

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  
кандидат химических наук  
Бажина Евгения Сергеевна

Москва – 2024

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ</b> .....	4
<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	7
<b>Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</b> .....	12
<b>1.1. Координационные соединения <i>d</i>-металлов с азометиновыми производными 4-амино-1,2,4-триазола</b> .....	12
<b>1.1.1. Координационные соединения <i>d</i>-металлов с азометиновыми производными 4-амино-1,2,4-триазола, содержащими дополнительные донорные центры</b> .....	15
<b>1.1.2. Координационные соединения <i>d</i>-металлов с другими азометиновыми производными 4-амино-1,2,4-триазола</b> .....	21
<b>1.2. Соединения <i>4f</i>-металлов с азометиновыми производными 4-амино-1,2,4-триазола</b> .....	39
<b>1.3. Гетерометаллические соединения с азометиновыми производными 4-амино-1,2,4-триазола</b> .....	41
<b>Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b> .....	44
<b>2.1. Используемые реагенты и растворители</b> .....	44
<b>2.2. Методы исследования</b> .....	44
<b>2.3. Синтез соединений</b> .....	47
<b>2.3.1. Синтез азометинов на основе 4-амино-1,2,4-триазола</b> .....	47
<b>2.3.2. Синтез новых координационных соединений</b> .....	51
<b>Глава 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ</b> .....	74
<b>3.1. Координационные соединения <i>3d</i>-металлов (<math>Mn^{II}</math>, <math>Co^{II}</math>, <math>Cu^{II}</math>, <math>Zn^{II}</math>) с полидентатными азометиновыми лигандами на основе 4-амино-1,2,4-триазола</b> .....	76
<b>3.1.1. Координационные соединения <i>3d</i>-металлов с пиридилсодержащими азометинами</b> .....	76
<b>3.1.2. Координационные соединения <i>3d</i>-металлов с пирролилсодержащим азометином</b> .....	95
<b>3.1.3. Координационные соединения <i>3d</i>-металлов с азометинами, содержащими гидроксифенильный или гидроксихинолиновый фрагмент</b> .....	100
<b>3.2. Результаты магнетохимических исследований соединений <math>Mn^{II}</math>, <math>Co^{II}</math>, <math>Cu^{II}</math></b> .....	108
<b>3.3. Изучение биологической активности соединений <math>Mn^{II}</math>, <math>Co^{II}</math>, <math>Cu^{II}</math> и <math>Zn^{II}</math></b> .....	113

3.4. Комплексы 4 <i>f</i> -металлов (Eu <sup>III</sup> , Gd <sup>III</sup> , Tb <sup>III</sup> , Dy <sup>III</sup> ) с полидентатными азометиновыми лигандами на основе 4-амино-1,2,4-триазола.....	115
3.5. Результаты магнетохимических исследований комплексов Tb <sup>III</sup> и Dy <sup>III</sup> .....	122
3.6. Результаты исследований фотофизических свойств комплексов Eu <sup>III</sup> и Tb <sup>III</sup> ....	131
3.7. Заключение.....	138
<b>ВЫВОДЫ</b> .....	140
<b>СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	142
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ</b> .....	162

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- atr – 4-амино-1,2,4-триазол
- L<sup>1</sup> – 4-(пиридин-2-ил)метиленамино-1,2,4-триазол
- H<sub>2</sub>L<sup>1\*</sup> – 4-[бис(пиридин-2-ил-метанол)]амино-1,2,4-триазол
- L<sup>2</sup> – 4-(пиридин-3-ил)метиленамино-1,2,4-триазол
- L<sup>3</sup> – 4-(пиридин-3-ил)этиленамино-1,2,4-триазол
- L<sup>4</sup> – 4-(пиридин-4-ил)метиленамино-1,2,4-триазол
- HL<sup>5</sup> – 4-(2-гидроксифенил)метиленамино-1,2,4-триазол
- HL<sup>6</sup> – 4-(2-гидрокси-3-метоксифенил)метиленамино-1,2,4-триазол
- HL<sup>7</sup> – 4-(2-гидрокси-3-этоксифенил)метиленамино-1,2,4-триазол
- HL<sup>8</sup> – 4-(3,6-дихлор-2-гидроксифенил)метиленамино-1,2,4-триазол
- HL<sup>9</sup> – 4-(3,6-дибром-2-гидроксифенил)метиленамино-1,2,4-триазол
- HL<sup>10</sup> – 4-(8-гидрокси-3-метилхинолин-2-он)метиленамино-1,2,4-триазол
- HL<sup>11</sup> – 4-(2-гидроксинафтил)метиленамино-1,2,4-триазол
- HL<sup>12</sup> – 4-(3-гидроксифенил)метиленамино-1,2,4-триазол
- HL<sup>13</sup> – 4-(2,4-дигидроксифенил)метиленамино-1,2,4-триазол
- HL<sup>14</sup> – 4-(пиррол-2-ил)метиленамино-1,2,4-триазола
- HL<sup>15</sup> – 4-(имидазол-2-ил)метиленамино-1,2,4-триазол
- L<sup>16</sup> – 1,4-фенилен-бис(метилен)бис(4-амино-1,2,4-триазол)
- L<sup>17</sup> – 4-(тиофен-2-ил)метиленамино-1,2,4-триазол
- L<sup>18</sup> – 4-(фуран-2-ил)метиленамино-1,2,4-триазол
- L<sup>19</sup> – 4-(2-хлорфенил)метиленамино-1,2,4-триазол
- L<sup>20</sup> – 4-(фенил)метиленамино-1,2,4-триазол
- L<sup>21</sup> – 4-(3,5-диметоксифенил)метиленамино-1,2,4-триазол
- L<sup>22</sup> – 4-(4-бромфенил)метиленамино-1,2,4-триазол
- L<sup>23</sup> – 4-(2,5-дихлорфенил)метиленамино-1,2,4-триазол
- L<sup>24</sup> – 4-(нафтил)метиленамино-1,2,4-триазол
- L<sup>25</sup> – 4-(фенил)этиленамино-1,2,4-триазол
- L<sup>26</sup> – 4-(4-диметиламинфенил)метиленамино-1,2,4-триазол
- L<sup>27</sup> – 4-(фуран-2-ил)пропениленамино-1,2,4-триазол
- L<sup>28</sup> – 4-(3-метил-тиофен-2-ил)метиленамино-1,2,4-триазол
- L<sup>29</sup> – 4-(8-гидроксихинолин-2-ил)метиленамино-1,2,4-триазол

КБСД – Кембриджский банк структурных данных

К.Ч. – координационное число

salen – N,N'-бис(салицилиден)этилендиамин

salpn – N,N'-бис(салицилиден)-1,2-пропилендиамин

Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup> – катион тетрабутиламмония

<sup>Pz</sup>Tr<sup>-</sup> – тетра(пиразол-1-ил)борат-анион

salphen-R – N,N'-бис(салицилиден)-(1R,2R)-1,2-дифенилэтилендиамин

salphen-S – N,N'-бис(салицилиден)-(1S,2S)-1,2-дифенилэтилендиамин

salch – N,N'-бис(салицилиден)-1,2-циклогександиамин

salophen – N,N'-бис(салицилиден)-*o*-фенилендиамин

Насc – аскорбиновая кислота

*p*-TosO<sup>-</sup> – *p*-толилсульфонат-анион

H<sub>4</sub>cit – лимонная кислота

pz – пиразин

4,4'-bpy – 4,4'-бипиридин

pydzbn – 1,4-бис(2-пиридил)-2,3-диаза-1,3-бутадиен

Et<sub>3</sub>N – триэтиламин

piv<sup>-</sup> – триметилацетат-анион

tfac<sup>-</sup> – трифторацетат-анион

acac<sup>-</sup> – ацетилацетонат-анион

hfac<sup>-</sup> – гексафторацетилацетонат-анион

MeCN – ацетонитрил

MeOH – метанол

EtOH – этанол

DMF – диметилформамид

DMSO/ДМСО – диметилсульфоксид

РСА – рентгеноструктурный анализ

РФА – рентгенофазовый анализ

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

ИК спектроскопия – инфракрасная спектроскопия

$\tau$  – степень тригональности, показывающая отклонение от тетрагонально-пирамидального окружения ( $\tau = 0$ ) в сторону тригонально-бипирамидального ( $\tau = 1$ )

$J$  – параметр магнитного обмена  
 $S$  – суммарный спин системы  
 $L$  – общий орбитальный момент  
 $g$  –  $g$ -фактор  
 $\chi$  – магнитная восприимчивость  
 $H$  – напряженность магнитного поля  
 $\chi'$  – действительная компонента динамической магнитной восприимчивости  
 $\chi''$  – мнимая компонента динамической магнитной восприимчивости  
 $\tau_0$  – время релаксации  
 $\Delta E/k_B$  – эффективный энергетический барьер перемагничивания  
 $k_B$  – константа Больцмана  
КТН – квантовое туннелирование намагниченности  
МИК – минимальная ингибирующая концентрация  
 $T_1$  – первый возбужденный триплетный уровень  
ISC – внутрисистемный перенос (intersystem crossing)  
ET – энергетический перенос (energy transfer)  
BET – обратный перенос энергии (back energy transfer)  
 $S_0$  – основной синглетный уровень  
 $S_1$  – первый возбужденный синглетный уровень  
 $E_{T_1}$  – энергия триплетного уровня  
 $k_{\text{rad}}$  – константа скорости излучательного перехода  
 $k_{\text{nrad}}$  – константа скорости безызлучательного перехода  
 $\tau_{\text{набл}}$  – наблюдаемое время жизни возбужденного состояния  
 $Q_{Ln}^{Ln}$  – внутренний квантовый выход при прямом возбуждении иона лантанида  
 $Q_{Ln}^L$  – квантовый выход при возбуждении через лигандное окружение  
 $\eta$  – коэффициент сенсбилизации  
LMCT – перенос заряда с лиганда на металл (ligand to metal charge transfer)  
КП – координационный полиэдр

## ВВЕДЕНИЕ

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

Поскольку фрагмент 1,2,4-триазола является известным фармакофором, органические триазолсодержащие молекулы способны проявлять широкий спектр биологической активности, в частности, антибактериальные и противогрибковые свойства, поэтому многие из них составляют основу известных лекарственных препаратов [1, 2]. Координация таких биологически активных молекул ионами жизненно важных 3*d*-металлов (Mn<sup>II/III</sup>, Fe<sup>II/III</sup>, Co<sup>II/III</sup>, Cu<sup>II</sup>, Zn<sup>II</sup>) позволяет повысить липофильность образующихся соединений и усилить терапевтический эффект, обусловленный органической компонентой [3–5].

