектом приводит к увеличению интенсивности фосфоресценции лиганда и позволяет оценить энергию его триплетного состояния, основываясь на полосе 0-0 фононного перехода (рис. 50.3). Таким образом, было найдено, что энергия T₁ соединения L¹ составляет 20500 см⁻¹. На рис. 51.3. показаны энергетические диаграммы для комплексов **28.2_{Eu}** и **28.2_{Tb}** с L¹.

Поскольку энергия резонансного уровня ⁵D₄ иона Tb³⁺ и энергия T₁ практически одинаковы, что обычно приводит к обратному переносу энергии, ожидать эффективной

передачи энергии с L^1 на ион металла в комплексе **28.2_{Tb}** не следует. В то же время, комплекс **28.2_{Eu}** должен обладать более эффективной люминесценцией, так как разница энергий между возбужденным состоянием иона Eu^{3+} и T_1 лиганда составляет 3200 cm^{-1} .

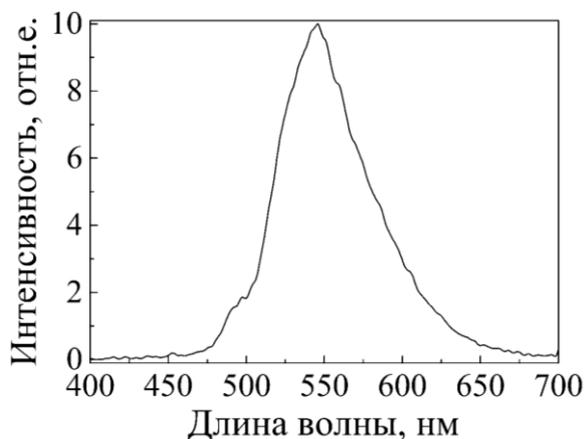


Рисунок 50.3 – Спектр фосфоресценции соединения **28.2_{Gd}**.

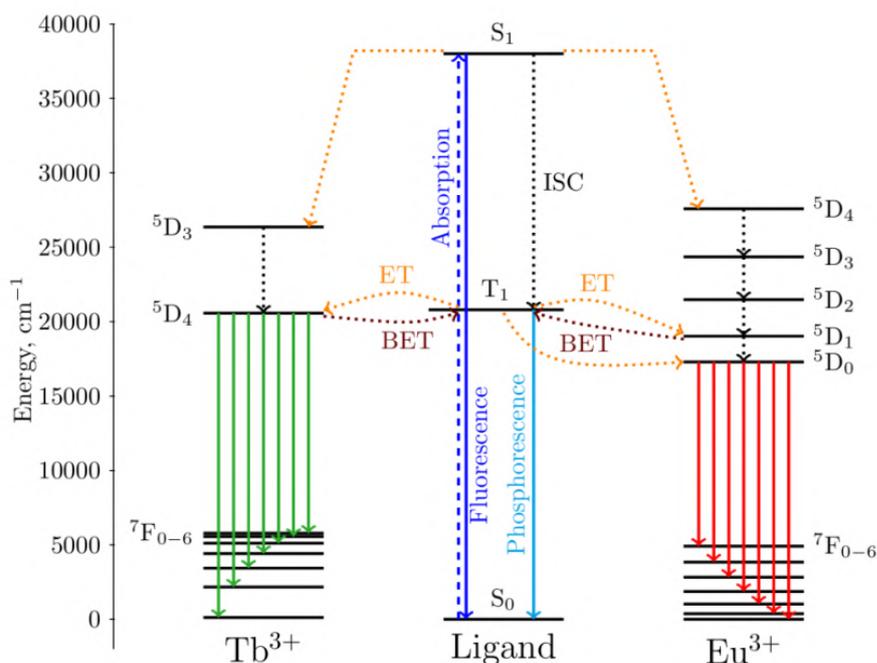


Рисунок 51.3 – Схематическая диаграмма переноса энергии для **28.2_{Eu}** и **28.2_{Tb}**.

(S_1 – первое возбужденное синглетное состояние, T_1 – первое возбужденное триплетное состояние, ISC – внутрисистемный перенос, ET – энергетический перенос, BET – обратный перенос энергии). Сплошные и пунктирные линии обозначают, соответственно, излучательные и безызлучательные переходы.

В спектрах эмиссии соединений **28.2_{Ln}** ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$) наблюдаются широкие

полосы излучения лиганда L^1 в диапазоне $\lambda = 450\text{--}580$ нм с максимумом при $\lambda = 500$ нм, что свидетельствует о неэффективной сенсбилизации иона металла лигандом L^1 (рис. 52.3). В спектре 28.2_{Eu} также присутствуют характерные узкие полосы, относящиеся к $^5D_0\text{--}^7F_J$ ($J = 0\text{--}4$) переходам Eu^{3+} . Комплекс 28.2_{Tb} имеют слабую металл-центрированную люминесценцию, соответственно при $\lambda = 550$ нм, обусловленную переходами $^5D_4\text{--}^7F_5$ (Tb^{3+}).

Эффективного усиления люминесценции ионов Eu^{3+} в 28.2_{Eu} не наблюдается по ряду причин. Во-первых, из-за возможного эффективного обратного переноса энергии вследствие узкого зазора между резонансным уровнем иона металла и триплетным уровнем лиганда (рис. 52.3). Во-вторых, лиганд в полученных соединениях не координирован ионом металла, а, значит, нет эффективного переноса энергии от лиганда к иону металла. И в-третьих, присутствие имеющих высокую энергию колебаний O–H групп ($\nu \sim 3400$ см $^{-1}$) в составе молекул воды в координационной сфере иона металла может тушить люминесценцию ионов лантанидов.

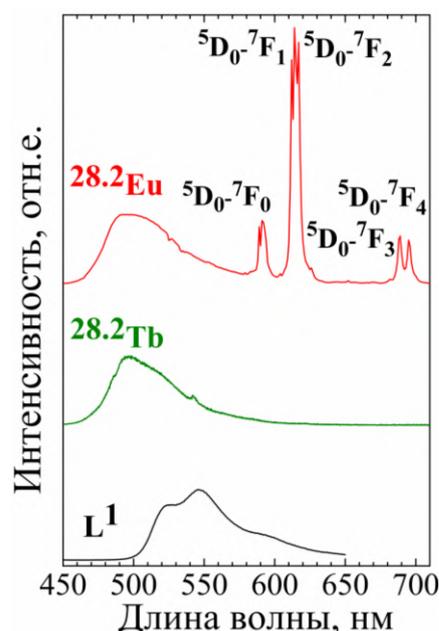


Рисунок 52.3 – Спектры эмиссии соединений 28.2_{Ln} ($Ln = Eu, Gd, Tb$) и лиганда L^1 ($\lambda_{ex} = 370$ нм).

Энергии уровней T_1 были оценены как 0-0 фононный переход с помощью метода касательных к краю высокоэнергетической полосы в спектрах фосфоресценции комплексов 29.2_{Gd} и 30.2_{Gd} , зарегистрированных при температуре 77 К, и составили 20500 см $^{-1}$ и 22370 см $^{-1}$ соответственно (рис. 53.3).

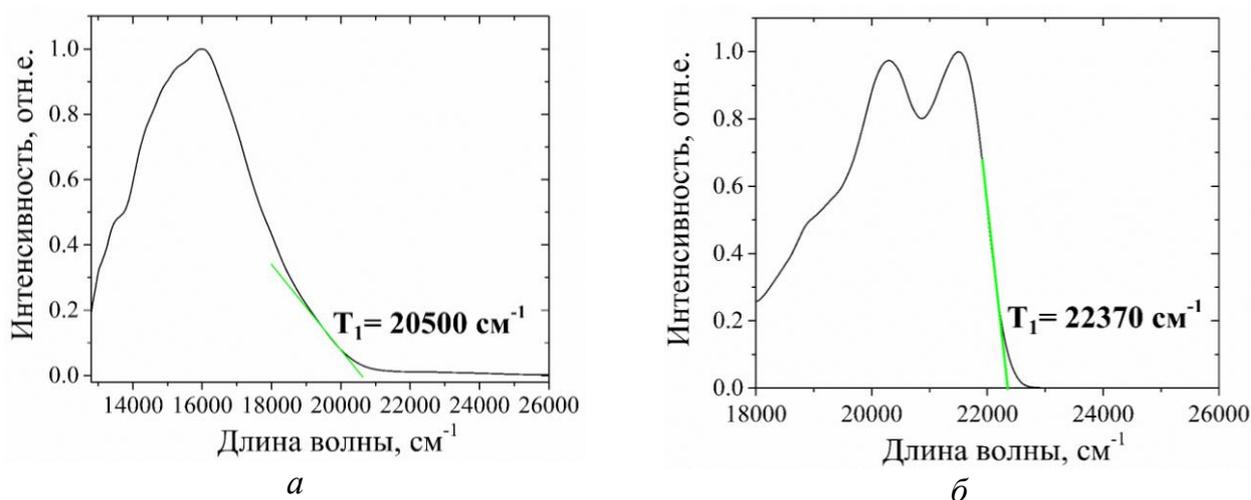


Рисунок 53.3 – Спектры фосфоресценции комплексов **29.2_{Ga}** и **30.2_{Ga}** при 77 К.

Комплексы европия(III) **29.2_{Eu}** и **30.2_{Eu}** проявляют эффективную ярко-красную ион-центрированную люминесценцию при возбуждении в широком спектральном диапазоне 280–450 нм. При этом широкая полоса в спектрах возбуждения в диапазоне 300–460 нм связана с сенсбилизацией люминесценции через электронные переходы внутри лигандного окружения. Также в спектрах наблюдаются узкие полосы, соответствующие прямому возбуждению иона Eu^{3+} через переходы ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ (464 нм) и ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ (532 нм). Такое поведение указывает на относительно эффективную сенсбилизацию люминесценции именно через лигандное окружение.

В спектрах фотолюминесценции **29.2_{Eu}** и **30.2_{Eu}** наблюдаются узкие полосы, соответствующие электронным переходам иона Eu^{3+} : ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (578–582 нм), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (585–600 нм), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (605–630 нм), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ (645–660 нм), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ (685–710 нм), при этом не наблюдается вкладов со стороны флуоресценции и фосфоресценции лигандного окружения, что указывает на эффективный перенос энергии возбуждения от донора-лиганда на акцептор-ион (рис. 54.3).

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства биядерных соединений тербия(III) **29.2_{Tb}** и **30.2_{Tb}**. При возбуждении в широком спектральном диапазоне от 280 до 370 нм оба соединения демонстрируют ярко-выраженную зеленую эмиссию с наиболее интенсивным максимумом в полосе 545 нм (рис. 55.3). Максимумы эмиссии в полосах 478, 545, 585 и 620 нм связаны с f^*f переходами ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 6, 5, 4, 3$) в ионе Tb^{3+} .

Таким образом, при оптическом возбуждении соединений **29.2_{Tb}** и **30.2_{Tb}** в области поглощения лигандного окружения наблюдается ион-центрированная

люминесценция, т. е. спектроскопически подтверждено наличие прямого переноса энергии электронного возбуждения от доноров-лигандов к акцепторам-ионам. В спектрах люминесценции при возбуждении на длине волны 320 нм наблюдается слабый вклад в интенсивность в полосе 400-500 нм со стороны флуоресценции лигандного окружения, что может указывать на относительно эффективную передачу энергии от лиганда к центральному иону.

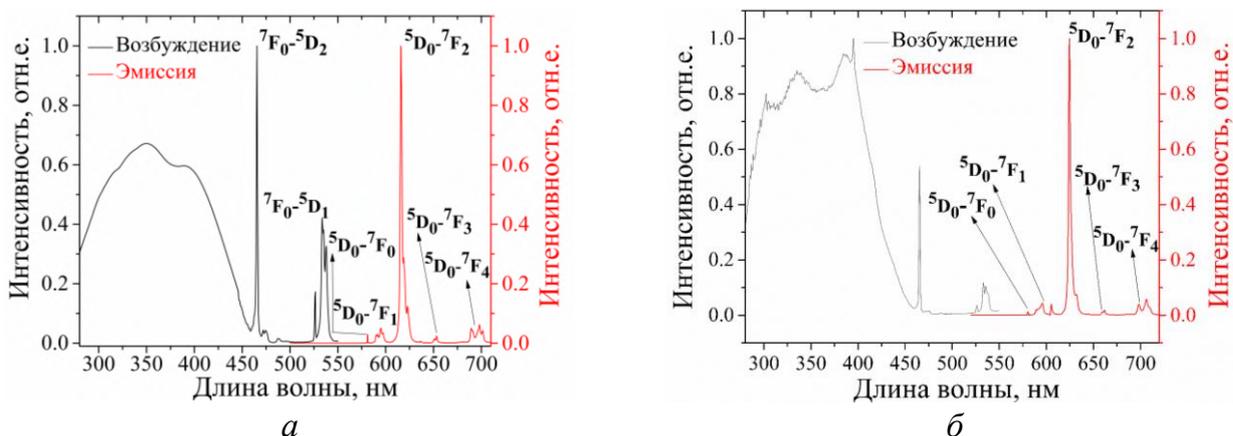


Рисунок 54.3 – Спектры оптического возбуждения и фотолюминесценции комплексов **29.2Eu** и **30.2Eu** ($T = 300$ K).

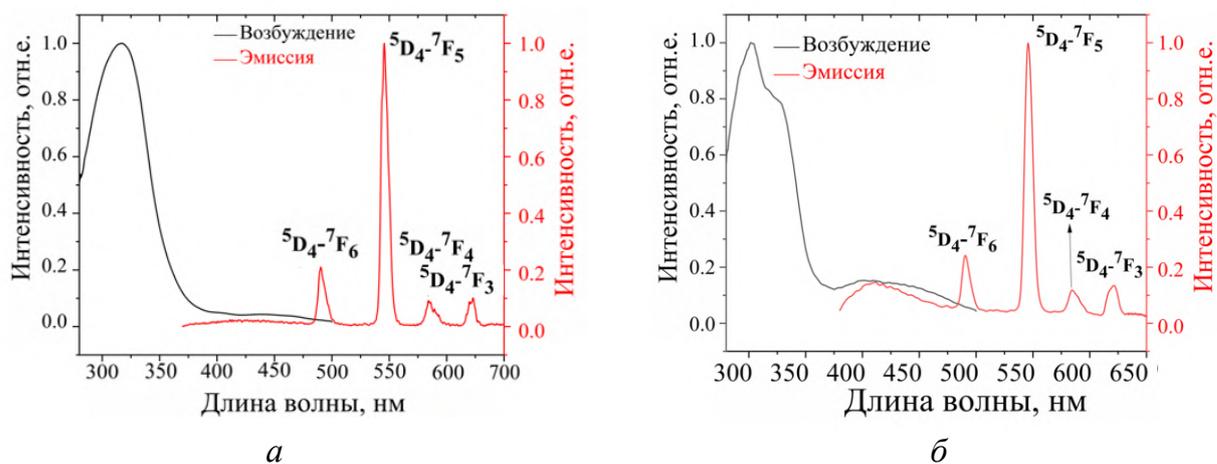


Рисунок 55.3 – Спектры возбуждения и фотолюминесценции комплексов **29.2Tb** и **30.2Tb** ($T = 300$ K).

Также была исследована зависимость вида спектра люминесценции соединений **29.2Tb** и **30.2Tb** от длины волны оптического возбуждения (рис. 56.3). При смещении длины волны оптического возбуждения в длинноволновую область (от 320 до 370 нм) происходит увеличение интенсивности эмиссии в спектральной полосе 400-550 нм

(переход $S_1 \rightarrow S_0$ в лиганде), при этом интенсивность ион-центрированной люминесценции уменьшается. При этом XY-координаты на цветовой диаграмме укладываются в прямую линию, что позволяет предсказывать цвет излучения (от зеленого до синего) однокомпонентного люминофора в зависимости от длины волны возбуждающего излучения в диапазоне от 320 до 370 нм (рис. 57.3).