Рассматривая физико-химические свойства координационных соединений, можно заметить, что расположение донорных центров во фрагменте 1,2,4-триазола способствует формированию полиядерных соединений с парамагнитными ионами 3*d*-металлов, для которых могут наблюдаться как сильные спин-спиновые обменные взаимодействия, реализующиеся за счет коротких «мостиков» M–N–N–M [6–8], так и медленная релаксация намагниченности (Mn<sup>III</sup>, Fe<sup>III</sup>, Co<sup>II</sup>) [9–12], а также эффект спин-кроссовера или термохромизм (Mn<sup>III</sup>, Fe<sup>II/III</sup>, Co<sup>II/III</sup>, Cr<sup>II</sup>) [13–15].

В комплексах 4*f*-элементов триазолсодержащие азометины могут обеспечивать эффективную сенсбилизацию люминесценции иона лантанида (Eu<sup>III</sup>, Tb<sup>III</sup>) за счет «эффекта антенны», а также оказывать влияние на собственную магнитную анизотропию парамагнитного иона (Tb<sup>III</sup>, Dy<sup>III</sup>) для получения веществ со свойствами

мономолекулярных магнитов [16–19].

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

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

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

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

**Научная новизна:**

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



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

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

Показана возможность взаимного превращения комплексов  $\text{Zn}^{\text{II}}$ , содержащих анионную и молекулярную форму 4-(2-гидроксифенил)метиленамино-1,2,4-триазола или 4-(8-гидроксихинолин-2-ил)метиленамино-1,2,4-триазола, при добавлении  $\text{HCl}$  или  $\text{Et}_3\text{N}$  соответственно.

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

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

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

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

#### **Теоретическая и практическая значимость результатов исследования:**

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

Разработанные методики синтеза новых координационных соединений  $\text{Dy}^{\text{III}}$  могут быть полезны для специалистов, работающих в области поиска новых типов

мономолекулярных магнитов, перспективных для создания элементов магнитной памяти.

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

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

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Методики синтеза 43 новых координационных соединений  $3d$ - 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 рентгеноструктурного анализа, а также изучению полученных образцов методом ИК-спектроскопии. При непосредственном участии соискателя были проведены обзор литературы, постановка задач исследования, анализ кристаллических структур новых соединений и обсуждение результатов исследований физико-химических свойств и биологической активности, сформулированы выводы. Подготовка публикаций по теме диссертационной работы проводилась совместно с научным руководителем и соавторами.

**Соответствие специальности.** Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 1.4.1. «Неорганическая химия» (отрасль наук – химические), в пунктах:

П.1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе.

П.2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами.

П.3. Химическая связь и строение неорганических соединений.

П.5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.

П.6. Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные.

П.7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов.

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

## Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1. Координационные соединения *d*-металлов с азометиновыми производными 4-амино-1,2,4-триазола

Широко используемые в настоящее время основания Шиффа (азометины, имины) изначально были синтезированы немецким химиком Х. Шиффом в 1864 г. [20], а в качестве лигандов в комплексах их первым начал применять П. Пфайффер в 1932 г. [21]. Синтез азометинов обычно проводят в этаноле путём конденсации первичного амина и активного карбонилсодержащего соединения, которая приводит к формированию прочной и лабильной иминной связи ( $-\text{C}=\text{N}-$ ) [22, 23]. Реакция образования азометинов представляет собой обратимое нуклеофильное присоединение к карбонильной группе. В результате первой стадии происходит присоединение первичного амина с образованием диполярного 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).

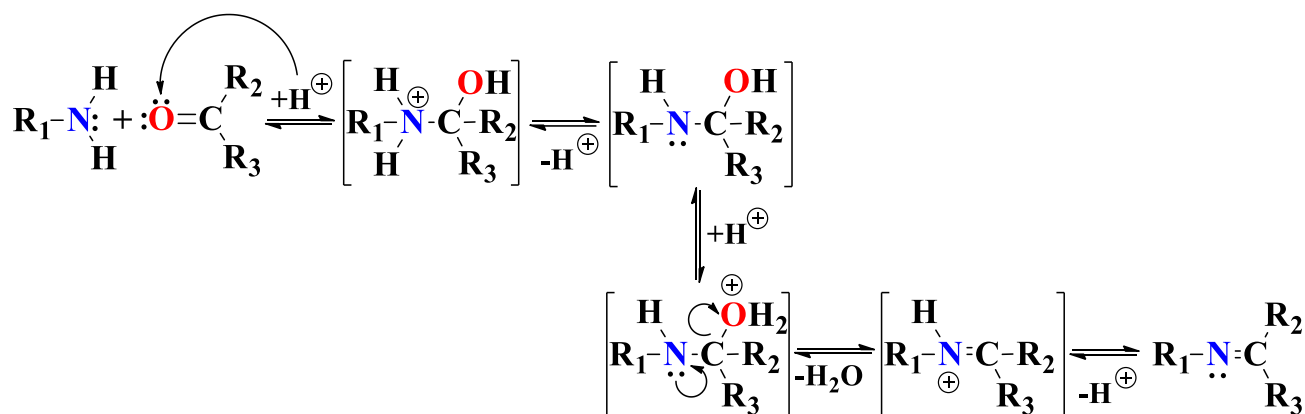


Схема 1.1 – Механизм образования основания Шиффа.

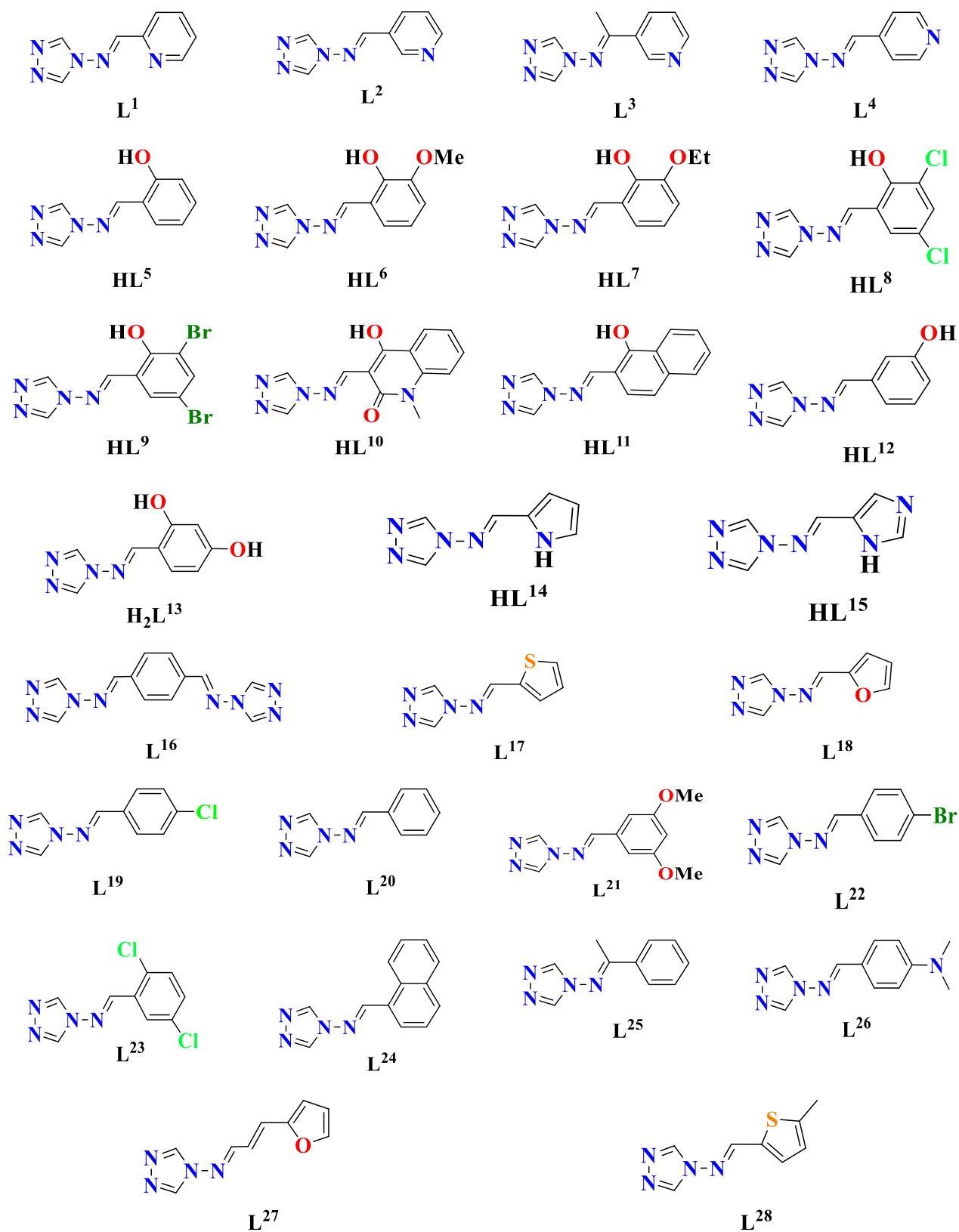
Стоит отметить, что чаще всего синтез осуществляют при кислотном катализе, и, хотя добавление кислоты не является обязательным в большинстве случаев, ее использование позволяет ускорить реакции элиминирования и присоединения. Однако реакционная среда должна оставаться умеренно кислой ( $\text{pH} \approx 3-4$ ) [24], поскольку амины, являясь основными соединениями, при протонировании становятся неактивными [25–27]. Как правило, в условиях избытка воды возможна и обратная реакция гидролиза

основания Шиффа, которая протекает через тот же самый неустойчивый промежуточный продукт.

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 способами координации лигандов в 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 центров, 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 фрагментом при атоме углерода иминной связи. Условные обозначения и строение лигандов в обсуждаемых ниже соединениях приведены на рис. 1.1.



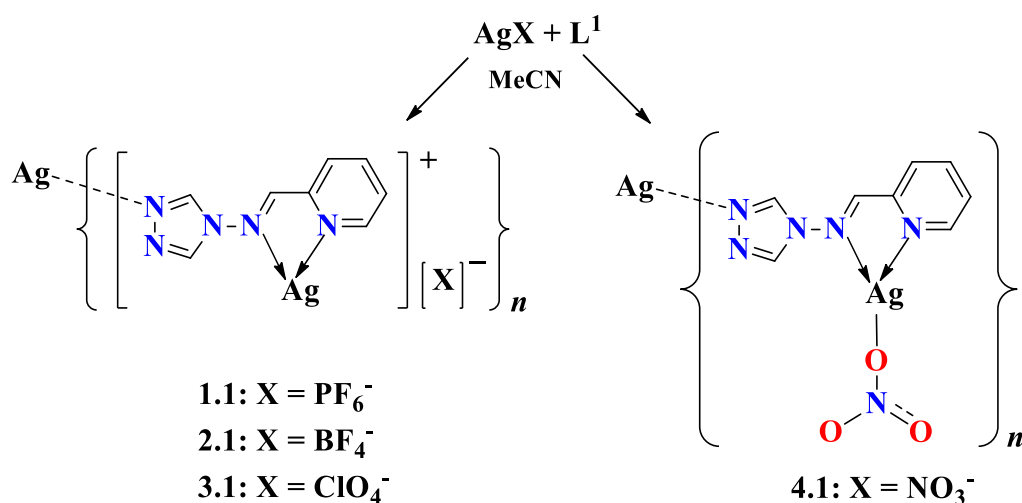
**Рисунок 1.1** – Известные азометиновые производные 4-амино-1,2,4-триазола.

### 1.1.1. Координационные соединения *d*-металлов с азотистыми 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 пиридинильного 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],  $[Cd(L^1)I_2]_n$  (**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 иминового атомов N (схема 2.1).

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.



**Схема 2.1** – Синтез и строение соединений **1.1-4.1**.

**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 <sub>3</sub> )
<b>1.1</b>	2.234(3)	2.566(3)	2.176(3)	–
<b>2.1</b>	2.188(2)	2.573(2)	2.134(2)	–
<b>3.1</b>	2.200(2)	2.582(2)	2.140(2)	–
<b>4.1</b>	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<sup>1</sup> (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<sup>1</sup> (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 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<sup>1</sup> (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  $\{Cd-(1,3-\mu-SCN^-)\}_n$ , связанные тридентатными мостиковыми лигандами  $L^1$ , формируют двухмерные сетки.

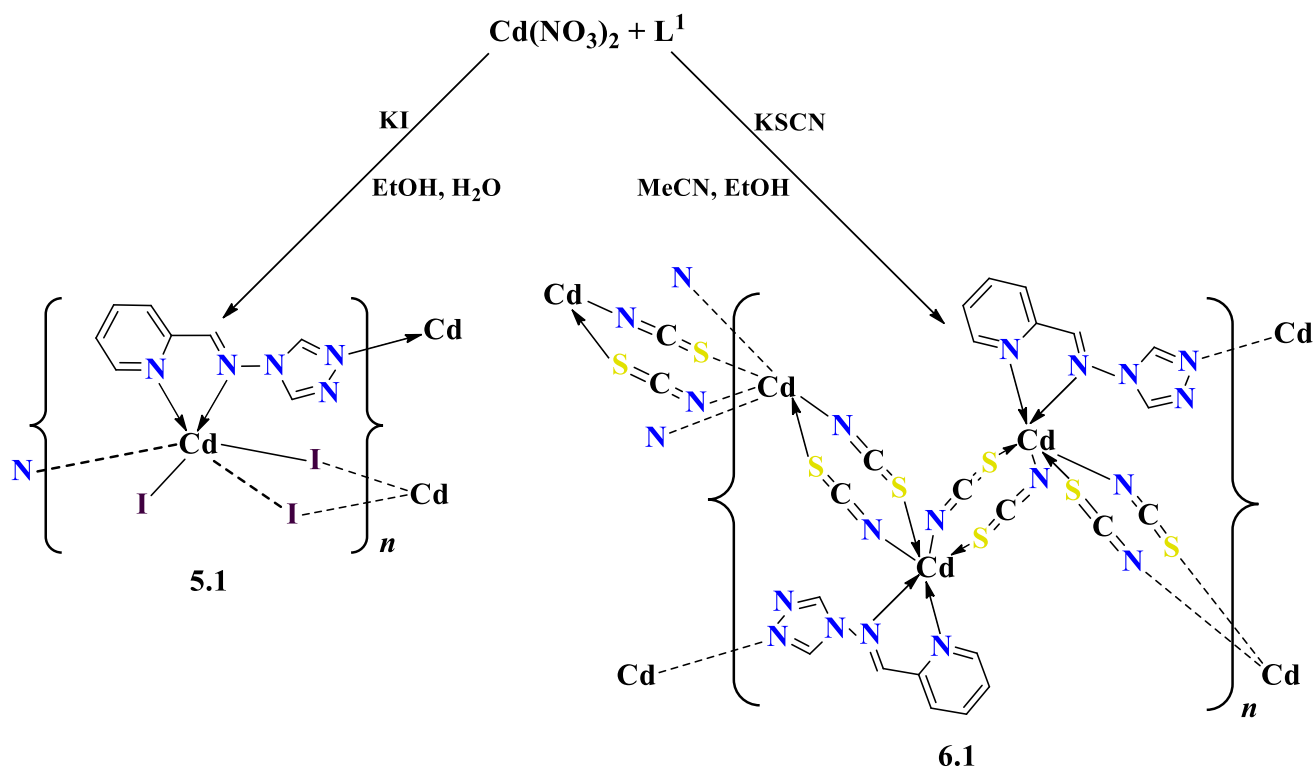


Схема 3.1 – Синтез и строение соединений **5.1** и **6.1**.

Схожее строение и идентичное положение атома N в пиридильном фрагменте имеют молекулы  $L^2$  и  $L^3$ , отличаясь только наличием метильной группы у  $L^3$  при атоме углерода иминной связи. Из-за особенностей своего строения эти лиганды могут связывать атомы металлов только за счет мостиковой координации, что и наблюдается в соединениях цинка(II)  $[Zn(L^2)Cl_2]_n$  (**7.1**),  $\{[Zn(L^3)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2\}_n$  (**8.1**) [31, 32] и серебра(I)  $\{[Ag(L^2)(MeCN)](PF_6)\}_n$  (**9.1**),  $\{[Ag(L^3)](CF_3CO_2)\}_n$  (**10.1**) [28]. При взаимодействии хлорида или хлората цинка с  $L^2$  и  $L^3$  соответственно образуются 1D-полимеры **7.1** и **8.1**. В структуре **7.1** в элементарном звене полимерной цепочки металлоцентр координирует одну молекулу лиганда  $L^2$  за счет атома N триазольного фрагмента ( $Zn-N(trz)$  2.017(3) Å) и связан с соседним фрагментом через пиридиновый атом N ( $Zn-N$  2.047(3) Å) (пунктирная линия  $Zn \cdots N$  на схеме 4.1). Атом Zn достраивает свое координационное окружение двумя монодентатно связанными хлорид-анионами ( $Zn-Cl$  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 ( $Zn-N$  2.111(3) Å) и две молекулы  $L^3$  – за

счет атомов N пиридиновых фрагментов (Zn–N 2.245(3) Å). Каждая молекула L<sup>3</sup> связывает таким образом по два атома Zn, за счет чего образуется 2D-полимерная структура (схема 4.1).