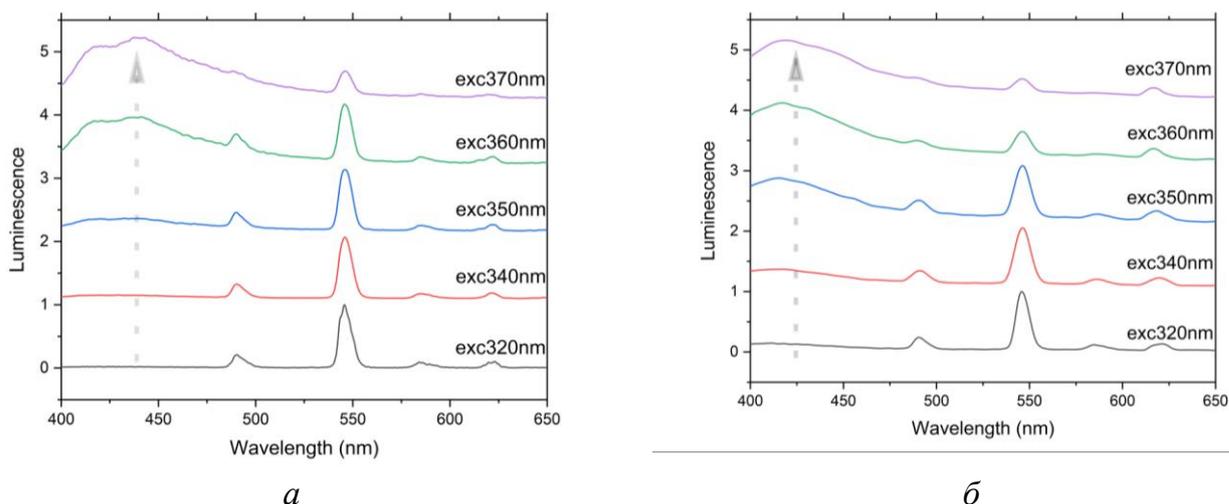


Рисунок 56.3 – Спектры люминесценции **29.2** и **30.2** при различных длинах волн оптического возбуждения ($T = 300$ К).

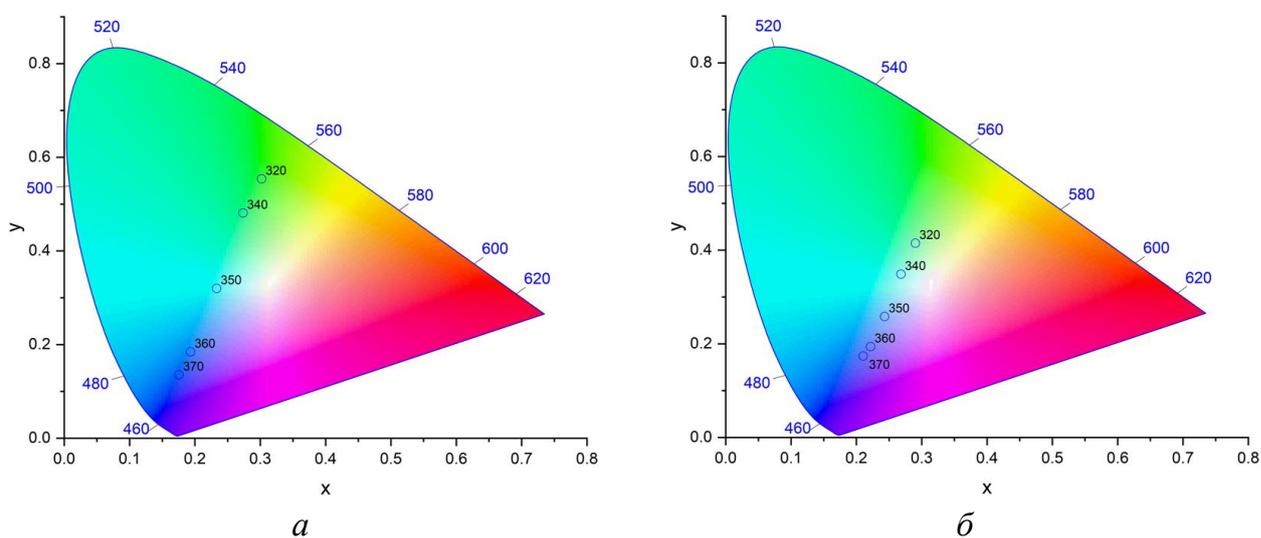


Рисунок 57.3 – Цветовые диаграммы для комплексов **29.2** и **30.2**.

Энергия уровня T_1 лиганда L^{29} в тетраэдерных комплексах была оценена по описанной выше методике из спектра фосфоресценции комплекса **31.2Ga**, зарегистрированного при температуре 77 К, и составила 16150 см^{-1} (рис. 58.3).

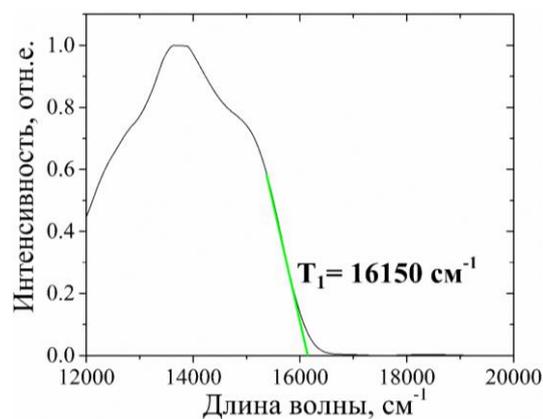


Рисунок 58.3 – Спектр фосфоресценции комплекса **31.2Tb** ($T = 77$ К).

Комплекс **31.2Tb** проявляет люминесценцию при оптическом возбуждении в широком спектральном диапазоне от 280 до 500 нм. При оптическом возбуждении в полосу 320 нм комплекс демонстрирует желтое свечение ион-центрированной люминесценции Tb^{3+} (оптические переходы $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (491 нм), $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (547 нм), $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (585 нм), $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (622 нм) и $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$ (644 нм)) (рис. 59.3a). При возбуждении в области 390 нм комплекс проявляет только флуоресценцию ($\tau_{obs} = 7$ нс) и фосфоресценцию ($\tau_{obs} = 770$ нс и 3.2 мкс) лигандного окружения с оранжевой эмиссией (рис. 59.3б). На рис. 59.3a видно, что край коротковолновой полосы фосфоресценции лигандного окружения лежит в области 550 нм, и при этом полоса фосфоресценции спектрально не перекрывается с высокоэнергетической полосой люминесценции иона Tb^{3+} ($^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (491 нм)). Таким образом, в данном комплексе не происходит прямой передачи энергии от триплетного уровня лигандного окружения к резонансному уровню 5D_4 . Однако, поскольку ион-центрированная люминесценция все же наблюдается при возбуждении в области дальнего УФ (320 нм) (рис. 59.3a), можно предположить, что сенсбилизация люминесценции иона Tb^{3+} происходит, вероятно, за счет передачи энергии с первого возбужденного синглетного уровня лигандного окружения к уровню 5D_4 . Сенсбилизация люминесценции через состояния с переносом заряда с лиганда на ион (LMCT) в данном случае не рассматривается, поскольку в такого рода комплексах LMCT-состояния не наблюдаются, так как ион Tb^{3+} обладает высоким потенциалом восстановления.

Рассчитанные значения фотофизических параметров для всех комплексов европия(III) представлены в таблице 18.3.

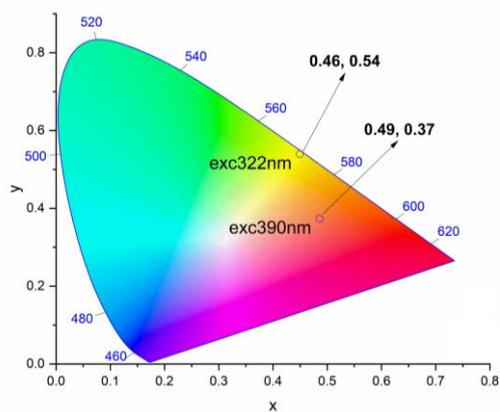
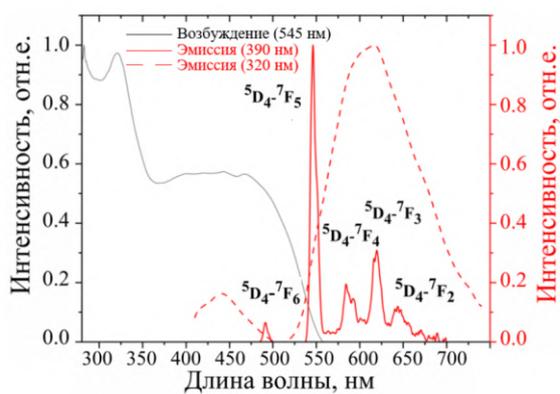


Рисунок 59.3 – Спектры возбуждения и фотолюминесценции (а) и цветовая диаграмма (б) для комплекса **31.2**Гь ($T = 300$ К).

Таблица 18.3 – Фотофизические параметры* комплексов **28.2**Eu–**30.2**Eu.

Соединение	T_1 (см ⁻¹)	k_{rad} , с ⁻¹	k_{nrad} , с ⁻¹	τ , мс	Q_{Ln}^{Ln} , %	Q_{Ln}^L , %	η
28.2 Eu	20500	290	3710	0.25	7	–	–
29.2 Eu	20500	732	630	0.73	53.7	19.4	0.36
30.2 Eu	22370	821	559	0.73	59.5	–	–

* k_{rad} , k_{nrad} – излучательная и безызлучательная константы скорости перехода, τ – время затухания люминесценции, Q_{Ln}^{Ln} – внутренний квантовый выход, Q_{Ln}^L – квантовый выход, η – коэффициент сенсibilизации

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

MeCN – ацетонитрил

MeOH – метанол

EtOH – этанол

DMSO/ДМСО – диметилсульфоксид

atr – 4-амино-1,2,4-триазол

Et₃N – триэтиламин

piv⁻ – триметилацетат-анион

tfac⁻ – трифторацетат-анион

acac⁻ – ацетилацетонат-анион

hfac⁻ – гексафторацетилацетонат-анион

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что ионы меди(II) ускоряют процесс гидролиза 4-(пиридин-2-ил)метиленамино-1,2,4-триазола (L^1) в водно-спиртовом растворе и способствуют трансформации азометина до 4-[бис(пиридин-2-ил-метанол)]амино-1,2,4-триазола, что приводит к кристаллизации полиядерных медьсодержащих комплексов на его основе, в то время как использование сухих растворителей позволяет выделить комплекс меди(II) с исходным L^1 .
2. На примере соединений меди(II) с триметилацетат-анионами и 4-(пиридин-3-ил)метиленамино-1,2,4-триазолом (L^2) показано влияние соотношения реагентов, добавления органического основания и природы растворителя на состав и строение формирующихся координационных 1D-полимеров.
3. В реакциях хлорида цинка(II) с 4-(2-гидроксифенил)метиленамино-1,2,4-триазолом (HL^5) и 4-(8-оксихинолин-2-ил)метиленамино-1,2,4-триазолом (HL^{29}) установлено влияние кислотности среды на состав и строение формирующихся продуктов. Продемонстрирована возможность взаимного превращения соединений, содержащих анионную или молекулярную форму азометинового лиганда, при добавлении протонирующего или депротонирующего агента соответственно.
4. Показано, что в координационных полимерах меди(II) 1,2,4-триазольные фрагменты исследуемых лигандов способствуют реализации сильных антиферромагнитных обменных взаимодействий ($J = -149-202 \text{ см}^{-1}$) между парамагнитными ионами металла, а комплексы диспрозия(III) на основе L^1 и HL^{19} проявляют медленную релаксацию намагниченности, обусловленную наличием магнитной анизотропии иона 4f-элемента. Обнаружено, что переход от $[Dy(NO_3)_3(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ к $28Dy$, сопровождаемый заменой сольватных молекул, изменением геометрии полиэдра и увеличением межатомного расстояния Dy...Dy, приводит к увеличению барьера перемангничивания с 40 до 86 К.
5. Найдено, что комплексы меди(II) и цинка(II) с азометинами на основе 4-амино-1,2,4-триазола и пиридинкарбоксальдегидов проявляют лучшую антимикробную активность по сравнению с некоординированными лигандами. При этом соединения меди(II) оказались более эффективны в отношении бактериальных штаммов, а цинксодержащие соединения продемонстрировали противогрибковую активность.
6. Показано, что замена исходных нитратов лантанидов(III) на β -дикетонатные комплексы приводит к формированию полиядерных соединений 4f-элементов, в

которых N-донорные азометиновые производные 4-амино-1,2,4-триазола (L^1 , HL^{19}) входят в координационную сферу металлоцентров и выполняют мостиковую функцию.

7. На примере биядерных комплексов европия(III) и тербия(III) с азометиновыми производными 4-амино-1,2,4-триазола L^1 , HL^{19} и гексафторацетилацетонат-анионами показана возможность эффективного усиления интенсивности люминесценции ионов 4f-металла за счет «эффекта антенны», в то время как в мооядерных соединениях с нитрат-анионами и внешнесферным L^1 эффективный канал переноса энергии от ароматического лиганда к иону металла отсутствует.

8. Выявлено влияние увеличения длины волны возбуждающего излучения на цвет эмиссии биядерных комплексов тербия(III) с L^1 и HL^{19} , что обусловлено уменьшением интенсивности ион-центрированной люминесценции и увеличением вклада флуоресценции лигандного окружения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kazeminejad Z. Novel 1, 2, 4-Triazoles as Antifungal Agents / Kazeminejad Z., Marzi M., Shiroudi A., Kouhpayeh S.A., Farjam M., Zarenezhad E. // *BioMed Research International* – 2022. – Vol. 2022 – № 1 – P.4584846.
2. Aggarwal R. An insight on medicinal attributes of 1,2,4-triazoles / Aggarwal R., Sumran G. // *European Journal of Medicinal Chemistry* – 2020. – Vol. 205 – P.112652.
3. Kulkarni A.D. DNA cleavage and antimicrobial investigation of Co(II), Ni(II), and Cu(II) complexes with triazole Schiff bases: synthesis and spectral characterization / Kulkarni A.D., Patil S.A., Naik V.H., Badami P.S. // *Medicinal Chemistry Research* – 2011. – Vol. 20 – № 3 – P.346–354.
4. Chohan Z.H. Design, synthesis, and biological properties of triazole derived compounds and their transition metal complexes / Chohan Z.H., Hanif M. // *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry* – 2010. – Vol. 25 – № 5 – P.737–749.
5. Zafar W. A review: Pharmacological aspects of metal based 1,2,4-triazole derived Schiff bases / Zafar W., Sumrra S.H., Chohan Z.H. // *European Journal of Medicinal Chemistry* – 2021. – Vol. 222 – P.113602.
6. Moneo-Corcuera A. Crystal Structure and Magnetic Properties of Trinuclear Transition Metal Complexes (MnII, CoII, NiII and CuII) with Bridging Sulfonate-Functionalized 1,2,4-Triazole Derivatives / Moneo-Corcuera A., Pato-Doldan B., Sánchez-Molina I., Nieto-Castro D., Galán-Mascarós J.R. // *Molecules* – 2021. – Vol. 26 – № 19 – P.6020.
7. Ouellette W. Solid state coordination chemistry of metal-1,2,4-triazolates and the related metal-4-pyridyltetrazolates / Ouellette W., Jones S., Zubieta J. // *CrystEngComm* – 2011. – Vol. 13 – № 14 – P.4457–4485.
8. Aromí G. Triazoles and tetrazoles: Prime ligands to generate remarkable coordination materials / Aromí G., Barrios L.A., Roubéau O., Gamez P. // *Coordination Chemistry Reviews* – 2011. – Vol. 255 – № 5 – P.485–546.
9. Wu Y. Coligand effects on the architectures and magnetic properties of octahedral cobalt(II) complexes with easy-axis magnetic anisotropy / Wu Y., Xi J., Yang J., Song W., Luo S., Wang Z., Liu X. // *CrystEngComm* – 2020. – Vol. 22 – № 13 – P.2297–

2303.