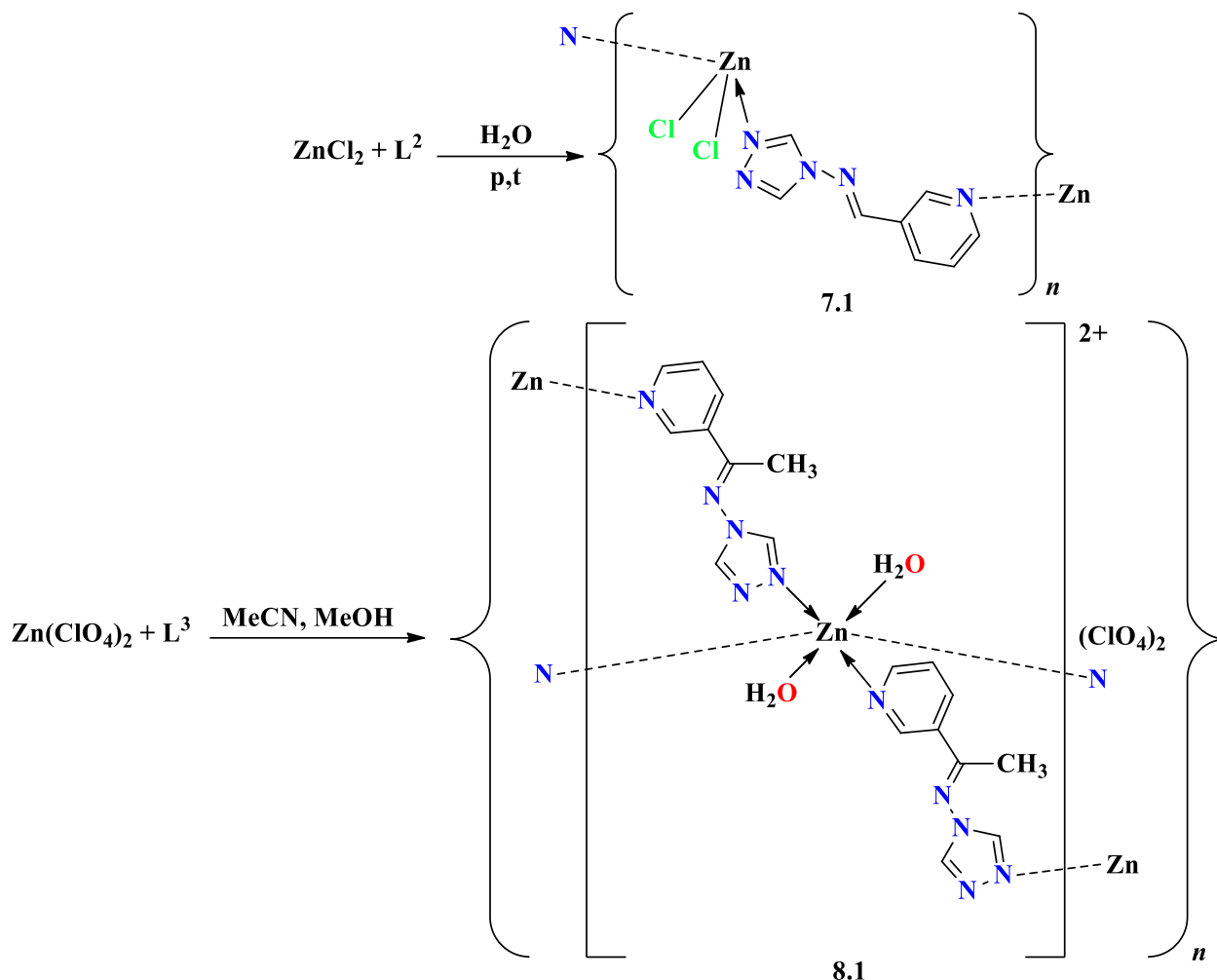


Схема 4.1 – Синтез и строение соединений 7.1 и 8.1.

Реакции гексафторфосфата или трифторацетата серебра(I) с L<sup>2</sup> 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<sup>2</sup> (Ag–N 2.229(4), 2.272(4) Å), а связывание соседних биядерных фрагментов происходит за счет координации атомов N пиридиновых колец молекул L<sup>2</sup> (Ag–N 2.285(4), 2.304(4) Å) (схема 5.1). Каждые два атома Ag и две молекулы L<sup>2</sup> формируют шестичленные циклы {Ag<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>}, 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 ( $\text{Ag-N}$  2.377(4), 2.397(5) Å). В полимере **10.1** атомы Ag попарно связаны в спиралевидные цепочки за счет мостиковой координации триазольных колец молекул  $\text{L}^2$  ( $\text{Ag-N}$  2.194(3), 2.300(3) Å) (схема 5.1). Каркасная структура образуется за счет координации каждым атомом Ag цепочки атома N пиридинового кольца молекулы  $\text{L}^2$  ( $\text{Ag-N}$  2.286(3) Å).

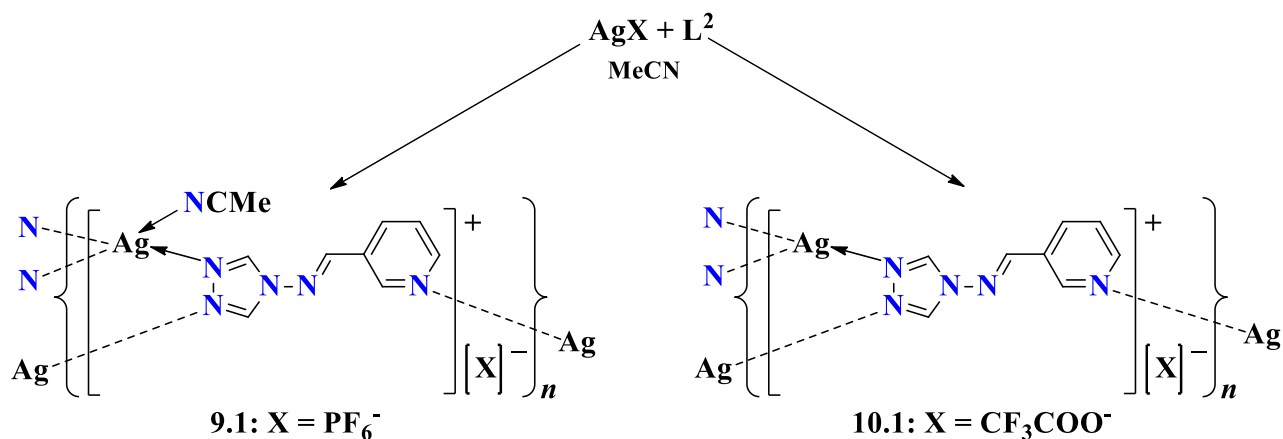
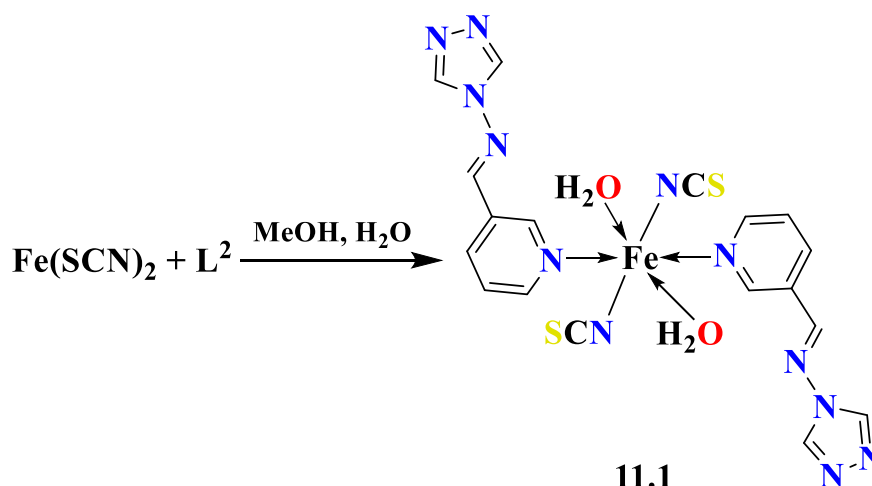


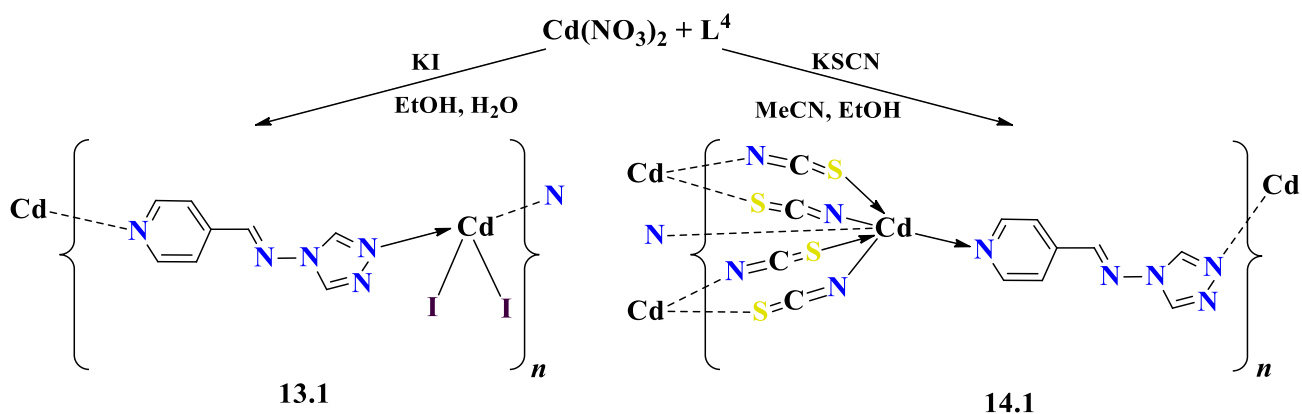
Схема 5.1 – Синтез и строение соединений **9.1** и **10.1**.