10. Tao Y. Crystal structure, assembly process, and single-molecule magnet behavior of a triangular prismatic {Co₉} cluster / Tao Y., Wang L.-N., Li H.-Y., Qin X.-H., Yao D., Huang F.-P. // Dalton Transactions – 2022. – Vol. 51 – № 43 – P.16653–16658.
11. Zhang Y.-J. Synthesis, crystal structures, HF-EPR, and magnetic properties of six-coordinate transition metal (Co, Ni, and Cu) compounds with a 4-amino-1,2,4-triazole Schiff-base ligand / Zhang Y.-J., Yin L., Li J., Hu Z.-B., Ouyang Z.-W., Song Y., Wang Z. // RSC Advances – 2020. – Vol. 10 – № 22 – P.12833–12840.
12. Bikas R. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of a pentanuclear Mn(III) cluster with 1,2,4-triazole based Schiff base ligand / Bikas R., Mirzakhani P., Noshiranzadeh N., Sanchiz J., Krawczyk M.S., Kalofolias D.A., Lis T. // Inorganica Chimica Acta – 2020. – Vol. 505 – P.119461.
13. Baumgartner M. Co-Processing of [Fe(NH₂trz)₃](2ns)₂ and UHMWPE into Materials Combining Spin Crossover and High Mechanical Strength / Baumgartner M., Schaller R., Smith P., Weymuth I., Caseri W. // Sci – 2021. – Vol. 3 – № 1 – P.7.
14. Kumar V. Room temperature light induced spin state switching in a FeII coordination polymer featuring a photo responsive anion / Kumar V., Rotaru A., Garcia Y. // Journal of Materials Chemistry C – 2022. – Vol. 10 – № 38 – P.14128–14134.
15. Yuan H. Spin Crossover Behavior of FeII Complexes Bridged by Thiophene-Functionalized Triazole Ligands with Different Sizes and Rigidities / Yuan H., Wo J.-G., Yue Z., Yu H.-B., Wang W.-P., Wang D. // European Journal of Inorganic Chemistry – 2023. – Vol. 26 – № 9 – P.e202200629.
16. Manzur J. Tuning the Emission of Homometallic DyIII, TbIII, and EuIII 1-D Coordination Polymers with 2,6-Di(1H-1,2,4-triazole-1-yl-methyl)-4-R-phenoxo Ligands: Sensitization through the Singlet State / Manzur J., Fuentealba P., Gil Y., Pérez-Obando J., Morales Alfaro J., Vega Carvallo A.I., Aravena D., Santana R.C. de, Carneiro Neto A.N., Spodine E. // Inorganic Chemistry – 2023. – Vol. 62 – № 47 – P.19195–19207.
17. Gusev A. Triazole-based lanthanide(III) adducts: Photo- and thermochromic luminescence / Gusev A., Kiskin M., Lutsenko I., Svetogorov R., Veber S., Minakova

O., Korshunov V., Taydakov I., Linert W. // *Journal of Luminescence* – 2021. – Vol. 238 – P.118305.

18. Akhtar M.N. Di- and octa-nuclear dysprosium clusters derived from pyridyl-triazole based ligand: {Dy₂} showing single molecule magnetic behaviour / Akhtar M.N., Liao X.-F., Chen Y.-C., Liu J.-L., Tong M.-L. // *Dalton Transactions* – 2017. – Vol. 46 – № 9 – P.2981–2987.

19. Xie S.-F. Structures, Single-Molecule Magnets, and Fluorescent Properties of Four Dinuclear Lanthanide Complexes Based on 4-Azotriazolyl-3-hydroxy-2-naphthoic Acid / Xie S.-F., Huang L.-Q., Zhong L., Lai B.-L., Yang M., Chen W.-B., Zhang Y.-Q., Dong W. // *Inorganic Chemistry* – 2019. – Vol. 58 – № 9 – P.5914–5921.

20. Schiff H. Untersuchungen über Salicinderivate; / Schiff H. // *Justus Liebigs Annalen der Chemie* – 1869. – Vol. 150 – № 2 – P.193–200.

21. Pfeiffer P. Tricyclische orthokondensierte Nebenvalenzringe / Pfeiffer P., Breith E., Lübke E., Tsumaki T. // *Justus Liebigs Annalen der Chemie* – 1933. – Vol. 503 – № 1 – P.84–130.

22. Troschke E. Schiff-bases for sustainable battery and supercapacitor electrodes / Troschke E., Oschatz M., Ilic I.K. // *Exploration* – 2021. – Vol. 1 – № 3 – P.20210128.

23. Hossain M.S. Selected Schiff base coordination complexes and their microbial application: A review / Hossain M.S., Roy P.K., Zakaria C.M., Kudrat-E-Zahan M. // *International Journal of Chemical Studies* – 2018. – Vol. 6 – № 1 – P.19–31.

24. Subasi N.T. Overview of Schiff Bases IntechOpen, 2022.

25. Hernández-Molina R. Acyclic and macrocyclic Schiff base ligands. Oxford Pergamon., 2003. – 411–446c.

26. Abu-Dief A.M. A review on versatile applications of transition metal complexes incorporating Schiff bases / Abu-Dief A.M., Mohamed I.M.A. // *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences* – 2015. – Vol. 4 – № 2 – P.119–133.

27. Andruh M. The exceptionally rich coordination chemistry generated by Schiff-base ligands derived from o-vanillin / Andruh M. // *Dalton Transactions* – 2015. – Vol. 44 – № 38 – P.16633–16653.

28. Yeh C.-W. Silver(I) coordination polymers generated from asymmetrical Schiff-

base ligands containing triazolyl and pyridyl rings / Yeh C.-W., Tsou C.-H., Lee H.-T., Tsai H.-A., Suen M.-C. // *Polyhedron* – 2015. – Vol. 92 – P.12–21.

29. Jin L.Y. A Silver(I) Coordination Polymer Based on a Schiff Base Ligand: Synthesis, Crystal Structure and Luminescence Properties / Jin L.Y., Li M.M., Dang D.B., Bai Y., Zheng Y.N. // *Zeitschrift für Naturforschung B* – 2013. – Vol. 68 – № 3 – P.284–288.

30. Dang D.-B. Two 2D Cd(II) coordination polymers based on asymmetrical Schiff-base ligand: Synthesis, crystal structures and luminescent properties / Dang D.-B., Li M.-M., Bai Y., Zhou R.-M. // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* – 2013. – Vol. 103 – P.101–107.

31. Zhai B. Synthesis, Structures, Magnetic and Luminescent Properties of a Series of Iron(II) and Zinc(II) Coordination Frameworks with Versatile 4-Substitued 1, 2,4-Triazole Ligands / Zhai B., Li Z.-Y., Zhang X.-F., Wu X.-X., Guo J.-H., Huo J.-Z., Ding B. // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* – 2016. – Vol. 642 – № 3 – P.260–267.

32. Sun X. Poly[[diaqua-{N-[1-(3-pyrid-yl)ethyl-idene]-4H-1,2,4-triazol-4-amine}zinc(II)] bis-(perchlorate)] / Sun X., He X., Wang W., Miao D., Sun Q. // *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* – 2009. – Vol. 65 – № 5 – P.m518–m519.

33. Liu Q. Asymmetric Coordination Toward a Photoinduced Single-Chain Magnet Showing High Coercivity Values / Liu Q., Hu J.-X., Meng Y.-S., Jiang W.-J., Wang J.-L., Wen W., Wu Q., Zhu H.-L., Zhao L., Liu T. // *Angewandte Chemie* – 2021. – Vol. 133 – № 19 – P.10631–10635.

34. Gerloch M. Crystal and molecular structure of μ -oxo-bis-[NN'-ethylenebis(salicylideneiminato)iron(III)]-bispyridine / Gerloch M., D. McKenzie E., C. Towl A.D. // *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* – 1969. – Vol. 0 – № 0 – P.2850–2858.

35. Herchel R. Dinuclear and 1D iron(III) Schiff base complexes bridged by 4-salicylideneamino-1,2,4-triazolate: X-ray structures and magnetic properties / Herchel R., Pavelek L., Trávníček Z. // *Dalton Transactions* – 2011. – Vol. 40 – № 44 –

P.11896–11903.

36. Wu T. Chirality Transfer in Magnetic Coordination Complexes Monitored by Vibrational and Electronic Circular Dichroism / Wu T., Zhang X.-P., You X.-Z., Li Y.-Z., Bouř P. // *ChemPlusChem* – 2014. – Vol. 79 – № 5 – P.698–707.

37. Zhang Y. Syntheses, Structure Analyses and Thermal Stabilities of Two Schiff Base Metal Complexes / Zhang Y., Chen S., Fan G., Zhao Z., Gao S. // *Chinese Journal of Chemistry* – 2009. – Vol. 27 – № 9 – P.1697–1702.

38. Garcia Y. Spin Transition Charted in a Fluorophore-Tagged Thermochromic Dinuclear Iron(II) Complex / Garcia Y., Robert F., Naik A.D., Zhou G., Tinant B., Robeyns K., Michotte S., Piraux L. // *Journal of the American Chemical Society* – 2011. – Vol. 133 – № 40 – P.15850–15853.

39. Scott H.S. Spin Crossover in Polymeric Materials Using Schiff Base Functionalized Triazole Ligands / Scott H.S., Ross T.M., Moubaraki B., Murray K.S., Neville S.M. // *European Journal of Inorganic Chemistry* – 2013. – Vol. 2013 – № 5–6 – P.803–812.

40. Wang Y. Tuned Triazolatesilver(I) Luminescent Complexes from Zero- to Three-Dimensionality Based on Bi- to Tetratopic Bridged Ligands / Wang Y., Ding B., Cheng P., Liao D.-Z., Yan S.-P. // *Inorganic Chemistry* – 2007. – Vol. 46 – № 6 – P.2002–2010.

41. Wang Y. Synthesis, Crystal Structure, and Characterization of New Tetranuclear Ag(I) Complexes with Triazole Bridges / Wang Y., Yi L., Yang X., Ding B., Cheng P., Liao D.-Z., Yan S.-P. // *Inorganic Chemistry* – 2006. – Vol. 45 – № 15 – P.5822–5829.

42. Jain S. Bio-affinity of copper(II) complexes with nitrogen and oxygen donor ligands: Synthesis, structural studies and in vitro DNA and HSA interaction of copper(II) complexes / Jain S., Khan T.A., Patil Y.P., Pagariya D., Kishore N., Tapryal S., Naik A.D., Naik S.G. // *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* – 2017. – Vol. 174 – P.35–43.

43. Zhang S.-M. Syntheses, crystal structures and biological evaluation of two new Cu(II) and Co(II) complexes based on (*E*)-2-(((4H-1,2,4-triazol-4-yl)imino)methyl)-6-methoxyphenol / Zhang S.-M., Zhang H.-Y., Qin Q.-P., Fei J.-W., Zhang S.-H. // *Journal of Inorganic Biochemistry* – 2019. – Vol. 193 – P.52–59.

44. Zhang H.-Y. A Novel Copper(II) Complex Based on 4-Amino-1,2,4-triazole Schiff-base: Synthesis, Crystal Structure, Spectral Characterization, and Hirshfeld Surface Analysis / Zhang H.-Y., Xiao Y., Zhu Y. – 2017. – Vol. 36 – № 5 – P.848–855.
45. Zhang S.-H. Highly efficient electrochemiluminescence based on 4-amino-1,2,4-triazole Schiff base two-dimensional Zn/Cd coordination polymers / Zhang S.-H., Wang J.-M., Zhang H.-Y., Fan Y.-P., Xiao Y. // Dalton Transactions – 2017. – Vol. 46 – № 2 – P.410–419.
46. Zeng Y. Synthesis, crystal structures, fluorescence, electrochemiluminescent properties, and Hirshfeld surface analysis of four Cu/Mn Schiff-base complexes / Zeng Y., Zhang H., Zhang Y., Ji F., Liang J., Zhang S. // Applied Organometallic Chemistry – 2020. – Vol. 34 – № 8 – P.e5712.
47. Creaven B.S. Quinolin-2(1*H*)-one-triazole derived Schiff bases and their Cu(II) and Zn(II) complexes: Possible new therapeutic agents / Creaven B.S., Devereux M., Foltyn A., McClean S., Rosair G., Thangella V.R., Walsh M. // Polyhedron – 2010. – Vol. 29 – № 2 – P.813–822.
48. Sun Q. Construction of a dinuclear silver(I) coordination complex with a Schiff base containing 4-amino-1,2,4-triazole ligands / Sun Q., Zheng F., Sun X., Wang W. // Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online – 2009. – Vol. 65 – № 3 – P.m283–m284.
49. Bouhidel Z. Synthesis, spectroscopic characterization, crystal structure, Hirshfeld surface analysis and antimicrobial activities of two triazole Schiff bases and their silver complexes / Bouhidel Z., Cherouana A., Durand P., Doudouh A., Morini F., Guillot B., Dahaoui S. // Inorganica Chimica Acta – 2018. – Vol. 482 – P.34–47.
50. Carabineiro S.A. Synthesis, Structure and Magnetic Behavior of Five-Coordinate Bis(iminopyrrolyl) Complexes of Cobalt(II) containing PMe₃ and THF Ligands / Carabineiro S.A., Bellabarba R.M., Gomes P.T., Pascu S.I., Veiros L.F., Freire C., Pereira L.C.J., Henriques R.T., Oliveira M.C., Warren J.E. // Inorganic Chemistry – 2008. – Vol. 47 – № 19 – P.8896–8911.
51. Gomes C.S.B. Further iminopyrrolyl complexes of nickel, cobalt, iron and copper: Synthesis and structural characterisation / Gomes C.S.B., Duarte M.T., Gomes P.T. //

Journal of Organometallic Chemistry – 2014. – Vol. 760 – P.167–176.

52. Li R. Di- μ -chlorido-bis-({2-[1-(2-pyridyl-ethyl-imino)ethyl]pyrrolato- κ 3N,N',N''}-copper(II)) / Li R., Zhao P., Tang G., Tang X. // *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* – 2008. – Vol. 64 – № 10 – P.m339–m341.

53. Wansapura C.M. From Planar Toward Tetrahedral Copper(II) Complexes: Structural and Electron Paramagnetic Resonance Studies of Substituent Steric Effects in an Extended Class of Pyrrolate-Imine Ligands / Wansapura C.M., Juyoung C., Simpson J.L., Szymanski D., Eaton G.R., Eaton S.S., Fox S. // *Journal of Coordination Chemistry* – 2003. – Vol. 56 – № 11 – P.975–993.

54. Li A.-M. Abrupt Spin Crossover Behavior in a Linear N1,N2-Triazole Bridged Trinuclear Fe(II) Complex / Li A.-M., Hochdörffer T., Wolny J.A., Schünemann V., Rentschler E. // *Magnetochemistry* – 2018. – Vol. 4 – № 3 – P.34.

55. Li A.-M. 1,2,4-Triazole Schiff base directed synthesis of polynuclear iron complexes: Investigating the magnetic properties going from a dimer to a 1D chain to a 3D framework / Li A.-M., Rentschler E. // *Polyhedron* – 2018. – Vol. 154 – P.364–372.

56. Fernandez-Bartolome E. A robust and unique iron(II) mosaic-like MOF / Fernandez-Bartolome E., Santos J., Khodabakhshi S., McCormick L.J., Teat S.J., Pipaon C.S. de, Galan-Mascarós J.R., Martín N., Costa J.S. // *Chemical Communications* – 2018. – Vol. 54 – № 44 – P.5526–5529.

57. Zhou A.-J. Effect of the Schiff-base-containing triazole ligand and counter anion on the construction of dimeric silver and polynuclear copper complexes / Zhou A.-J., Li M., Liang J.-J., Chen J.-C., Zhang J.-H., Ding S., Tong M.-L. // *Polyhedron* – 2012. – Vol. 48 – № 1 – P.117–124.

58. Klein Y.M. Structure and Magnetic Properties of the Spin Crossover Linear Trinuclear Complex $[\text{Fe}_3(\text{furtrz})_6(\text{ptol})_2(\text{MeOH})_4] \cdot 4(\text{ptol}) \cdot 4(\text{MeOH})$ (furtrz: furanylidene-4H-1,2,4-triazol-4-amine ptol: p-tolylsulfonate) / Klein Y.M., Sciortino N.F., Housecroft C.E., Kepert C.J., Neville S.M. // *Magnetochemistry* – 2016. – Vol. 2 – № 1 – P.7.