В отличие от вышеописанных соединений полимерного строения, методом наслаивания метанольного раствора  $\text{L}^2$  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  $\text{L}^2$  за счет атомов N пиридиновых фрагментов ( $\text{Fe-N}$  2.262(3), 2.230(4) Å) и достраивает свое координационное окружение двумя атомами N роданид-анионов ( $\text{Fe-N}$  2.109(4), 2.133(4) Å) и двумя атомами O молекул воды ( $\text{Fe-O}$  2.098(4), 2.104(3) Å) (схема 6.1). Атомы N триазольного кольца  $\text{L}^2$  не участвуют в координации, что, по мнению авторов работы, объясняется формированием водородных связей между координированными молекулами воды и четырьмя атомами N триазольных колец  $\text{L}^2$  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  $\text{Fe}^{2+}$  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 1D-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  $L^4$ . При использовании в качестве исходной соли йодида кадмия(II) образуется 1D-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 соединение  $[Cd(L^4)(SCN)_2]_n$  (**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 соединений **13.1** и **14.1**.

Реакция хлорида железа(II) с известным комплексом  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PzTr})(\text{CN})_3]$  ( $\text{Bu}_4\text{N}^+$  – катион тетрабутиламмония,  $\text{PzTr}^-$  – тетра(пиразол-1-ил)борат-анион) в присутствии  $\text{L}^4$  в метаноле или в смеси растворителей метанол-вода приводит к образованию полимерных соединений схожего состава, но различного строения:  $\{[(\text{PzTr})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_3]_4(\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{L}^4)_4) \cdot 4\text{MeOH}\}_n$  (**15.1**) и  $\{[(\text{PzTr})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_3]_4(\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{L}^4)_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**16.1**). Также авторам работы [33] удалось выделить **15.1** без сольватных молекул при медленном высушивании комплекса при 350 K на воздухе. Оба соединения **15.1** и **16.1** состоят из цепочек, образованных ионами  $\text{Fe}^{2+}$ , связанными между собой мостиковыми молекулами  $\text{L}^4$  за счет координации атомов N пиридильного ( $\text{Fe}-\text{N}$  2.00(5)–2.03(5) Å) и триазольного колец ( $\text{Fe}-\text{N}$  2.00(6)–2.22(2) Å) (К.Ч. = 6). В **15.1** ионы  $\text{Fe}^{2+}$  в таких цепочках координируют по два атома N пиридиновых или триазольных фрагментов. Напротив, в **16.1** ионы  $\text{Fe}^{2+}$  координируют один пиридиновый атом N и один триазольный атом N лигандов. В обоих комплексах такие цепочки связаны между собой через цианидные мостики и ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , координирующие по одному тетра(пиразол-1-ил)борат-аниону за счет трех атомов N пиразольных фрагментов (К.Ч. = 6).

### 1.1.2. Координационные соединения *d*-металлов с другими азометиновыми производными 4-амино-1,2,4-триазола

Помимо пиридильных фрагментов, молекулы производных 4-амино-1,2,4-триазола могут содержать при атоме С иминной 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 ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ), атомами N пиррольных и имидазольных

фрагментов. Эти атомы (группы) могут, в зависимости от геометрического и электронного строения лиганда, участвовать или не участвовать в координации атомов металла. 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 в ароматическом фрагменте молекулы 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).

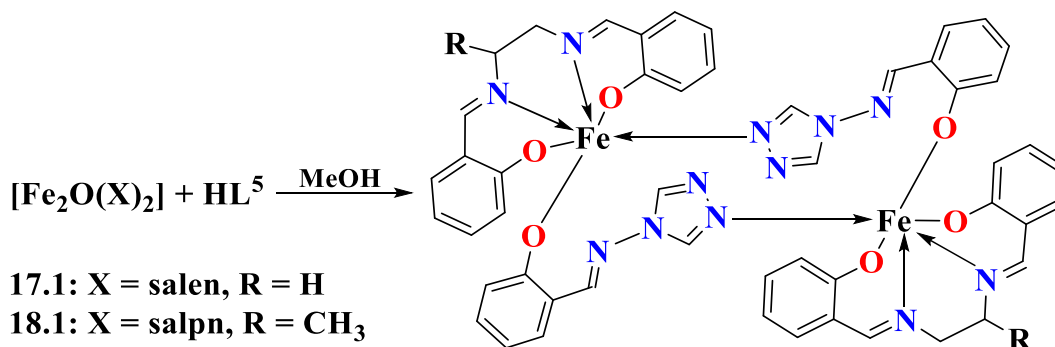


Схема 8.1 – Синтез и строение комплексов **17.1** и **18.1**.

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<sub>2</sub>O(salch)<sub>2</sub>] и [Fe<sub>2</sub>O(salophen)<sub>2</sub>] соответственно с HL<sup>5</sup> 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<sup>5</sup>]<sup>-</sup> за счет координации атома N триазольного кольца и атома O фенильного фрагмента (схема 9.1). Соединения **21.1** и **22.1** имеют строение, схожее с **19.1** и **20.1**. Основные длины связей в соединениях железа(III) **17.1-22.1** приведены в таблице 2.1.

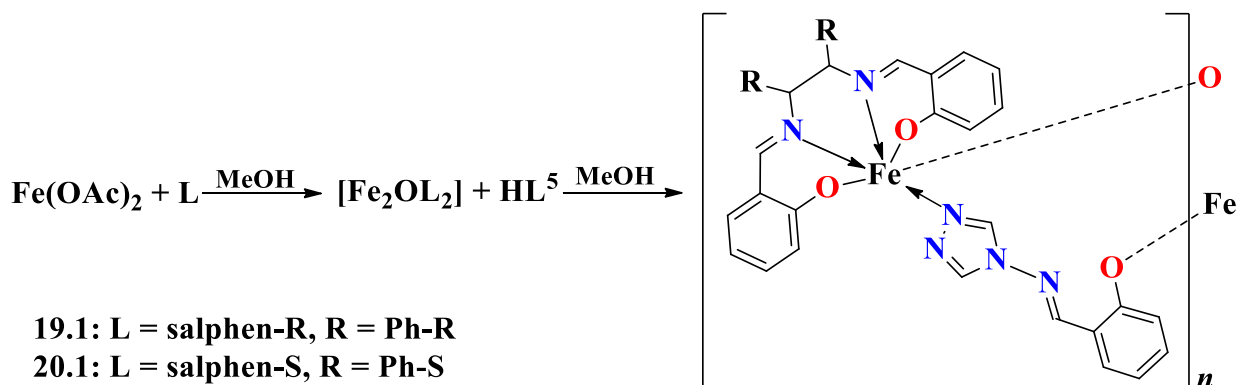


Схема 9.1 – Синтез и строение соединений **19.1** и **20.1**.

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

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

В отличие от примеров, описанных выше, взаимодействие полученного *in situ* роданида цинка(II) с HL<sup>5</sup> в этаноле приводит к образованию кристаллов мооядерного комплекса [Zn(HL<sup>5</sup>)<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub>] (**23.1**) [37], в структуре которого металлоцентр координирует две молекулы HL<sup>5</sup> 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 HL<sup>5</sup> моноядерные молекулы комплекса **23.1** связаны в зигзагообразные цепочки, которые формируют трехмерную супрамолекулярную структуру за счет π-π стэкинг-взаимодействий между плоскостями триазольных и бензольных колец.

В результате взаимодействия растворов роданидов кобальта(II) или железа(II) с HL<sup>5</sup> формируются схожие по строению биядерные комплексы [Co<sub>2</sub>(HL<sup>5</sup>)<sub>5</sub>(SCN)<sub>4</sub>]·H<sub>2</sub>O (**24.1**) [37], [Fe<sub>2</sub>(HL<sup>5</sup>)<sub>5</sub>(SCN)<sub>4</sub>]·4MeOH (**25.1**) [38] и [Fe<sub>2</sub>(HL<sup>5</sup>)<sub>5</sub>(SCN)<sub>4</sub>]·4H<sub>2</sub>O (**26.1**) [39] соответственно, где металлоцентры связаны между собой тремя мостиковыми молекулами HL<sup>5</sup> за счет двух атомов N триазольного фрагмента. Каждый атом металла дополнительно координирует по одной монодентатной молекуле HL<sup>5</sup> и достраивает свое координационное окружение до искаженно-октаэдрического (К.Ч. = 6) двумя атомами N роданид-анионов (схема 10.1).