59. Zaiter S. Heteroatom substitution effects in spin crossover dinuclear complexes /

Zaiter S., Kirk C., Taylor M., Klein Y.M., Housecroft C.E., Sciortino N.F., Clements J.E., Cooper R.I., Kepert C.J., Neville S.M. // Dalton Transactions – 2019. – Vol. 48 – № 21 – P.7337–7343.

60. Drabent K. New porous crystals of Cu(I) complexes with Schiff-base-containing triazole ligands / Drabent K., Białońska A., Ciunik Z. // Inorganic Chemistry Communications – 2004. – Vol. 7 – № 2 – P.224–227.

61. Drabent K. Synthesis, Crystallographic and Spectroscopic Studies of Dimeric CuI Complexes with Schiff-Base-Containing Triazole Ligands / Drabent K., Ciunik Z., Chmielewski P.J. // European Journal of Inorganic Chemistry – 2003. – Vol. 2003 – № 8 – P.1548–1554.

62. Białońska A. Reversible guest vapour sorption in breathing crystals of a discrete ionic binuclear Cu(I) complex / Białońska A., Drabent K., Filipowicz B., Siczek M. // CrystEngComm – 2013. – Vol. 15 – № 46 – P.9859–9862.

63. Drabent K. X-ray Crystal Structures, Electron Paramagnetic Resonance, and Magnetic Studies on Strongly Antiferromagnetically Coupled Mixed μ -Hydroxide- μ -N1,N2-Triazole-Bridged One Dimensional Linear Chain Copper(II) Complexes / Drabent K., Ciunik Z., Ozarowski A. // Inorganic Chemistry – 2008. – Vol. 47 – № 8 – P.3358–3365.

64. Drabent K. Copper(I) Complexes with N4-Functionalized-1,2,4-Triazole and Bidentate Spacer Ligands: From One- to Three-Dimensional Architecture / Drabent K., Ciunik Z. // Crystal Growth & Design – 2009. – Vol. 9 – № 8 – P.3367–3375.

65. Białońska A. 1-D linear coordination polymers of Cu(II) with N4-substituted 1,2,4-triazoles and 4,4'-bipyridine / Białońska A., Ciunik Z., Drabent K. // Journal of Molecular Structure – 2010. – Vol. 970 – № 1 – P.111–116.

66. Zhang Y. Syntheses and structure analyses of one triazole schiff base manganic complex / Zhang Y., Fan G. – 2011. – Vol. 27 – № 10 – P.2039–2044.

67. Roubeau O. Dinuclear Complexes with a Triple N1,N2-Triazole Bridge That Exhibit Partial Spin Crossover and Weak Antiferromagnetic Interactions / Roubeau O., Gamez P., Teat S.J. // European Journal of Inorganic Chemistry – 2013. – Vol. 2013 – № 5–6 – P.934–942.

68. Cheng X. Thermal and light induced spin crossover behavior of a dinuclear Fe(II) compound / Cheng X., Yang Q., Gao C., Wang B.-W., Shiga T., Oshio H., Wang Z.-M., Gao S. // Dalton Transactions – 2015. – Vol. 44 – № 25 – P.11282–11285.
69. Wang J.-L. Synergic on/off Photoswitching Spin State and Magnetic Coupling between Spin Crossover Centers / Wang J.-L., Liu Q., Meng Y.-S., Zheng H., Zhu H.-L., Shi Q., Liu T. // Inorganic Chemistry – 2017. – Vol. 56 – № 17 – P.10674–10680.
70. Лидер Е.В. Синтез и исследование N-(1-фенилэтилиден)-N-(4H-1,2,4-триазол-4-ил)амина, N'-(4H-1,2,4-триазол-4-ил)бензамидина и комплексных соединений кобальта(II), никеля(II), меди(II) на их основе / Лидер Е.В., Пересыпкина Е.В., Волкова К.А., Абрамова Е.В., Шведенков Ю.Г., Икорский В.Н., Шелудякова Л.А., Смоленцев А.И., Лавренева Л.Г. // Известия Академии Наук. Серия Химическая – 2008. – № 9 – P.1897–1908.
71. Li P. Recent progress in the lanthanide-complexes based luminescent hybrid materials / Li P., Li H. // Coordination Chemistry Reviews – 2021. – Vol. 441 – P.213988.
72. Long J. Luminescent Schiff-Base Lanthanide Single-Molecule Magnets: The Association Between Optical and Magnetic Properties / Long J. // Frontiers in Chemistry – 2019. – Vol. 7.
73. Hua L. Manipulating a series of Ln-based helix chains or dinuclear complexes by designing two types of Schiff-based ligands: Structure and magnetic properties / Hua L., Zheng F.-W., Chen H.-T., Wang L., Li D.-J., Yang L., Han F.-J., Duan X.-Y., Liu T.-T., Wang W.-X. // Journal of Solid State Chemistry – 2021. – Vol. 303 – P.122463.
74. Long J. Recent advances in luminescent lanthanide based Single-Molecule Magnets / Long J., Guari Y., Ferreira R.A.S., Carlos L.D., Larionova J. // Coordination Chemistry Reviews – 2018. – Vol. 363 – P.57–70.
75. Sun Q. Bis{4-[(4H-1,2,4-triazol-4-yl)iminomethyl]pyridinium} diaquapentanitratocerate(III) / Sun Q., Zheng F., Sun X., Wang W. // Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online – 2009. – Vol. 65 – № 1 – P.m124–m124.
76. Zhao Q. Synthesis and Fluorescence Property of New La³⁺ Complex / Zhao Q.,

Mao J., Zhou H., Hu Q., Liu W. // Spectroscopy and Spectral Analysis – 2009. – Vol. 29 – № 12 – P.3332–3334.

77. Abu-Yamin A.-A. Synthesis, characterization, and crystal structure of LnIII – (1E,2E)-3-(furan-2-yl)-N-(4H-1,2,4-triazol-4-yl)prop-2-en-1-imine / Abu-Yamin A.-A. // Journal of Coordination Chemistry – 2022. – Vol. 75 – № 3–4 – P.401–412.

78. Hayami S. Spin-state switches in molecular materials chemistry / Hayami S., M. Holmes S., A. Halcrow M. // Journal of Materials Chemistry C – 2015. – Vol. 3 – № 30 – P.7775–7778.

79. Лавренова Л.Г. Спин-кроссовер в новых комплексах железа(II) с 2,6-бис(бензимидазол-2-ил)пиридином / Лавренова Л.Г., Дюкова И.И., Коротаев Е.В., Шелудякова Л.А., Варнек В.А. // Журнал Неорганической Химии – 2020. – Vol. 65 – № 1 – P.34–39.

80. Lavrenova L.G. Spin Crossover and Thermochromism of Iron(II) Coordination Compounds with 1,2,4-Triazoles and Tris(pyrazol-1-yl)methanes / Lavrenova L.G., Shakirova O.G. // European Journal of Inorganic Chemistry – 2013. – Vol. 2013 – № 5–6 – P.670–682.

81. Dîrtu M.M. Two-Step Spin Transition in a 1D FeII 1,2,4-Triazole Chain Compound / Dîrtu M.M., Schmit F., Naik A.D., Rusu I., Rotaru A., Rackwitz S., Wolny J.A., Schünemann V., Spinu L., Garcia Y. // Chemistry – A European Journal – 2015. – Vol. 21 – № 15 – P.5843–5855.

82. F. Sciortino N. Four-step iron(ii) spin state cascade driven by antagonistic solid state interactions / F. Sciortino N., A. Zenere K., E. Corrigan M., J. Halder G., Chastanet G., Létard J.-F., J. Kepert C., M. Neville S. // Chemical Science – 2017. – Vol. 8 – № 1 – P.701–707.

83. Ezzedinloo L. Hierarchical Spin-Crossover Cooperativity in Hybrid 1D Chains of FeII-1,2,4-Triazole Trimers Linked by [Au(CN)₂]⁻ Bridges / Ezzedinloo L., Zenere K.A., Xie Z., Ahmed M., Scottwell S., Bhadbhade M., Brand H.E.A., Clegg J.K., Hua C., Sciortino N.F., Parker L.C., Powell B.J., Kepert C.J., Neville S.M. // Chemistry – A European Journal – 2021. – Vol. 27 – № 16 – P.5136–5141.

84. Klein Y.M. Spin crossover intermediate plateau stabilization in a flexible 2-D

Hofmann-type coordination polymer / Klein Y.M., Sciortino N.F., Ragon F., Housecroft C.E., Kepert C.J., Neville S.M. // *Chemical Communications* – 2014. – Vol. 50 – № 29 – P.3838–3840.

85. Sciortino N.F. Exploiting Pressure To Induce a “Guest-Blocked” Spin Transition in a Framework Material / Sciortino N.F., Ragon F., Zenere K.A., Southon P.D., Halder G.J., Chapman K.W., Piñeiro-López L., Real J.A., Kepert C.J., Neville S.M. // *Inorganic Chemistry* – 2016. – Vol. 55 – № 20 – P.10490–10498.

86. Murphy M.J. Guest Programmable Multistep Spin Crossover in a Porous 2-D Hofmann-Type Material / Murphy M.J., Zenere K.A., Ragon F., Southon P.D., Kepert C.J., Neville S.M. // *Journal of the American Chemical Society* – 2017. – Vol. 139 – № 3 – P.1330–1335.

87. A. Zenere K. Increasing spin crossover cooperativity in 2D Hofmann-type materials with guest molecule removal / A. Zenere K., G. Duyker S., Trzop E., Collet E., Chan B., W. Doheny P., J. Kepert C., M. Neville S. // *Chemical Science* – 2018. – Vol. 9 – № 25 – P.5623–5629.

88. Dong Y.-N. Spin crossover of a dinuclear Fe(II) complex in the *trans*-isomeric structure / Dong Y.-N., Xue J.-P., Yu M., Tao J. // *Inorganic Chemistry Communications* – 2022. – Vol. 140 – P.109475.

89. Robert F. Engineering Solid-State Molecular Switches: N-Salicylidene N-Heterocycle Derivatives / Robert F., Naik A.D., Hidara F., Tinant B., Robiette R., Wouters J., Garcia Y. // *European Journal of Organic Chemistry* – 2010. – Vol. 2010 – № 4 – P.621–637.

90. Safin D.A. 1,2,4-Triazole-based molecular switches: crystal structures, Hirshfeld surface analysis and optical properties / Safin D.A., Robeyns K., Garcia Y. // *CrystEngComm* – 2016. – Vol. 18 – № 38 – P.7284–7296.

91. Bovkunova A.A. Two types of Ln₂Cu₂ 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 – № 35 – P.12275–12286.

92. Троянов С.И. Кристаллическое строение карбоксилатов меди(II): безводного $\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_9\text{COO})_4$ и аддукта $\text{Cu}_2(\text{Me}_3\text{CCOO})_4 \cdot 2\text{Me}_3\text{CCOOH}$ / Троянов С.И., Ильина Е.Г., Дунаева К.М. – 1991. – Vol. 17 – P.1692–1697.
93. Фомина И.Г. Синтез, структура и термическое поведение полимерного пивалата цинка(II) / Фомина И.Г., Чернышев В.В., Великодный Ю.А., Быков М.А., Малкерова И.П., Алиханян А.С., Заворотный Ю.С., Доброхотова (Грановская) Ж.В., Еременко И.Л. // Известия Академии Наук. Серия Химическая – 2013. – № 2 – P.429.
94. 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 – № 24 – P.5676–5682.
95. 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, $\text{H}_2\text{O} + \text{EtOH}$, MeOH) / Илюхин А.Б., Гавриков А.В., Доброхотова (Грановская) Ж.В., Новоторцев В.М. // Журнал Неорганической Химии – 2018. – Vol. 63 – № 9 – P.1161–1166.
96. SMART (control) and SAINT (integration) Software // – 1997.
97. Sheldrick G.M. SADABS // – 1997.
98. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL / Sheldrick G.M. // Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry – 2015. – Vol. 71 – № 1 – P.3–8.
99. Dolomanov O.V. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program / Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J. a. K., Puschmann H. // Journal of Applied Crystallography – 2009. – Vol. 42 – № 2 – P.339–341.
100. Alvarez S. Continuous symmetry measures of penta-coordinate molecules: Berry and non-Berry distortions of the trigonal bipyramid / Alvarez S., Llunell M. // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions – 2000. – № 19 – P.3288–3303.
101. Casanova D. The rich stereochemistry of eight-vertex polyhedra: a continuous shape measures study / Casanova D., Llunell M., Alemany P., Alvarez S. // Chemistry (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany) – 2005. – Vol. 11 – № 5 – P.1479–1494.
102. Almansori A.K. Magnetic Exchange Coupling in Macrocyclic Cobalt (II)

Complexes: The Influence of Bridging Ligands and Choice of the Computational Methodologies / Almansori A.K., Al-Ameed K., Obies M., Abd-Suhail F.S. // ChemistrySelect – 2023. – Vol. 8 – № 41 – P.e202302629.

103. Meng Z.-S. Reactivity of 4-amino-3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole, structures and magnetic properties of polynuclear and polymeric Mn(II), Cu(II) and Cd(II) complexes / Meng Z.-S., Yun L., Zhang W.-X., Hong C.-G., Herchel R., Ou Y.-C., Leng J.-D., Peng M.-X., Lin Z.-J., Tong M.-L. // Dalton Transactions – 2009. – № 46 – P.10284–10295.

104. Plyuta N. Field-induced mononuclear cobalt(II) single-molecule magnet (SMM) based on a benzothiadiazole-ortho-vanillin ligand / Plyuta N., Petrusenko S., Kokozay V.N., Cauchy T., Lloret F., Julve M., Cano J., Avarvari N. // Dalton Transactions – 2022. – Vol. 51 – № 12 – P.4760–4771.

105. Alemón-Medina R. Induction of oxidative damage by copper-based antineoplastic drugs (Casiopeínas®) / Alemón-Medina R., Breña-Valle M., Muñoz-Sánchez J.L., Gracia-Mora M.I., Ruiz-Azuara L. // Cancer Chemotherapy and Pharmacology – 2007. – Vol. 60 – № 2 – P.219–228.

106. Salih B.D. Biological activity and laser efficacy of new Co (II), Ni (II), Cu (II), Mn (II) and Zn (II) complexes with phthalic anhydride / Salih B.D., Dalaf A.H., Alheety M.A., Rashed W.M., Abdullah I.Q. // Materials Today: Proceedings – 2021. – Vol. 43 – P.869–874.

107. Enamullah M. Copper(II)-salicylaldehyde/-methoxy(pyridine-2-yl)methanolate complexes *via* in-situ hydrolysis of Schiff bases / Enamullah M., Chamayou A.-C., Banu K.S., Kautz A.C., Janiak C. // Inorganica Chimica Acta – 2017. – Vol. 464 – P.186–194.

108. Mukherjee P. Anion-Directed Template Synthesis and Hydrolysis of Mono-Condensed Schiff Base of 1,3-Pentanediamine and o-Hydroxyacetophenone in Ni(II) and Cu(II) Complexes / Mukherjee P., Drew M.G.B., Ghosh A. // European Journal of Inorganic Chemistry – 2008. – Vol. 2008 – № 21 – P.3372–3381.

109. Naiya S. Carbonyl compound dependent hydrolysis of mono-condensed Schiff bases: A trinuclear Schiff base complex and a mononuclear mixed-ligand ternary

complex of copper(II) / Naiya S., Sarkar B., Song Y., Ianelli S., Drew M.G.B., Ghosh A. // *Inorganica Chimica Acta* – 2010. – Vol. 363 – № 11 – P.2488–2495.

110. Cruz C. Novel Linear Trinuclear Cu(II) Compound with Trapped Chiral Hemiaminal Ligand: Magnetostructural Study / Cruz C., Audebrand N., Páez-Hernández D., Paredes-García V. // *Magnetochemistry* – 2023. – Vol. 9 – № 7 – P.175.