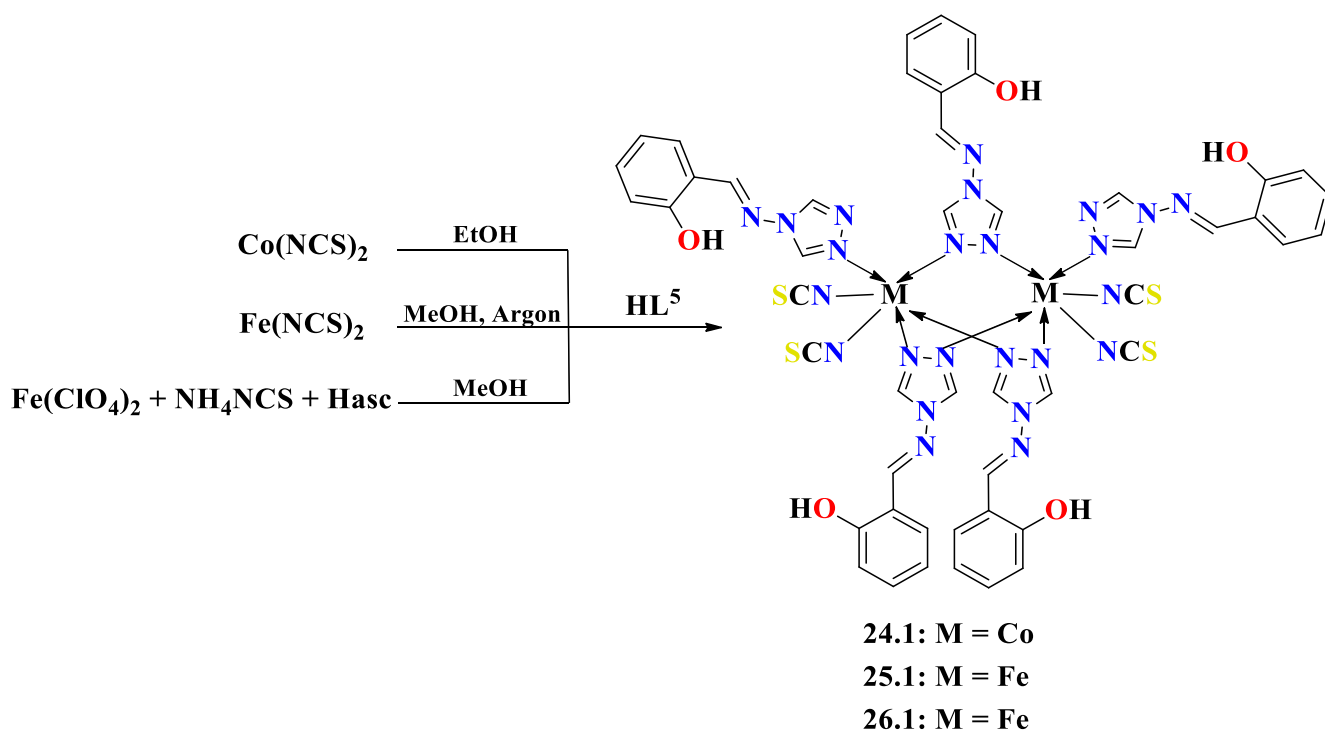


Схема 10.1 – Синтез и строение комплексов **24.1-26.1**.

Если с HL<sup>5</sup> взаимодействует перхлорат железа(II) в присутствии известного антиоксиданта, аскорбиновой кислоты (Hasc), в отличие от биядерных **25.1** и **26.1**, формируется трехъядерный комплекс [Fe<sub>3</sub>(HL<sup>5</sup>)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(EtOH)<sub>4</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> (**27.1**) [39], в структуре которого терминальные атомы Fe связаны с центральным шестью мостиковыми молекулами HL<sup>5</sup>, координированными за счет атомов азота триазольных



колец, каждый из них достраивает свое координационное окружение атомами О одной молекулы воды и двух молекул этанола ( $\text{Fe}-\text{O}$  2.11(1)–2.152(8) Å) (схема 11.1).

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

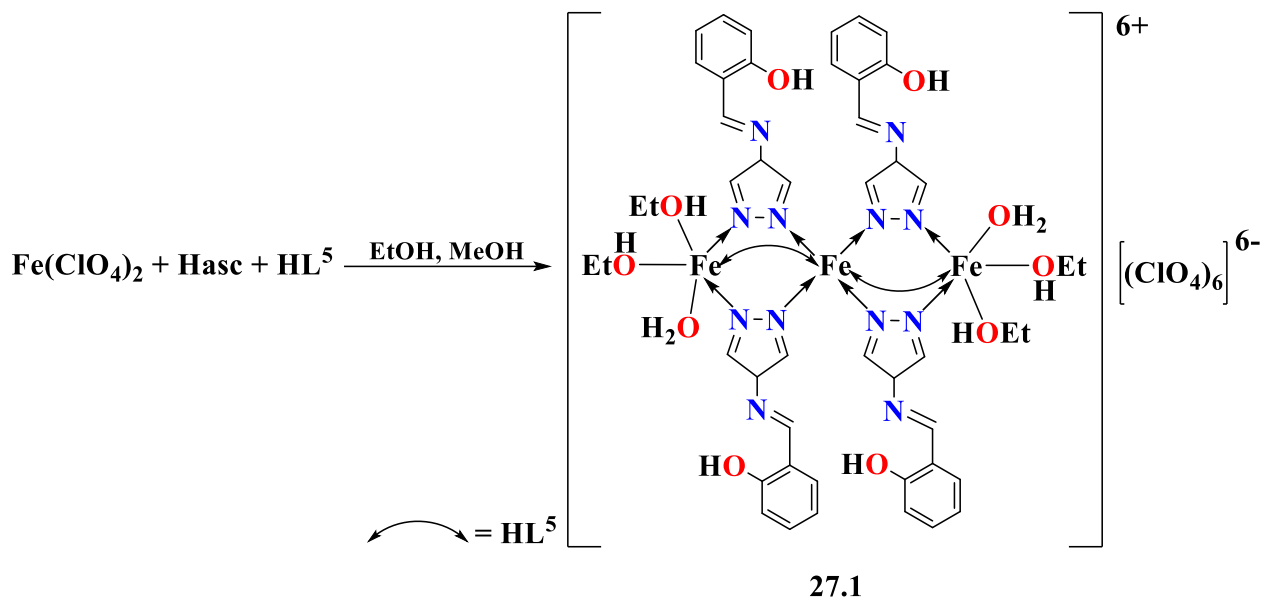


Схема 11.1 – Синтез и строение комплекса **27.1**.

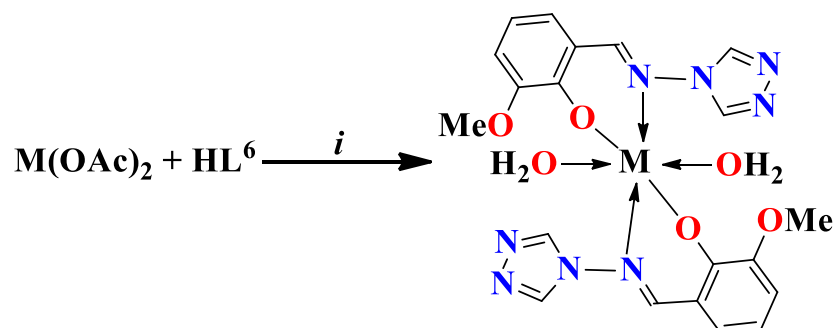
Таблица 3.1 – Основные длины связей  $d$  (Å) в структурах **24.1-27.1**.

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

Реакции неорганических солей серебра(I) и  $\text{HL}^5$  в смеси растворителей ацетонитрил-вода приводят к образованию биядерных комплексов  $[\text{Ag}_2(\text{HL}^5)_2(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2$  (**28.1**),  $[\text{Ag}_2(\text{HL}^5)_4](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**29.1**) и  $[\text{Ag}_2(\text{HL}^5)_4](\text{NO}_3)_2$  (**30.1**), строение которых зависит от противоиона в исходной соли. Во всех комплексах атомы Ag связаны между собой двумя молекулами  $\text{L}^5$ , координированными за счет двух атомов N триазольного фрагмента ( $\text{Ag}-\text{N}$  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 ( $\text{Ag-N } 2.195(8) \text{ \AA}$ ), тогда как в **29.1** и **30.1** металлоцентры координируют по монодентатной молекуле лиганда за счет одного атома N триазольного кольца ( $\text{Ag-N } 2.197(2) \text{ \AA}$  для **29.1** и  $2.225(2) \text{ \AA}$  для **30.1**) ( $\text{К.Ч.} = 3$ ). Медленной диффузией ацетонитрильного раствора гексафтороарсената серебра(I) и водного раствора двукратного избытка  $\text{HL}^5$  авторами работы [41] были получены кристаллы необычного тетраядерного комплекса  $[\text{Ag}_4(\text{HL}^5)_6(\text{MeCN})_2](\text{AsF}_6)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**31.1**), образованного схожими с **28.1-30.1** биядерными фрагментами Ag, дополнительно связанными между собой двумя мостиковыми молекулами  $\text{HL}^5$ , координированными за счет двух триазольных атомов N ( $\text{Ag-N } 2.214(6)\text{-}2.323(6) \text{ \AA}$ ) ( $\text{К.Ч.} = 3$ ). В каждой паре один из атомов Ag дополнительно координирует по одной монодентатной молекуле ацетонитрила ( $\text{Ag-N } 2.346(9) \text{ \AA}$ ) ( $\text{К.Ч.} = 4$ ).

Схожие по строению 4-(2-гидрокси-3-метоксифенил)метиленамино-1,2,4-триазол ( $\text{HL}^6$ ) и 4-(2-гидрокси-3-этоксифенил)метиленамино-1,2,4-триазол ( $\text{HL}^7$ ), так же как и  $\text{HL}^5$ , имеют донорную гидроксогруппу (см. рис. 1.1). В образуемых ими мооядерных комплексах  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{L}^6)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}$  (**32.1**), Ni (**33.1**), Cu (**34.1**)) [11, 42, 43] и биядерном комплексе  $[\text{Cu}_2(\text{L}^7)_4]$  (**35.1**) [44] атомы металлов координируют по два иминовых 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 ( $\text{Cu-O } 2.536(4) \text{ \AA}$ ) (схема 13.1).



**32.1:** M = Co,  $i = \text{DMF, MeCN, H}_2\text{O}$ ,  $t = 80 \text{ }^\circ\text{C}$

**33.1:** M = Ni,  $i = \text{DMSO, MeCN, H}_2\text{O}$ ,  $t = 80 \text{ }^\circ\text{C}$

**34.1:** M = Cu,  $i = \text{DMSO, MeCN, H}_2\text{O}$ ,  $t = 80 \text{ }^\circ\text{C}$

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

Авторами [43] 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.

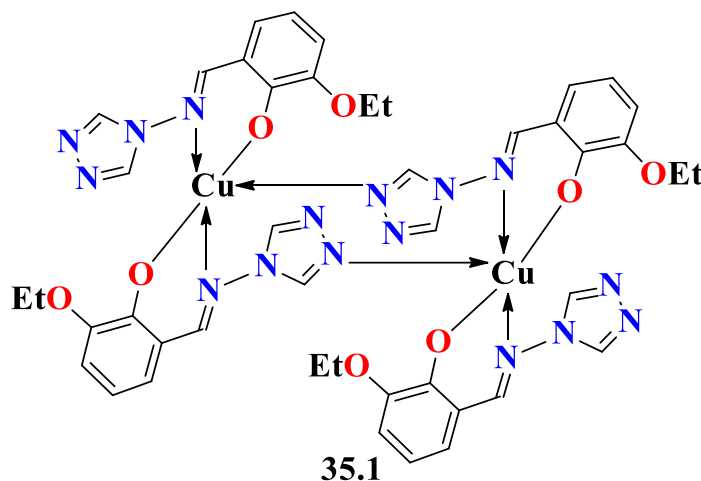


Схема 13.1 – Строение комплекса **35.1**.

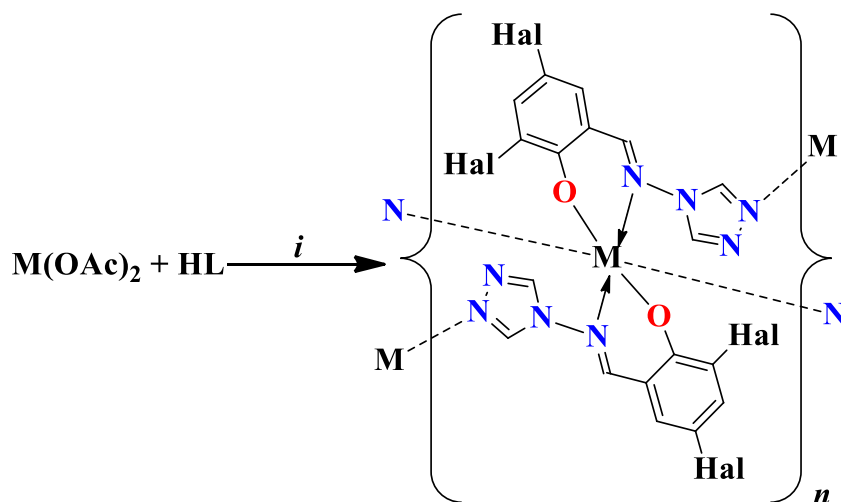
Таблица 4.1 – Основные длины связей  $d$  (Å) в структурах **32.1-35.1**.

Комплекс	$d$	
	M–N(azm)	M–O
<b>32.1</b> (M = Co <sup>II</sup> )	2.09(2)	1.97(1)
<b>33.1</b> (M = Ni <sup>II</sup> )	2.057(1)	1.97(2)
<b>34.1</b> (M = Cu <sup>II</sup> )	2.001(4)	1.913(3)
<b>35.1</b> (M = Cu <sup>II</sup> )	1.974(3), 1.989(3)	1.903(3), 1.908(3)

Схожий способ координации проявляют галогензамещенные производные HL<sup>5</sup> – 4-(3,6-дихлор-2-гидроксифенил)метиленамино-1,2,4-триазол (HL<sup>8</sup>) и 4-(3,6-дибром-2-гидроксифенил)метиленамино-1,2,4-триазол (HL<sup>9</sup>). Так, при взаимодействии ацетатов двухвалентных металлов с HL<sup>8</sup> или HL<sup>9</sup> образуются 2D-полимеры [M<sup>II</sup>(L)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (M<sup>II</sup> = Mn, HL = HL<sup>8</sup> (**36.1**), HL = HL<sup>9</sup> (**37.1**); M<sup>II</sup> = Cu, HL = HL<sup>8</sup> (**38.1**), HL = HL<sup>9</sup> (**39.1**); M<sup>II</sup> = Zn, HL = HL<sup>8</sup> (**40.1**), HL = HL<sup>9</sup> (**41.1**); M<sup>II</sup> = Cd, HL = HL<sup>8</sup> (**42.1**), HL = HL<sup>9</sup> (**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 диметилформамида и высокую термостабильность.

Авторами работы [47] были получены схожие по строению моноядерные комплексы  $[\text{Zn}(\text{L}^{10})_2(\text{MeOH})_2]$  (**44.1**) и  $[\text{Cu}(\text{L}^{10})_2(\text{DMSO})_2]$  (**45.1**) ( $\text{HL}^{10}$  – 4-(8-гидрокси-3-метилхинолин-2-он)метилиденамино-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 иминового 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 противогрибковую активность в отношении штамма *Candida albicans*.



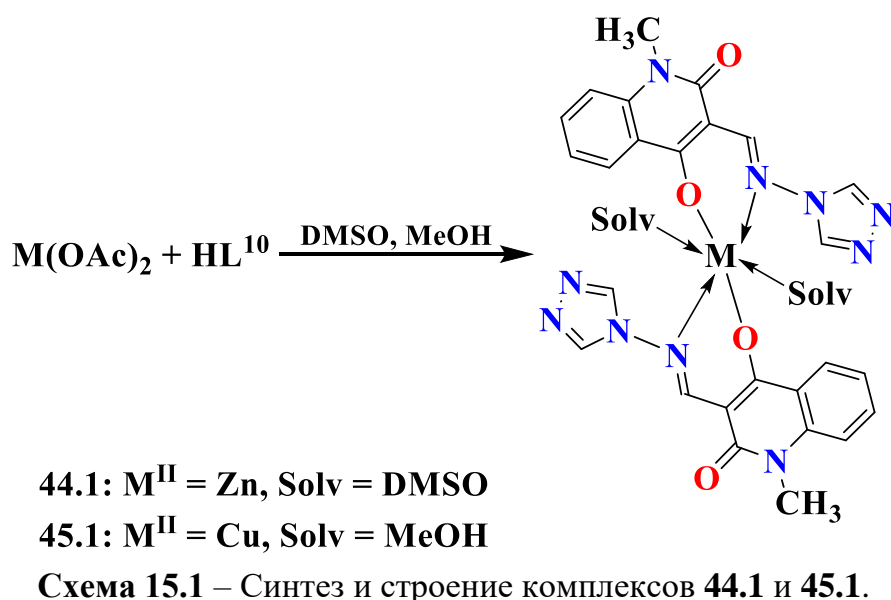
- 36.1: M = Mn, HL = HL<sup>8</sup>, Hal = Cl, i = DMSO, H<sub>2</sub>O, t = 80 °C  
 37.1: M = Mn, HL = HL<sup>9</sup>, Hal = Br, i = DMSO, H<sub>2</sub>O, t = 80 °C  
 38.1: M = Cu, HL = HL<sup>8</sup>, Hal = Cl, i = DMF, H<sub>2</sub>O, t = 90 °C  
 39.1: M = Cu, HL = HL<sup>9</sup>, Hal = Br, i = DMF, H<sub>2</sub>O, t = 90 °C  
 40.1: M = Zn, HL = HL<sup>8</sup>, Hal = Cl, i = DMF, H<sub>2</sub>O, t = 90 °C  
 41.1: M = Zn, HL = HL<sup>9</sup>, Hal = Br, i = DMF, H<sub>2</sub>O, t = 90 °C  
 42.1: M = Cd, HL = HL<sup>8</sup>, Hal = Cl, i = DMF, H<sub>2</sub>O, t = 90 °C  
 43.1: M = Cd, HL = HL<sup>9</sup>, Hal = Br, i = DMF, H<sub>2</sub>O, t = 90 °C

Схема 14.1 – Синтез и строение соединений **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 <sup>II</sup> )	2.378(4)	2.052(3), 2.053(3)	2.248(5)
37.1 (M = Mn <sup>II</sup> )	2.408(4)	2.049(4)	2.252(5)
38.1 (M = Cu <sup>II</sup> )	2.344(4)	1.947(3)	2.049(4)
39.1 (M = Cu <sup>II</sup> )	2.384(6)	1.941(5)	2.048(6)
40.1 (M = Zn <sup>II</sup> )	2.187(3)	2.013(2)	2.191(3)
41.1 (M = Zn <sup>II</sup> )	2.202(8)	2.013(6)	2.194(7)
42.1 (M = Cd <sup>II</sup> )	2.45(1)	2.187(3)	2.29(1)
43.1 (M = Cd <sup>II</sup> )	2.459(5)	2.195(4)	2.317(5)

Схожие по строению с 29.1 и 30.1 биядерные комплексы серебра(I), [Ag<sub>2</sub>(HL<sup>11</sup>)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (46.1) и [Ag<sub>2</sub>(HL<sup>12</sup>)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (47.1), были получены взаимодействием нитрата серебра с 4-(2-гидроксинафтил)метиленамино-1,2,4-триазолом (HL<sup>11</sup>) или 4-(3-гидроксифенил)метиленамино-1,2,4-триазолом (HL<sup>12</sup>) в ацетонитриле или смеси растворителей ацетонитрил-вода соответственно. В их структурах атомы Ag связаны между собой двумя молекулами азометинового лиганда и дополнительно координируют по монодентатной молекуле HL (К.Ч. = 3) (Ag–N 2.182–2.264 Å), а гидроксогруппы HL<sup>11</sup> и HL<sup>12</sup> в координации атомов металла не участвуют [48, 49]. Авторами работы [49] было показано, что введение дополнительной гидроксогруппы в HL<sup>5</sup> ведет к образованию 1D-полимера {[Ag(H<sub>2</sub>L<sup>13</sup>)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)·H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (48.1) (H<sub>2</sub>L<sup>13</sup> – 4-(2,4-дигидроксифенил)метиленамино-1,2,4-триазол), в структуре которого атомы Ag связаны между собой за счет триазольного мостика молекулы H<sub>2</sub>L<sup>13</sup> (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 слои. Каждый атом металла достраивает свое координационное окружение до тетрагонально-пирамидального за счет короткого контакта с атомом O гидроксогруппы H<sub>2</sub>L<sup>13</sup> соседнего слоя (Ag...O 2.72(1) Å).