111. Sarkar B. Trinuclear Cu(II) complexes containing peripheral ketonic oxygen bridges and a μ_3 -OH core: Steric influence on their structures and existence / Sarkar B., Sinha Ray M., Drew M.G.B., Figuerola A., Diaz C., Ghosh A. // *Polyhedron* – 2006. – Vol. 25 – № 16 – P.3084–3094.

112. Das G. Syntheses and X-ray Structures of Mixed-Ligand Salicylaldehyde Complexes of Mn(III), Fe(III), and Cu(II) Ions: Reactivity of the Mn(III) Complex toward Primary Monoamines and Catalytic Epoxidation of Olefins by the Cu(II) Complex / Das G., Shukla R., Mandal S., Singh R., Bharadwaj P.K., Hall J. van, Whitmire K.H. // *Inorganic Chemistry* – 1997. – Vol. 36 – № 3 – P.323–329.

113. Mandal D. Self-Assembly of an Azido-Bridged [Ni(II)₆] Cluster Featuring Four Fused Defective Cubanes / Mandal D., Bertolasi V., Ribas-Ariño J., Aromí G., Ray D. // *Inorganic Chemistry* – 2008. – Vol. 47 – № 9 – P.3465–3467.

114. 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., Sanakis Y., Garcia Y. // *International Journal of Molecular Sciences* – 2013. – Vol. 14 – № 12 – P.23597–23613.

115. Senapati T. Metalation Studies of Carbophosphazene-Based Coordination Ligands: Metallacages to Polymeric Networks / Senapati T., Dey A., Kumar V., Chandrasekhar V. // *Crystal Growth & Design* – 2020. – Vol. 20 – № 4 – P.2660–2669.

116. Rocco D. Single and Double-Stranded 1D-Coordination Polymers with 4'-(4-Alkyloxyphenyl)-3,2':6',3"-terpyridines and {Cu₂(μ -OAc)₄} or {Cu₄(μ_3 -OH)₂(μ -OAc)₂(μ_3 -OAc)₂(AcO- κ O)₂} Motifs / Rocco D., Manfroni G., Prescimone A., Klein Y.M., Gawryluk D.J., Constable E.C., Housecroft C.E. // *Polymers* – 2020. – Vol. 12 – № 2 – P.318.

117. Nijs T. The Different Faces of 4'-Pyrimidinyl-Functionalized 4,2':6',4''-

Terpyridines: Metal–Organic Assemblies from Solution and on Au(111) and Cu(111) Surface Platforms / Nijs T., Klein Y.M., Mousavi S.F., Ahsan A., Nowakowska S., Constable E.C., Housecroft C.E., Jung T.A. // *Journal of the American Chemical Society* – 2018. – Vol. 140 – № 8 – P.2933–2939.

118. Bezuidenhout C.X. Solvatochromism as a probe to observe the solvent exchange process in a 1-D porous coordination polymer with 1-D solvent accessible channels / Bezuidenhout C.X., Esterhuysen C., Barbour L.J. // *Chemical Communications* – 2017. – Vol. 53 – № 41 – P.5618–5621.

119. Zhou J.-H. Syntheses, Structures, and Magnetic Properties of Unusual Nonlinear Polynuclear Copper(II) Complexes Containing Derivatives of 1,2,4-Triazole and Pivalate Ligands / Zhou J.-H., Cheng R.-M., Song Y., Li Y.-Z., Yu Z., Chen X.-T., Xue Z.-L., You X.-Z. // *Inorganic Chemistry* – 2005. – Vol. 44 – № 22 – P.8011–8022.

120. Polunin R.A. Synthesis, structures, sorption and magnetic properties of coordination polymers based on 3d metal pivalates and polydentate pyridine-type ligands / Polunin R.A., Burkovskaya N.P., Kolotilov S.V., Kiskin M.A., Bogomyakov A.S., Sotnik S.A., Eremenko I.L. // *Russian Chemical Bulletin* – 2014. – Vol. 63 – № 1 – P.252–266.

121. Back O. Photochemistry and Redox Chemistry of an Unsymmetrical Bimetallic Copper(I) Complex / Back O., Leppin J., Förster C., Heinze K. // *Inorganic Chemistry* – 2016. – Vol. 55 – № 19 – P.9653–9662.

122. Caovilla A. Zinc bis-pyrrolide-imine complexes: Synthesis, structure and application in ring-opening polymerization of *rac*-lactide / Caovilla A., Penning J.S., Pinheiro A.C., Hild F., Stieler R., Dagonne S., Casagrande O.L., Gil M.P. // *Journal of Organometallic Chemistry* – 2018. – Vol. 863 – P.95–101.

123. Tabatabaee M. 1,3-Sigmatropic Hydrogen Shift in 3-Amino-1H-1,2,4-Triazole During the Complexation of this Ligand with Cobalt (II) Ion, Single Crystal Structure of a New Trinuclear Co(II) 1,2,4-Triazole Complex / Tabatabaee M., Sharif M.A., Ghassemzadeh M., Shahriyari M. // *Journal of Chemical Crystallography* – 2011. – Vol. 41 – № 2 – P.127–131.

124. Zhong G. Understanding polymorphism formation in electrospun fibers of

- immiscible Poly(vinylidene fluoride) blends / Zhong G., Zhang L., Su R., Wang K., Fong H., Zhu L. // *Polymer* – 2011. – Vol. 52 – № 10 – P.2228–2237.
125. Savard D. Gradual spin crossover behaviour in a linear trinuclear FeII complex / Savard D., Cook C., Enright G.D., Korobkov I., Burchell T.J., Murugesu M. // *CrystEngComm* – 2011. – Vol. 13 – № 16 – P.5190–5197.
126. Li J. Triazole-directed fabrication of polyoxovanadate-based metal–organic frameworks as efficient multifunctional heterogeneous catalysts for the Knoevenagel condensation and oxidation of alcohols / Li J., Wei C., Han Y., Mei Y., Cheng X., Huang X., Hu C. // *Dalton Transactions* – 2021. – Vol. 50 – № 29 – P.10082–10091.
127. Qiao D. Aggregation-induced emission enhancement and reversible mechanochromic luminescence of quinoline-based zinc(II)–Schiff base complexes / Qiao D., Wang J.-Y., Zhang L.-Y., Dai F.-R., Chen Z.-N. // *Dalton Transactions* – 2019. – Vol. 48 – № 29 – P.11045–11051.
128. González D. Homoleptic CoII, NiII, CuII, and ZnII Complexes Based on 8-Hydroxyquinoline Schiff Base Derivative: a Combined Synthetic, Spectral, Structural, and Magnetic Study / González D., Arrué R., Matamala-Cea E., Arancibia R., Hamon P., Cador O., Roisnel T., Hamon J.-R., Novoa N. // *European Journal of Inorganic Chemistry* – 2018. – Vol. 2018 – № 43 – P.4720–4730.
129. Sheng L.-B. Heteronuclear and homonuclear Ni(II) complexes constructed based on 8-hydroxyquinoline-2-carbaldehyde oxime: Structure and its behavior in solution / Sheng L.-B., Zhang F.-X., Liu M.-Q., Chen M.-S. // *Polyhedron* – 2019. – Vol. 173 – P.114108.
130. Rogolino D. Anti-proliferative effects of copper(II) complexes with hydroxyquinoline-thiosemicarbazone ligands / Rogolino D., Cavazzoni A., Gatti A., Tegoni M., Pelosi G., Verdolino V., Fumarola C., Cretella D., Petronini P.G., Carcelli M. // *European Journal of Medicinal Chemistry* – 2017. – Vol. 128 – P.140–153.
131. Torzilli M.A. The interconversion of dichlorobis(*N-n*-propylsalicylaldimine)zinc(II) and bis(*N-n*-propylsalicylaldiminato)zinc(II) / Torzilli M.A., Colquhoun S., Doucet D., Beer R.H. // *Polyhedron* – 2002. – Vol. 21 – № 7 – P.697–704.

132. Yunusova S.N. Solid-state fluorescent 1,2,4-triazole zinc(II) complexes: Self-organization via bifurcated (NH)₂···Cl contacts / Yunusova S.N., Novikov A.S., Khoroshilova O.V., Kolesnikov I.E., Demakova M.Ya., Bolotin D.S. // *Inorganica Chimica Acta* – 2020. – Vol. 510 – P.119660.
133. Benaissa H. Syntheses, Crystal Structures, Luminescent Properties, and Electrochemical Synthesis of Group 12 Element Coordination Polymers with 4-Substituted 1,2,4-Triazole Ligands / Benaissa H., Wolff M., Robeyns K., Knör G., Van Hecke K., Campagnol N., Fransaer J., Garcia Y. // *Crystal Growth & Design* – 2019. – Vol. 19 – № 9 – P.5292–5307.
134. Klapötke T.M. Synthesis and Characterization of Tetrahedral Zinc(II) Complexes with 3, 6,7-Triamino-7H-[1, 2,4]triazolo[4, 3-b][1, 2,4]triazole as Nitrogen-Rich Ligand / Klapötke T.M., Schmid P.C., Stierstorfer J., Szimhardt N. // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* – 2016. – Vol. 642 – № 5 – P.383–389.
135. Chitrabalam S. Synthesis, Hirshfeld surface analysis, laser damage threshold, third-order nonlinear optical property and DFT computation studies of Dichlorobis(DL-valine)zinc(II): A spectroscopic approach / Chitrabalam S., Manimaran D., Hubert Joe I., Rastogi V.K., Ul Hassan I. // *Optical Materials* – 2018. – Vol. 75 – P.285–296.
136. Chilton N.F. PHI: A powerful new program for the analysis of anisotropic monomeric and exchange-coupled polynuclear d- and f-block complexes / Chilton N.F., Anderson R.P., Turner L.D., Soncini A., Murray K.S. // *Journal of Computational Chemistry* – 2013. – Vol. 34 – № 13 – P.1164–1175.
137. Polunin R.A. Topology Control of Porous Coordination Polymers by Building Block Symmetry / Polunin R.A., Kolotilov S.V., Kiskin M.A., Cador O., Mikhalyova E.A., Lytvynenko A.S., Golhen S., Ouahab L., Ovcharenko V.I., Eremenko I.L., Novotortsev V.M., Pavlishchuk V.V. // *European Journal of Inorganic Chemistry* – 2010. – Vol. 2010 – № 32 – P.5055–5057.
138. Zhao X.-J. Structural Transformation from a Discrete Cu^{II}₄ Cluster to Two Extended Cu^{II}₄ + Cu^{III}₁ Chain-Based Three-Dimensional Frameworks by Changing the Spacer Functionality: Synthesis, Crystal Structures, and Magnetic Properties / Zhao X.-J. – 2016.

139. Yang E.-C. Structural diversity directed by switchable coordination of substitute groups in a ternary CuII-triazole-sulfoisophthalate self-assembly system: synthesis, crystal structures and magnetic behavior / Yang E.-C., Liu Z.-Y., Zhang C.-H., Yang Y.-L., Zhao X.-J. // Dalton Transactions – 2013. – Vol. 42 – № 5 – P.1581–1590.
140. Ракитин Ю.В. Современная магнетохимия / Ракитин Ю.В., Калинин В.Т. / под ред. В.И. Нефедова. – СПб.: Наука. 1994. – С. 272.
141. Vos G. Linear trinuclear coordination compounds with 4-ethyl-1,2,4-triazole. Structure and magnetic properties / Vos G., Haasnoot J.G., Verschoor G.C., Reedijk J., Schaminee P.E.L. // Inorganica Chimica Acta – 1985. – Vol. 105 – № 1 – P.31–39.
142. Li M. Slow magnetic relaxation in two mononuclear trigonal antiprismatic Co(II) complexes / Li M., Zhao Q., Gao L., Zhang J., Zhai L., Niu X., Hu T. // Polyhedron – 2019. – Vol. 166 – P.1–6.
143. Ma X.-F. Solvent-Induced Structural Diversity and Magnetic Research of Two Cobalt(II) Complexes / Ma X.-F., Wang H.-L., Zhu Z.-H., Zou H.-H., Liu B., Wang Z., Ouyang Z.-W., Liang F.-P. // ACS Omega – 2019. – Vol. 4 – № 25 – P.20905–20910.
144. Kahn, O. Molecular Magnetism / O. Kahn. / New York: VCH Publishers – 1993. – P.380.
145. 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.
146. Kong M. Switchable slow relaxation of magnetization in photochromic dysprosium(III) complexes manipulated by a dithienylethene ligand / Kong M., Feng X., Li J., Wang J., Zhang Y.-Q., Song Y. // New Journal of Chemistry – 2020. – Vol. 44 – № 46 – P.20129–20136.
147. Yang H. Magnetic properties and theoretical calculations of mononuclear lanthanide complexes with a Schiff base coordinated to Ln(III) ion in a monodentate coordination mode / Yang H., Liu S.-S., Meng Y.-S., Zhang Y.-Q., Pu L., Yu X.-Q. // Inorganica Chimica Acta – 2019. – Vol. 494 – P.8–12.
148. Al Hareri M. Dual-Property Supramolecular H-Bonded 15-Crown-5 Ln(III)

Chains: Joint Magneto-Luminescence and ab Initio Studies / Al Hareri M., Ras Ali Z., Regier J., Gavey E.L., Carlos L.D., Ferreira R.A.S., Pilkington M. // *Inorganic Chemistry* – 2017. – Vol. 56 – № 13 – P.7344–7353.

149. Maniaki D. Slow magnetic relaxation and luminescence properties in lanthanide(III)/anil complexes / Maniaki D., Mylonas-Margaritis I., Mayans J., Savvidou A., Raptopoulou C.P., Bekiari V., Psycharis V., Escuer A., Perlepes S.P. // *Dalton Transactions* – 2018. – Vol. 47 – № 34 – P.11859–11872.

150. Langley S.K. Mononuclear Dysprosium(III) Complexes with Triphenylphosphine Oxide Ligands: Controlling the Coordination Environment and Magnetic Anisotropy / Langley S.K., Vignesh K.R., Holton K., Benjamin S., Hix G.B., Phonsri W., Moubaraki B., Murray K.S., Rajaraman G. // *Inorganics* – 2018. – Vol. 6 – № 2 – P.61.

151. Huang X.-D. Interplay of anthracene luminescence and dysprosium magnetism by steric control of photodimerization / Huang X.-D., Jia J.-G., Kurmoo M., Bao S.-S., Zheng L.-M. // *Dalton Transactions* – 2019. – Vol. 48 – № 36 – P.13769–13779.

152. Fondo M. Field-Induced Single Molecule Magnets of Phosphine- and Arsine-Oxides / Fondo M., Corredoira-Vázquez J., García-Deibe A.M., Sanmartín-Matalobos J., Herrera J.M., Colacio E. // *Frontiers in Chemistry* – 2018. – Vol. 6.

153. Huang X.-D. Reversible SC-SC Transformation involving [4+4] Cycloaddition of Anthracene: A Single-Ion to Single-Molecule Magnet and Yellow-Green to Blue-White Emission / Huang X.-D., Xu Y., Fan K., Bao S.-S., Kurmoo M., Zheng L.-M. // *Angewandte Chemie International Edition* – 2018. – Vol. 57 – № 28 – P.8577–8581.

154. Sun G.-B. Polar Lanthanide Anthracene Complexes Exhibiting Magnetic, Luminescent and Dielectric Properties / Sun G.-B., Huang X.-D., Shang T., Yan S., Bao S.-S., Lu X.-M., Zhang Y.-Q., Zheng L.-M. // *European Journal of Inorganic Chemistry* – 2021. – Vol. 2021 – № 40 – P.4207–4215.

155. Wang J. Enhancing the energy barrier of dysprosium(III) single-molecule magnets by tuning the magnetic interactions through different N-oxide bridging ligands / Wang J., Yang M., Sun J., Li H., Liu J., Wang Q., Li L., Ma Y., Zhao B., Cheng P. // *CrystEngComm* – 2019. – Vol. 21 – № 41 – P.6219–6225.

156. Cimatti I. Chemical tailoring of Single Molecule Magnet behavior in films of

Dy(III) dimers / Cimatti I., Yi X., Sessoli R., Puget M., Guennic B.L., Jung J., Guizouarn T., Magnani A., Bernot K., Mannini M. // *Applied Surface Science* – 2018. – Vol. 432 – P.7–14.

157. Yi X. A Luminescent and Sublimable DyIII-Based Single-Molecule Magnet / Yi X., Bernot K., Pointillart F., Poneti G., Calvez G., Daiguebonne C., Guillou O., Sessoli R. // *Chemistry – A European Journal* – 2012. – Vol. 18 – № 36 – P.11379–11387.

158. Zhang L. Double and triple pyridine-*N*-oxide bridged dinuclear Dysprosium(III) dimers and single-molecule magnetic properties / Zhang L., Ma H., Wang Z.-Q., Tian Y.-M., Zhang Y.-Q., Sun W.-B. // *Journal of Molecular Structure* – 2019. – Vol. 1175 – P.686–697.

159. Yi X. Influence of ferromagnetic connection of Ising-type DyIII-based single ion magnets on their magnetic slow relaxation / Yi X., Bernot K., Cador O., Luzon J., Calvez G., Daiguebonne C., Guillou O. // *Dalton Transactions* – 2013. – Vol. 42 – № 19 – P.6728–6731.

160. Wong H.-Y. Assembly of Lanthanide(III) Cubanes and Dimers with Single-Molecule Magnetism and Photoluminescence / Wong H.-Y., Chan W.T.K., Law G.-L. // *Inorganic Chemistry* – 2018. – Vol. 57 – № 12 – P.6893–6902.

161. Shen H.-Y. Luminescence, magnetocaloric effect and single-molecule magnet behavior in lanthanide complexes based on a tridentate ligand derived from 8-hydroxyquinoline / Shen H.-Y., Wang W.-M., Bi Y.-X., Gao H.-L., Liu S., Cui J.-Z. // *Dalton Transactions* – 2015. – Vol. 44 – № 43 – P.18893–18901.

162. Zhang W.-Y. A series of dinuclear Dy(III) complexes bridged by 2-methyl-8-hydroxyquinoline: replacement on the periphery coordinated β -diketonate terminal leads to different single-molecule magnetic properties / Zhang W.-Y., Tian Y.-M., Li H.-F., Chen P., Sun W.-B., Zhang Y.-Q., Yan P.-F. // *Dalton Transactions* – 2016. – Vol. 45 – № 9 – P.3863–3873.

163. Yi X. Rational Organization of Lanthanide-Based SMM Dimers into Three-Dimensional Networks / Yi X., Calvez G., Daiguebonne C., Guillou O., Bernot K. // *Inorganic Chemistry* – 2015. – Vol. 54 – № 11 – P.5213–5219.

164. Wang W.-M. Modulating the single-molecule magnet behaviour in phenoxo-O

bridged Dy₂ systems via subtle structural variations / Wang W.-M., Zhao X.-Y., Qiao H., Bai L., Han H.-F., Fang M., Wu Z.-L., Zou J.-Y. // *Journal of Solid State Chemistry* – 2017. – Vol. 253 – P.154–160.

165. Xue Y.-S. Ligand field tuning single-molecule magnet behaviors of two dysprosium dinuclear compounds / Xue Y.-S., Bian J.-C., Wu M.-M., Cheng P.-Y., Wang W.-M., Wu Z.-L., Fang M. // *Polyhedron* – 2017. – Vol. 138 – P.306–311.

166. Sun G.-F. Dinuclear lanthanide complexes based on amino alcoholate ligands: Structure, magnetic and fluorescent properties / Sun G.-F., Zhang C.-M., Guo J.-N., Yang M., Li L.-C. // *Journal of Molecular Structure* – 2017. – Vol. 1135 – P.106–111.

167. Wang W.-M. Ligand Field Affected Single-Molecule Magnet Behavior of Lanthanide(III) Dinuclear Complexes with an 8-Hydroxyquinoline Schiff Base Derivative as Bridging Ligand / Wang W.-M., Zhang H.-X., Wang S.-Y., Shen H.-Y., Gao H.-L., Cui J.-Z., Zhao B. // *Inorganic Chemistry* – 2015. – Vol. 54 – № 22 – P.10610–10622.

168. Wang S.-Y. Seven phenoxido-bridged complexes encapsulated by 8-hydroxyquinoline Schiff base derivatives and β -diketone ligands: single-molecule magnet, magnetic refrigeration and luminescence properties / Wang S.-Y., Wang W.-M., Zhang H.-X., Shen H.-Y., Jiang L., Cui J.-Z., Gao H.-L. // *Dalton Transactions* – 2016. – Vol. 45 – № 8 – P.3362–3371.

169. Wang W.-M. Two phenoxo-O bridged Dy₂ complexes based on 8-hydroxyquinolin derivatives with different magnetic relaxation features / Wang W.-M., Wang S., Wu Z.-L., Ran Y.-G., Ren Y.-H., Zhang C.-F., Fang M. // *Inorganic Chemistry Communications* – 2017. – Vol. 76 – P.48–51.

170. Chu X.-Y. A series of Ln₂ complexes based on an 8-hydroxyquinoline derivative: slow magnetization relaxation and photo-luminescence properties / Chu X.-Y., Zhang H.-X., Chang Y.-X., Nie Y.-Y., Cui J.-Z., Gao H.-L. // *New Journal of Chemistry* – 2018. – Vol. 42 – № 8 – P.5688–5697.

171. Wang W.-M. Lanthanide dinuclear complexes constructed by 8-hydroxyquinoline Schiff base showing magnetic refrigeration and slow magnetic relaxation / Wang W.-M., Ren Y.-H., Wang S., Zhang C.-F., Wu Z.-L., Zhang H., Fang M. // *Inorganica*

Chimica Acta – 2016. – Vol. 453 – P.452–456.

172. Gou J. Tetranuclear rare-earth complexes: energy barrier enhancement and two-step slow magnetic relaxation activated by ligand substitution / Gou J., Liu S., Wang Y.-J., Li L., Ren P., Gao H.-L., Cui J.-Z. // *Inorganic Chemistry Frontiers* – 2019. – Vol. 6 – № 3 – P.756–764.

173. Wang W.-M. Structures, fluorescence properties and magnetic properties of a series of rhombus-shaped LnIII₄ clusters: magnetocaloric effect and single-molecule-magnet behavior / Wang W.-M., Zhang L., Li X.-Z., He L.-Y., Wang X.-X., Shi Y., Wang J., Dong J., Wu Z.-L. // *New Journal of Chemistry* – 2019. – Vol. 43 – № 33 – P.12941–12949.

174. Gao H.-L. Fine-tuning the magnetocaloric effect and SMMs behaviors of coplanar RE₄ complexes by β -diketonate coligands / Gao H.-L., Wang N.-N., Wang W.-M., Shen H.-Y., Zhou X.-P., Chang Y.-X., Zhang R.-X., Cui J.-Z. // *Inorganic Chemistry Frontiers* – 2017. – Vol. 4 – № 5 – P.860–870.

175. Gao H.-L. Multiple magnetic relaxation processes, magnetocaloric effect and fluorescence properties of rhombus-shaped tetranuclear rare earth complexes / Gao H.-L., Jiang L., Liu S., Shen H.-Y., Wang W.-M., Cui J.-Z. // *Dalton Transactions* – 2015. – Vol. 45 – № 1 – P.253–264.

176. Chu J. Syntheses, structure and single-molecule magnet behavior of a rhombus shaped Dy₄ cluster / Chu J., Li C., Yuan W., Liu P. // *Inorganica Chimica Acta* – 2019. – Vol. 487 – P.92–96.

177. Zhang Y.-X. A series of planar tetranuclear lanthanide complexes: axial ligand modulated magnetic dynamics in Dy 4 species / Zhang Y.-X., Li M., Liu B.-Y., Wu Z.-L., Wei H.-Y., Wang W.-M. // *RSC Advances* – 2017. – Vol. 7 – № 87 – P.55523–55535.

178. Gao H.-L. A Dy₄ single-molecule magnet and its Gd(III), Tb(III), Ho(III), and Er(III) analogues encapsulated by an 8-hydroxyquinoline Schiff base derivative and β -diketonate coligand / Gao H.-L., Zhou X.-P., Bi Y.-X., Shen H.-Y., Wang W.-M., Wang N.-N., Chang Y.-X., Zhang R.-X., Cui J.-Z. // *Dalton Transactions* – 2017. – Vol. 46 – № 14 – P.4669–4677.

179. Wang B. Structures, fluorescent properties and single-molecule-magnet behavior of two Ln₄ (Ln^{III} = Tb and Dy) clusters / Wang B., Wei C.-Y. // *Journal of Molecular Structure* – 2020. – Vol. 1216 – P.128241.
180. Wang W.-M. Butterfly-shaped tetranuclear Ln₄ clusters showing magnetic refrigeration and single molecule-magnet behavior / Wang W.-M., Han T.-L., Shao Y.-L., Qiao X.-Y., Wu Z.-L., Wang Q.-L., Shi P.F., Gao H.-L., Cui J.-Z. // *New Journal of Chemistry* – 2018. – Vol. 42 – № 18 – P.14949–14955.
181. Wang W.-M. Structures, magnetic refrigeration and single molecule-magnet behavior of five rhombus-shaped tetranuclear Ln(III)-based clusters / Wang W.-M., Huai L., Wang X.-W., Jiang K.-J., Shen H.-Y., Gao H.-L., Fang M., Cui J.-Z. // *New Journal of Chemistry* – 2020. – Vol. 44 – № 25 – P.10266–10274.
182. Zhang D. A family of tetranuclear quinolinolate Dy(III)-based single-molecule magnets: effects of periphery ligand replacement on their magnetic relaxation / Zhang D., Tian Y.-M., Sun W.-B., Li H.-F., Chen P., Zhang Y.-Q., Yan P.-F. // *Dalton Transactions* – 2016. – Vol. 45 – № 6 – P.2674–2680.
183. Wang Q.-L. A series of rhombus-shaped Ln₄ clusters: Syntheses, structures, luminescence properties and the SMM behavior of the Dy₄ analogue / Wang Q.-L., Wu R.-F., Cai C.-Z., Yue R.-X., Gao Y., Shi P.-F., Wang W.-M. // *Polyhedron* – 2018. – Vol. 150 – P.92–96.
184. Yan P.-F. Planar Tetranuclear Dy(III) Single-Molecule Magnet and Its Sm(III), Gd(III), and Tb(III) Analogues Encapsulated by Salen-Type and β -Diketonate Ligands / Yan P.-F., Lin P.-H., Habib F., Aharen T., Murugesu M., Deng Z.-P., Li G.-M., Sun W.-B. // *Inorganic Chemistry* – 2011. – Vol. 50 – № 15 – P.7059–7065.
185. Sun W.-B. Series of dinuclear and tetranuclear lanthanide clusters encapsulated by salen-type and β -diketonate ligands: single-molecule magnet and fluorescence properties / Sun W.-B., Han B.-L., Lin P.-H., Li H.-F., Chen P., Tian Y.-M., Murugesu M., Yan P.-F. // *Dalton Transactions* – 2013. – Vol. 42 – № 37 – P.13397–13403.

ПРИЛОЖЕНИЕ

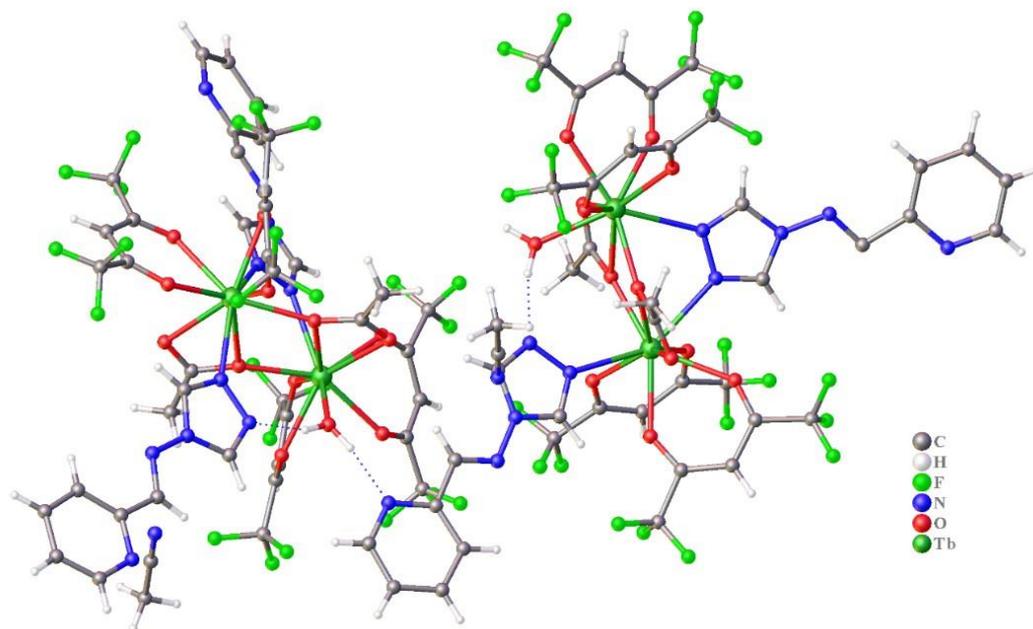


Рисунок 1П – Фрагмент кристаллической упаковки соединения **29.2Tb**. Пунктирными линиями показаны водородные связи.

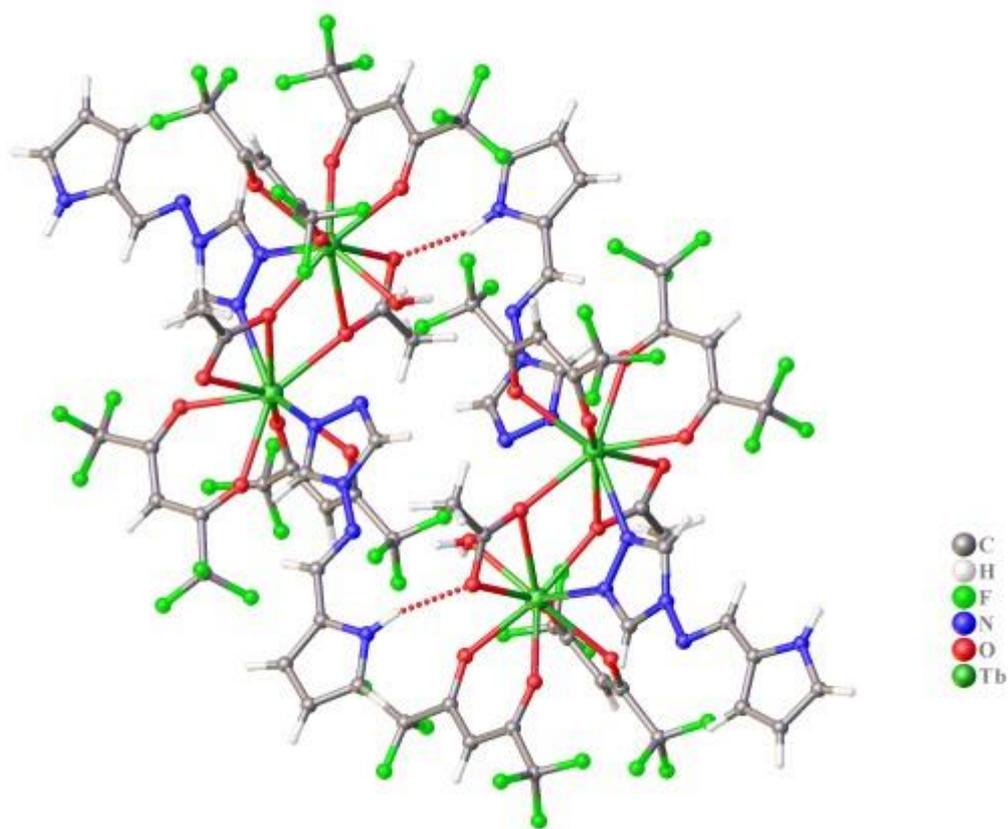


Рисунок 2П – Фрагмент кристаллической упаковки соединения **30.2Tb**. Пунктирными линиями показаны водородные связи.

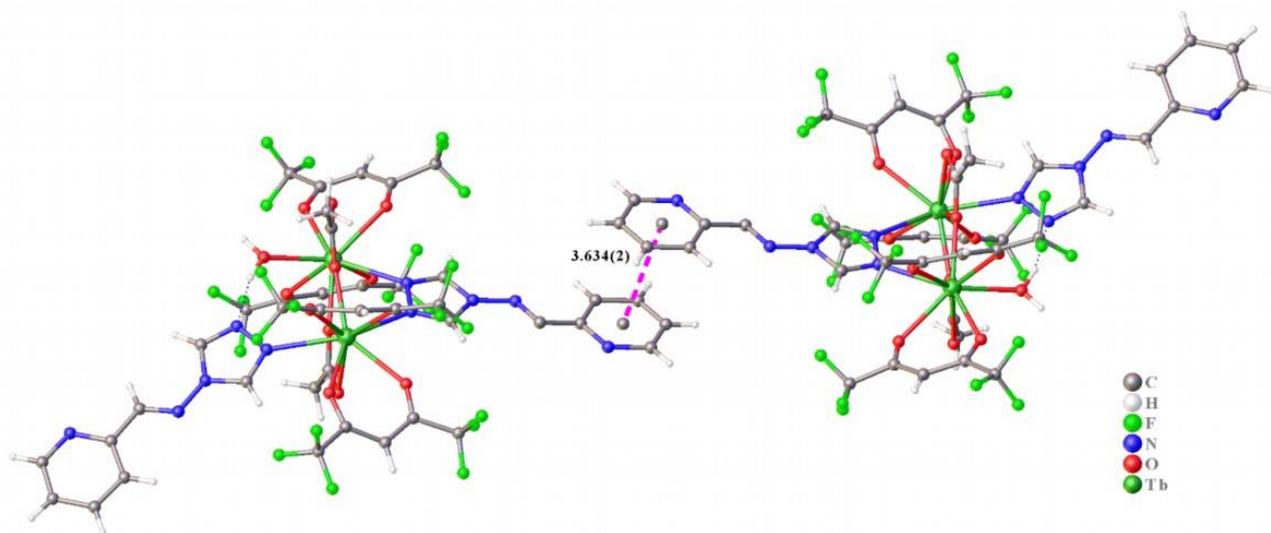


Рисунок 3П – Фрагмент кристаллической упаковки соединения **29.2Тб**.
Пунктирными линиями показаны межмолекулярные π - π взаимодействия.

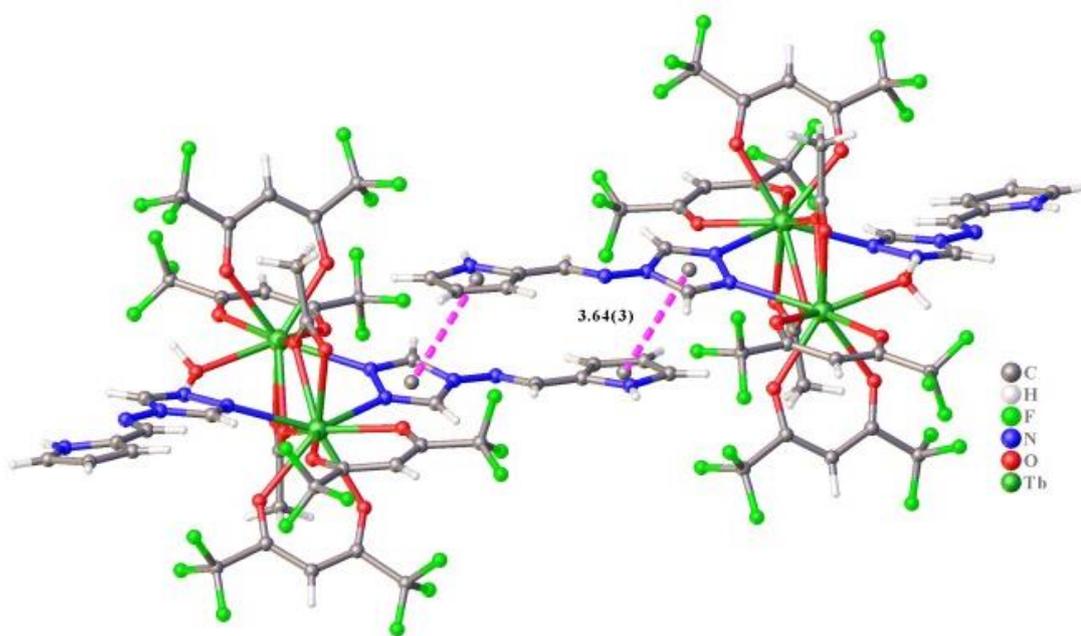


Рисунок 4П – Фрагмент кристаллической упаковки соединения **30.2Тб**.
Пунктирными линиями показаны межмолекулярные π - π взаимодействия.

Таблица П1 – Магнето-структурные корреляции для известных соединений, содержащих фрагмент $\{\text{Cu}_4(\mu_3\text{-OH})_2\}$ с –O–C–O– и –N–N– мостиками.

Соединение	Угол Cu-O-Cu (°)	Угол Cu-N-N (°)	J (см ⁻¹)	Лит.
$[\text{Cu}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\text{tbtrz})_2(\text{piv})_2(\text{piv})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	123.33	120.6, 119.7	$J_1 = -259.8$	[119]
$\text{Cu}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\text{atr})_2(\text{piv})_4(\text{piv})_2] \cdot 2\text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	123.72	125.0, 119.1	$J_1 = -216.4$	[119]
$\{[\text{Cu}_6(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{L}^2)_2(\text{ROH})_2] \cdot 4\text{ROH}\}_n$	126.0, 100.9, 93.8	120.5, 120.8	$J_1 = -202, J_2 = -23, J_3 = 18$	12.2
$[\text{Cu}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\text{atr})_2(\text{nb})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	122.6, 94.4, 97.5	120.8, 120.5	$J_1 = -206, J_2 = -21.4, J_3 = 3.2$	[138]
$\{[\text{Cu}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\text{atr})_2(\text{sip})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$	121.6, 100.2, 97.5	120.0	$J_1 = -134.4, J_2 = -15.1, J_3 = 5.26$	[139]

Аббревиатуры лигандов:

tbtrz – 4-*трет*-бутил-1,2,4-триазол;

atr – 4-амино-1,2,4-триазол;

nb⁻ – 4-нитробензоат-анион

sip³⁻ – 5-сульфоталат-анион.

Таблица П2 – Геометрические характеристики и параметры медленной магнитной релаксации известных моноядерных комплексов гидроксихинолинсодержащим лигандом.

Комплекс	Co–O (Å)	Co–N (HQ) (Å)	Co–N (Å)	Co···Co (Å)	координационный полиэдр	механизм релаксации	$\Delta E/k_B$, Ндс	τ_0 (с)	Лит.
[Co(CHQ) ₂ Py ₂]	2.0085	2.2291	2.2087	9.06	CoN ₄ O ₂ ОС-6	сумма прямого, Орбаха, Рамана	60 К , 800 Э	$3.83 \cdot 10^{-8}$	[142]
[Co(NHQ) ₂ Py ₂]	2.054	2.129	2.224	9.13	CoN ₄ O ₂ ОС-6	сумма прямого, Орбаха, Рамана	56 К , 1000 Э	$2.82 \cdot 10^{-8}$	[142]
{[Co ^{II} (L ²⁹) ₂]·2DMSO} _n	2.013	2.203, 2.088	2.167	9.43	CoN ₄ O ₂ ОС-6	Орбах	54 К , 1000 Э	$1.31 \cdot 10^{-10}$	27.2
[Co(HQOMe) ₂ (SCN) ₂]	2.309, 2.371	2.08	1.999, 2.004	7.54	CoN ₄ O ₂ ОС-6	Орбах	35 К , 2000 Э	$4.8 \cdot 10^{-8}$	[143]

Аббревиатуры полиэдров:

ОС-6 – октаэдр;

Аббревиатуры лигандов:

CHQ – 2-метил-8-гидроксихинолин,

NHQ – 2-амино-8-гидроксихинолин,

HQOMe – 8-гидроксихинолин,

Таблица ПЗ – Геометрические и характеристики и параметры медленной магнитной релаксации известных соединений с фрагментом $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3(\text{O})_3]$.

Комплекс	Dy–O (Å)	Dy···Dy (Å)	координационный полиэдр	механизм релаксации	$\Delta E/\text{кВ}, \text{H}_{\text{dc}}$	τ_0 (с)	Лит.
$[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{L}^1$	2.314–2.508*	7.14*	CSAPR-9*	Орбах	72 К , 1500 Э	$3.1 \cdot 10^{-10}$	28.2Dy
				сумма прямого, Орбаха, Рамана	86 К , 1500 Э	$5.1 \cdot 10^{-11}$	
$[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3(\text{diarylethene})_2(\text{MeOH})]$	2.226–2.455	7.74	CSAPR-9	Орбах	66 К , 800 Э	$1.2 \cdot 10^{-8}$	[146]
				сумма прямого, Орбаха, Рамана и КТН	68 К , 800 Э	$1.7 \cdot 10^{-8}$	
$[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3(\text{BrPhNaphone})_2(\text{MeOH})]$,	2.293–2.501	6.56	ТСТР-9, MFF-9	Орбах	67 К , 1000 Э	$9 \cdot 10^{-8}$	[147]
$\{[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MeOH})] \cdot 15\text{C5} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$	2.329–2.480	8.81	Dy1 CSAPR-9; Dy2 CSAPR-9	Орбах	26 К , 2000 Э	$4.10 \cdot 10^{-7}$	[148]
				сумма Орбаха, и КТН	41 К , 2000 Э	$1.35 \cdot 10^{-8}$	
$[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3(\text{BrsalanH})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeCN}$	2.295–2.516	10.43	CSAPR-9	Орбах	39 К** , 1000 Э	$2.5 \cdot 10^{-6}$	[149]
$[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3(\text{OPPh}_3)_3] \cdot 2\text{Me}_2\text{CO}$	2.278–2.513	11.04	SAPR-9	Орбах	22 К , 2000 Э	$1.66 \cdot 10^{-7}$	[150]
				сумма Орбаха, Рамана и КТН	37 К , 1000 Э	$4.8 \cdot 10^{-6}$	
$[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3(\text{depma})_3]$	2.314–2.510	9.36	CSAPR-9	сумма прямого, Орбаха, Рамана	35 К , 1000 Э	$3.84 \cdot 10^{-8}$	[151]
$[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3(\text{depma})(\text{tipmdp})]$	2.270–2.502	9.84	CSAPR-9, MFF-9	Орбах	34 К , 1000 Э	$3.3 \cdot 10^{-8}$	[151]
				сумма Орбаха, и Рамана	35 К , 1000 Э	$3.1 \cdot 10^{-8}$	
$[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3(\text{OPPh}_3)_3] \cdot \text{MeCN}$	2.260–2.519	11.09	CSAPR-9, MFF-9	Орбах	29 К , 1000 Э	$1.47 \cdot 10^{-7}$	[152]
				сумма Орбаха, Рамана	32 К , 1000 Э	$8.56 \cdot 10^{-8}$	
$[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3(\text{dmpma})(\text{temdp})]$	2.302–2.491	8.89	CSAPR-9, MFF-9	Орбах	24 К , 1000 Э	$5.2 \cdot 10^{-10}$	[151]

[Dy(NO ₃) ₃ (depma)(hmpa) ₂]	2.373–2.625	9.34	MFF-9, CSAPR-9	Орбах	20 К , 500 Э	1.5·10 ⁻⁸	[153]
[Dy(NO ₃) ₃ (depma)(temdp)]	2.269–2.503	8.95	CSAPR-9, MFF-9	Орбах	17 К , 750 Э	4.2·10 ⁻⁸	[151]
[Dy(NO ₃) ₃ (2-deap) ₃]	2.274–2.499	9.78	MFF-9, CSAPR-9	Орбах	6 К , 750 Э	1.67·10 ⁻⁵	[154]
[Dy(NO ₃) ₃ (dmpma)(tipmdp)]	2.283–2.502	8.49	CSAPR-9, MFF-9	Орбах	5 К , 750 Э	2.6·10 ⁻⁵	[151]
[Dy(NO ₃) ₃ (diarylethene) ₃]	2.273–2.502	8.95	CSAPR-9	отсутствуют отчетливые максимумы на $\chi''(\nu)$			[146]
[Dy(NO ₃) ₃ (EtOH)(OAsPh ₃) ₂]	2.223–2.523	7.20	MFF-9, CSAPR-9	слабый магнитный отклик			[152]

* данные для изоструктурного **28.2Ga**

** 1.44 К = 1 см⁻¹; 1 Тл = 10000 Оэ

Аббревиатуры полиэдров:

CSAPR-9 – одношапочная квадратная антипризма;

СТР-9 – сферическая трехшапочная тригональная призма;

MFF-9 – маффин;

Аббревиатуры лигандов:

BrsalanH – N-(5-бромсалициден) анилин;

depma – 9-диэтилфосфометилантрацен;

hmpa – гексаметилфосфортриамид;

diarylethene – 4,5-бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-1,3-диметил-1,3-дигидро-2H-имидазол-2-он;

BrPhNaphone – 1-[N-(4-бромфенил)] аминометилиден-2(1H)нафталенон;

15C5 – 15-Краун-5 эфир;

tipmdp – тетраизопропилметилендифосфонат;

temdp – тетраэтилметилендифосфонат;

dmpma – 9-диметилфосфометилантрацен;

2-deap – диэтилантрацен-2-ил-фосфонат.

Таблица П4 – Геометрические характеристики и параметры медленной магнитной релаксации известных соединений с фрагментом $[\text{Dy}_2(\text{hfac})_4(\mu\text{-O})_2]$.

Комплекс	$\text{Ln}\cdots\text{Ln}$ (Å); < Ln-O-Ln (°)	координационный полиэдр	механизм релаксации	$\Delta E/\text{кВ}$, H_{dc}	τ_0 (с)	Лит.
$[\text{Dy}_2(\text{hfac})_6(\text{PzNO})_2]$	4.11; 116.93	DyO_8 TDD-8, SAPR-8	сумма Орбаха, Рамана и КТН	227 К , 0 Э	$1.01 \cdot 10^{-10}$	[155]
$[\text{Dy}_2(\text{hfac})_6(2\text{-NO}_2\text{-PyNO})_2]$	4.07; 116.21	DyO_8 SAPR-8	сумма Орбаха, Рамана	204 К , 0 Э	$3.1 \cdot 10^{-10}$	[156]
$[\text{Dy}_2(\text{hfac})_6(\text{PyNO})_2]$	4.07;	DyO_8 SAPR-8	Орбах	167 К , 0 Э	$5.62 \cdot 10^{-11}$	[157]
$[\text{Dy}_2(\text{hfac})_6(4\text{-Me-PyNO})_2]$	4.08; 116.89	DyO_8 SAPR-8	ур. Аррениуса	106.5 К , 0 Э	$1.42 \cdot 10^{-8}$	[158]
			сумма Орбаха и Рамана	143 К , 0 Э	$6.08 \cdot 10^{-10}$	
			ур. Аррениуса	106 К , 1500 Э	$1.42 \cdot 10^{-8}$	
			сумма Орбаха, Рамана и КТН	154 К , 1500 Э	$2.01 \cdot 10^{-10}$	
$[\text{Dy}_2(\text{hfac})_6(4\text{-CN-PyNO})_2]$	4.04, 4.07; 116.07, 114.32	DyO_8 CSAPR-8, SAPR-8	ур. Аррениуса	41 К (LT) , 0 Э 78 К (HT) , 0 Э	$2.26 \cdot 10^{-6}$ $4.13 \cdot 10^{-7}$	[158]
			сумма Орбаха и Рамана	38 К (LT) , 0 Э 139 К (HT) , 0 Э	$6.69 \cdot 10^{-6}$ $7.23 \cdot 10^{-9}$	
			ур. Аррениуса	39 К (LT) , 1500 Э	$1.85 \cdot 10^{-6}$	
			сумма Орбаха, Рамана и КТН	24 К (LT) , 1500 Э	$6.76 \cdot 10^{-5}$	
$\{[\text{Dy}_2(\text{hfac})_6(\text{H}_2\text{O})_2](4\text{-styr})_2\}$	3.78;	DyO_8 SAPR-8	ур. Аррениуса	92 К , 0 Э	$2.21 \cdot 10^{-9}$	[159]
$[\text{Dy}_2(\text{hfac})_4(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	3.67; 110.10	DyO_6N_2 BTPR-8	сумма Орбаха, Рамана и КТН	83 К , 0 Э	$1.73 \cdot 10^{-7}$	[160]
$[\text{Dy}_2(\text{hfac})_4(\text{HQOBzthiaz})_2]$	3.77 107.80	DyO_6N_2 TDD-8	ур. Аррениуса	50 К , 0 Э	$1.05 \cdot 10^{-8}$	[161]

[Dy ₂ (hfac) ₆ (HMQ) ₂]	3.87; 110.75	DyO ₈ CSAPR-8	ур. Аррениуса	9 К, 0 Э	1.7·10 ⁻⁵	[162]
			ур. Аррениуса	26 К, 1500 Э	5.3·10 ⁻⁷	
			сумма Орбаха и Рамана	27 К, 1500 Э	4.7·10 ⁻⁷	
[Dy ₂ (hfac) ₆ (PyNO) ₃]	3.86; 104.63,105.03, 104.11	DyO ₉ SAPR-9	ур. Аррениуса	24 К, 1900 Э	3.18·10 ⁻⁶	[163]
[Dy ₂ (hfac) ₄ (HQMeAniline) ₂]	3.79; 108.522	DyO ₆ N ₂ TDD-8	ур. Аррениуса	20.5 К, 0 Э	2.71·10 ⁻⁶	[164]
[Dy ₂ (hfac) ₄ (OAc) ₂ (L ²) ₂ (H ₂ O)]·MeCN *данные для изоструктурного 29.2 ть	4.06; 111.45, 112.26	Dy1 (DyO ₇ N ₂) CSAPR-9 Dy2 (DyO ₈ N) CTPR-9	ур. Аррениуса	18 К, 1500 Э	3.5·10 ⁻⁷	29.2 Dy
			сумма Орбаха и Рамана	19.5 К, 1500 Э	2.9·10 ⁻⁷	
[Dy ₂ (hfac) ₄ (HQIPh) ₂]	3.78; 108.30	DyO ₆ N ₂ TDD-8	Орбах	16 К, 0 Э	1.89·10 ⁻⁶	[165]
[Dy ₂ (hfac) ₆ (amphet) ₂]	3.76; 108.1, 108.5	DyO ₈ TDD-8 BTPR-8	ур. Аррениуса	12.5 К, 0 Э	7.0·10 ⁻⁶	[166]
[Dy ₂ (hfac) ₆ (4-меруNO) ₃]	3.87; 108.58, 105.30	Dy1 (DyO ₉) CSAPR-9	ур. Аррениуса	11 К, 1300 Э	1.37·10 ⁻⁵	[158]
			сумма Орбаха, Рамана и КТН	12 К, 1300 Э	1.16·10 ⁻⁵	
[Dy ₂ (hfac) ₄ (HQ(Me) ₂ Aniline) ₂]	3.77; 107.80	DyO ₆ N ₂ TDD-8	ур. Аррениуса	10 К, 0 Э	1.99·10 ⁻⁶	[164]
[Dy ₂ (hfac) ₄ (HQFPh) ₂]	3.76; 107.572	DyO ₆ N ₂ TDD-8	Орбах	7 К, 0 Э	9.12·10 ⁻⁶	[167]
[Dy ₂ (hfac) ₄ (HQCIPh) ₂]	3.76; 107.71	DyO ₆ N ₂ TDD-8	Орбах	7 К, 0 Э	5.3·10 ⁻⁶	[168]
[Dy ₂ (hfac) ₆ (HQThioph) ₂]·n-heptane	3.84; 110.41	DyO ₈ SAPR-8	ур. Аррениуса	7 К, 0 Э	2.56·10 ⁻⁵	[169]
[Dy ₂ (hfac) ₆ (4-CN-PyNO) ₃]·4H ₂ O	3.93; 105.6, 105.0, 106.4	DyO ₉ CSAPR-9	ур. Аррениуса	7 К, 1700 Э	5.02·10 ⁻⁵	[158]
			сумма Орбаха и Рамана	7 К, 1700 Э	5.59·10 ⁻⁵	

$[\text{Dy}_2(\text{hfac})_4(\text{HQBrPh})_2]$	3.77; 107.96	DyO_6N_2 TDD-8	ур. Аррениуса	4 К, 0 Э	$6.55 \cdot 10^{-6}$	[170]
$[\text{Dy}_2(\text{hfac})_6(\text{HQMeBz})_2] \cdot 0.5n\text{-heptane}$	3.87; 111.71	DyO_8 TDD-8	ур. Аррениуса	3 К, 0 Э	$3.26 \cdot 10^{-5}$	[171]
$[\text{Dy}_2(\text{hfac})_6(\text{HQOMeBz})_2] \cdot n\text{-heptane}$	3.84; 110.54	DyO_8 SAPR-8	ур. Аррениуса	1 К, 0 Э	$6.28 \cdot 10^{-5}$	[169]
$[\text{Dy}_2(\text{hfac})_4(\text{OAc})_2(\text{HL}^{14})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeCN}$ *данные для изоструктурного 30.2 ть	4.04; 110.12	$\text{Dy1 (DyO}_7\text{N}_2)$ CSAPR-9 $\text{Dy2 (DyO}_8\text{N)}$ CSAPR-9	медленная магнитная релаксация отсутствует			30.2_{Dy}

LT

HT

Аббревиатуры полиэдров:

SAPR-8 –квадратная антипризма;

BTPR-8 – двугранная тригональная призма;

TDD-8: – треугольный додекаэдр;

Аббревиатуры лигандов:

2-NO₂-PyNO – N-оксид 4-нитропиридин;

PyNO – N-оксид пиридин;

HQFPh – 2-[[4-фторфенил)имино] метил]-8-гидроксихиолин;

HQCIPh – 2-[[4-хлорфенил)имино] метил]-8-гидроксихиолин;

HQIPh – 2-[[4-иодфенил)имино]метил]-8-гидроксихиолин;

PzNO – N-оксид пиразин;

NMQ – 2-метил-8-гидроксихиолин;

amphet – ((R)-2-амино-2-фенилэтанол);

HQBrPh – 2-[(4-бром-фенилимино)-метил]-хиолин-8-ол;

HQMeAniline – 2-[4-метиланилин-имино]метил]-8-гидроксихиолин;

HQ(Me)₂Aniline – 2-[(3,4-диметиланилин)-имино]метил]-8-гидроксихиолин);

4-CN-PyNO – N-оксид 4-цианопиридин;

4-Me-PyNO – N-оксид 4-метилпиридин;

HQMeBz – 5-(4-метилбензилиден)-8-гидроксихиолин;

HQThioph – 5-(2-тенилиден)-8-гидроксихиолин;

HQOMeBz – 5-(4-метоксилбензилиден)-8-гидроксихиолин;

HQOBzthiaz – 2-(2'-бензотиазол)-8-гидроксихиолин);

HQMeBz – 5-(4-метилбензилиден)-8-гидроксихиолин;

4-styr – 4-стирилпиридин;

Таблица П5 – Геометрические характеристики и параметры медленной магнитной релаксации известных соединений с фрагментом $[\text{Dy}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\text{acac})_4]$.

Комплекс	кратчайшее $\text{Dy}\cdots\text{Dy}$ (Å); < Dy-Dy-Dy (°)	координационный полиэдр	механизм релаксации	$\Delta E/\text{кВ}$, Н _{dc}	τ_0 (с)	Лит.
[Dy ₄ (OH) ₂ (acac) ₄ (HQFur) ₆]·2MeCN	3.55 (Dy1···Dy2) 61.998, 118.002	Dy1 (DyO ₇ N) Dy2 (DyO ₆ N ₂) SAPR-8	сумма Орбаха и Рамана	HF: 162 К , 0 Э	8.53·10 ⁻¹¹	[172]
				LF: 165 К , 0 Э	1.14·10 ⁻⁹	
[Dy ₄ (OH) ₂ (acac) ₄ (HQEtBzen) ₆] 2MeCN	3.55 (Dy1···Dy2) 61.998, 118.002	Dy1 (DyO ₆ N ₂) Dy2 (DyO ₇ N) SAPR-8	ур. Аррениуса	HF: 125 К , 0 Э	1.12·10 ⁻⁸	[173]
				LF: 39.5 К , 0 Э	6.95·10 ⁻⁷	
[Dy ₄ (OH) ₂ (acac) ₄ (HQMeTioph) ₆]·4MeCN	3.57 (Dy1···Dy2) 61.998, 118.002	Dy1 (DyO ₆ N ₂) JBTPR-8 Dy2 (DyO ₇ N) SAPR-8	сумма Орбаха, прямого, Рамана и КТН	HF: 37 К , 0 Э	7.73·10 ⁻⁶	[174]
				LF: 90 К , 0 Э	5.56·10 ⁻⁷	
				116 К , 1500 Э	5.18·10 ⁻⁸	
[Dy ₄ (OH) ₂ (acac) ₈ (HQFPh) ₆]	3.57 (Dy1···Dy1) 98.28–112.55	Dy1 (DyO ₇ N) Dy2 (DyO ₆ N ₂) SAPR-8	ур. Аррениуса	LF: 121 К , 0 Э	2.8·10 ⁻⁸	[175]
				HF: 48 К , 0 Э	2.2·10 ⁻⁷	
[Dy ₄ (OH) ₂ (acac) ₄ (HQOHMePh) ₆]·4MeCN	3.55 (Dy2···Dy2) 96.41–108.5	Dy1 (DyO ₆ N ₂) Dy2 (DyO ₇ N) SAPR-8	ур. Аррениуса	LF: 106 К , 0 Э	4.36·10 ⁻⁸	[176]
				HF: 38 К , 0 Э	8.19·10 ⁻⁷	
[Dy ₄ (OH) ₂ (acac) ₄ (HQOMeBzen) ₆]·2.5MeCN	3.52 (Dy1···Dy2) 98.40–111.30	Dy1 (DyO ₇ N) Dy2 (DyO ₆ N ₂) JBTPR-8	ур. Аррениуса	99 К , 0 Э	1.65·10 ⁻⁹	[177]
[Dy ₄ (OH) ₂ (acac) ₄ (HQBzen) ₆]·MeCN·0.5CH ₂ Cl ₂	3.54 (Dy1···Dy2) 98.40–111.30	Dy1 (DyO ₈) Dy2 (DyO ₆ N ₂) SAPR-8	ур. Аррениуса	86 К , 0 Э	2.99·10 ⁻⁸	[178]
[Dy ₄ (OH) ₂ (acac) ₈ (L ²⁹) ₂]·2MeCN	3.60 (Dy1···Dy2) 61.82–118.93	Dy1 (DyO ₇ N) Dy2 (DyO ₈) SAPR-8	ур. Аррениуса	LF: 68 К , 0 Э	2·10 ⁻⁷	31.2Ln
				HF: 42 К , 0 Э	1.4·10 ⁻⁷	
			сумма Орбаха и Рамана	LF: 47 К , 0 Э	2.4·10 ⁻⁶	

			сумма Орбаха, Рамана и КТН	LF: 85 К, 1000 Э HF: 39 К, 1000 Э	$4 \cdot 10^{-8}$ $1.7 \cdot 10^{-7}$	
$[\text{Dy}_4(\text{OH})_2(\text{acac})_4(\text{HQMeBzen})_6] \cdot 4\text{MeOH}$	3.53 (Dy1...Dy2) 95.0–107.9	Dy1 (DyO_7N) Dy2 (DyO_6N_2) SAPR-8	ур. Аррениуса	82 К, 0 Э	$6.34 \cdot 10^{-8}$	[179]
$[\text{Dy}_4(\text{OH})_2(\text{acac})_4(\text{HQOEtBzen})_6]$	3.57 (Dy1...Dy2) 61.752, 118.248	Dy1 (DyO_7N) SAPR-8 Dy2 (DyO_6N_2) JBTPR-8	ур. Аррениуса	HF: 31 К, 0 Э LF: 82 К, 0 Э	$3.1 \cdot 10^{-6}$ $2.3 \cdot 10^{-7}$	[164]
$[\text{Dy}_4(\text{OH})_2(\text{acac})_4(\text{HQBiph})_6]$	3.5579 (Dy1...Dy2) 62.374, 117.626	Dy1 (DyO_7N) Dy2 (DyO_6N_2) SAPR-8	ур. Аррениуса	79 К, 0 Э	$5.82 \cdot 10^{-8}$	[180]
$[\text{Dy}_4(\text{OH})_2(\text{acac})_4(\text{HQTioph})_6] \cdot \text{MeCN}$	3.54 (Dy1...Dy2) 61.822, 118.178	Dy1 (DyO_6N_2) Dy2 (DyO_7N) SAPR-8	ур. Аррениуса	75 К, 0 Э	$1.57 \cdot 10^{-7}$	[181]
$[\text{Dy}_4(\text{OH})_2(\text{acac})_4(\text{HQ})_6] \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$	3.54 (Dy1...Dy2) 102.09–109.69	Dy1 (DyO_7N) SAPR-8 Dy2 (DyO_6N_2) TDD-8	ур. Аррениуса сумма Орбаха и Рамана	54 К, 0 Э 50 К, 0 Э 64 К, 600 Э	– $2.7 \cdot 10^{-6}$ $9.6 \cdot 10^{-7}$	[182]
$[\text{Dy}_4(\text{OH})_2(\text{acac})_4(\text{HQONBzen})_6]$	3.58 (Dy1...Dy2)	Dy1 (DyO_8) Dy2 (DyO_6N_2) SAPR-8	ур. Аррениуса	55 К, 0 Э	$8.19 \cdot 10^{-7}$	[183]
$[\text{Dy}_4(\text{OH})_2(\text{acac})_6(\text{SalHex})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{SalH} \cdot 2\text{MeCN}$	3.60 (Dy1...Dy2) 102.09–109.69	Dy1 (DyO_8) Dy2 (DyO_6N_2) SAPR-8	ур. Аррениуса	22 К, 1400 Э	$3.66 \cdot 10^{-6}$	[184]
$[\text{Dy}_4(\text{OH})_2(\text{acac})_6(\text{Salen})_2] \cdot 2\text{MeCN}$	3.60 (Dy1...Dy2) 100.49–111.52	Dy1 (DyO_8) Dy2 (DyO_6N_2) SAPR-8	ур. Аррениуса	14 К, 0 Э	$5.01 \cdot 10^{-6}$	[185]

* **HF** – высокочастотные пики (быстрая релаксация)

LF – низкочастотные пики (медленная релаксация)

Аббревиатуры лигандов:

HQFPh – 2-[[[(4-фторфенил)имино] метил]-8-гидроксихинолин;

HQONMePh – 5-(2-гидрокси-5-метилбензилиден)-8-гидроксихинолин;

Аббревиатуры полиэдров:

SAPR-8 квадратная антипризма;

VTPR-8 – двугранная тригональная призма;

TDD-8: – треугольный додекаэдр;

HQOMeBzen – 5-((4-метилбензилиден)амино)хинолин-8-ол);

bis(salicylidene) – 1,2-этендиамин;

SalHex – N, N'-бис(салицилиден)-1,2-циклогексендиамин;

HQ – 8-гидроксихинолин;

HQONHBzen 5-(2-о-гидроксибензилиден)-8-гидроксихинолин;

HQBzen – 5-(бензилиден)амино-8-гидроксихинолин;

HQBiph – 5-(бисфенил)-8-гидроксихинолин;

HQMeTioph – 5-[(3-метил-2-тиофенформальдегид)-амино]-8-гидроксихинолин;

HQFur 5-(2-фуранимино)-8-гидроксихинолин;

HQEtBzen 5-(4-этилбензилиден)-8-гидроксихинолин);

HQTioph – 5-(2-тенилиден)-8-гидроксихинолин);