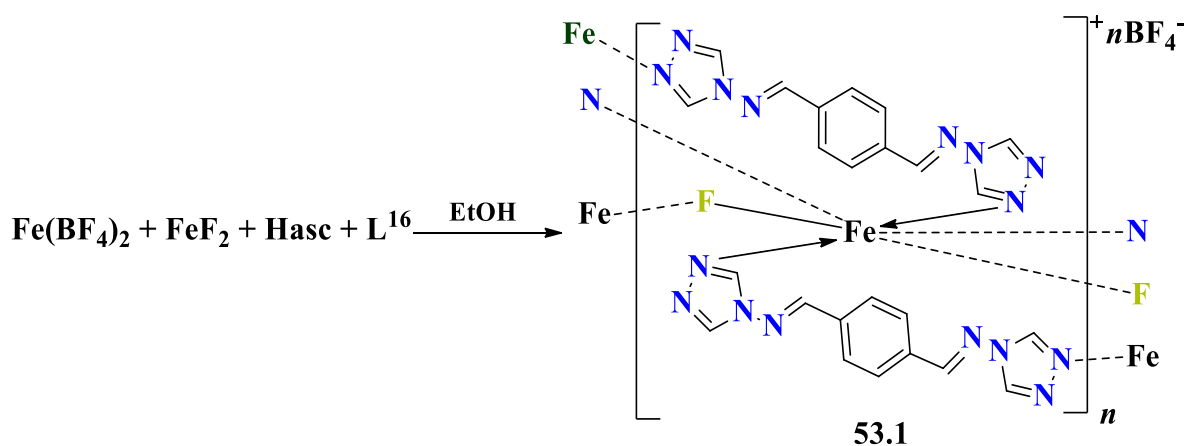
**Таблица 6.1** – Основные длины связей  $d$  (Å) в структурах 44.1 и 45.1.

Комплекс	$d$		
	M–N(azm)	M–O	M–O(Solv)
44.1 (M = Zn <sup>II</sup> )	2.160(1)	2.0243(8)	2.132(1)
45.1 (M = Cu <sup>II</sup> )	1.963(3)	1.949(3)	2.600(3)

В случае азометиновых производных 4-амино-1,2,4-триазола, 4-(пиррол-2-ил)метиленамино-1,2,4-триазола (HL<sup>14</sup>) и 4-(имидазол-2-ил)метиленамино-1,2,4-триазола (HL<sup>15</sup>), 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) [Fe<sub>2</sub>(HL<sup>14</sup>)<sub>5</sub>(SCN)<sub>4</sub>]·7H<sub>2</sub>O (**49.1**) и [Fe<sub>3</sub>(HL<sup>14</sup>)<sub>6</sub>(*p*-TosO)<sub>6</sub>]·10H<sub>2</sub>O·2CH<sub>3</sub>OH (**50.1**) (*p*-TosO<sup>−</sup> – *p*-толилсульфонат-анион), имеющие схожее строение с описанными выше **25.1**, **26.1** и **27.1**. В структурах **49.1** и **50.1** атом N пиррольного фрагмента не участвует в координации атома металла. Можно предположить, что протон при пиррольном атоме N сохраняется вследствие добавления в реакционную смесь аскорбиновой кислоты для предотвращения возможного процесса окисления Fe<sup>II</sup>. Реакция перхлората железа(II) с оксалатом аммония ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) и HL<sup>15</sup> позволяет выделить кристаллы координационного полимера {[Fe(HL<sup>15</sup>)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)]·2H<sub>2</sub>O}<sub>*n*</sub> (**51.1**), структура которого состоит из зигзагообразных цепочек. Атомы Fe связаны между собой за счет бис-бидентатной хелатно-мостиковой координации оксалат-анионов (Fe–O

2.068(3)–2.234(5) Å) и достраивают свое окружение до искаженно-октаэдрического за счет координации атомов N триазольного (Fe–N 2.145(7) Å) и имидазольного фрагментов (Fe–N 2.139(8) Å) лиганда HL<sup>15</sup> с образованием пористого каркаса, имеющего небольшие пустоты, объем которых равен приблизительно 18.2% объема кристалла. Взаимодействие перхлората железа(II) с HL<sup>15</sup> и лимонной кислотой (H<sub>4</sub>cit) приводит к протонированию лиганда и формированию ионного соединения (H<sub>2</sub>L<sup>15</sup>)<sub>2</sub>[Fe<sub>2</sub>(cit)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·6H<sub>2</sub>O (**52.1**). Комплексный анион [Fe<sub>2</sub>(cit)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> представляет собой centrosимметричный димер, в котором два иона Fe<sup>3+</sup> связаны двумя полностью депротонированными хелатно-мостиковыми цитрат-анионами (Fe–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<sup>16</sup> ([1,4-фенилен-бис(метилен)]бис(4-амино-1,2,4-триазол)), имеющим два аминотриазольных фрагмента, позволило получить необычный металл-органический координационный полимер {[Fe(L<sup>16</sup>)<sub>2</sub>F](BF<sub>4</sub>)}<sub>n</sub> (**53.1**) [56]. Его структура образована за счет связывания атомов Fe мостиковыми фторид-анионами (Fe–F 1.927(6)–2.117(6) Å) и триазольными фрагментами L<sup>16</sup> (Fe–N 2.164(3)–2.260(3) Å) (схема 16.1).

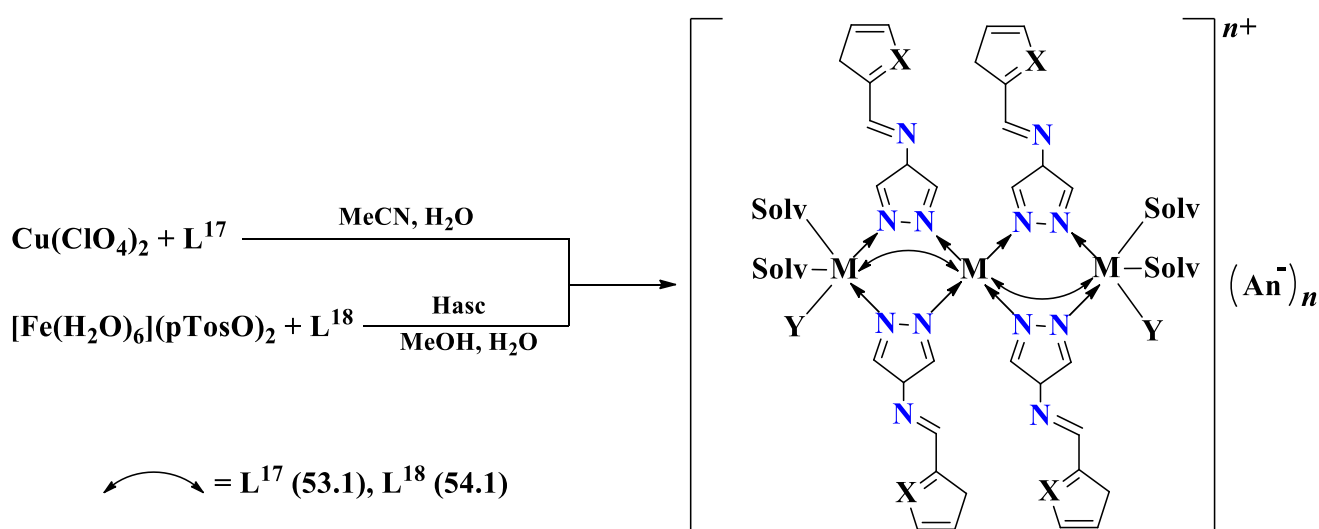


**Схема 16.1** – Синтез и строение соединения **53.1**.

Как было показано выше на примере лигандов, содержащих гидроксogруппы, дополнительные донорные атомы в азотинных 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 иминной

связи фрагменты тиофена и фурана. В образуемых ими комплексах с катионами  $\text{Cu}^{\text{II}}$  и  $\text{Fe}^{\text{II}}$  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**) ( $\text{L}^{17}$  – 4-(тиофен-2-ил)метилендиамино-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**) ( $\text{L}^{18}$  – 4-(фуран-2-ил)метилендиамино-1,2,4-триазол,  $\text{p-TosO}^-$  –  $n$ -толилсульфонат-анион) [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 ( $\text{MN}_3\text{O}_3$ ) (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 =  $\text{H}_2\text{O}$ , Y =  $\text{H}_2\text{O}$ , An =  $\text{ClO}_4^-$ , n = 6

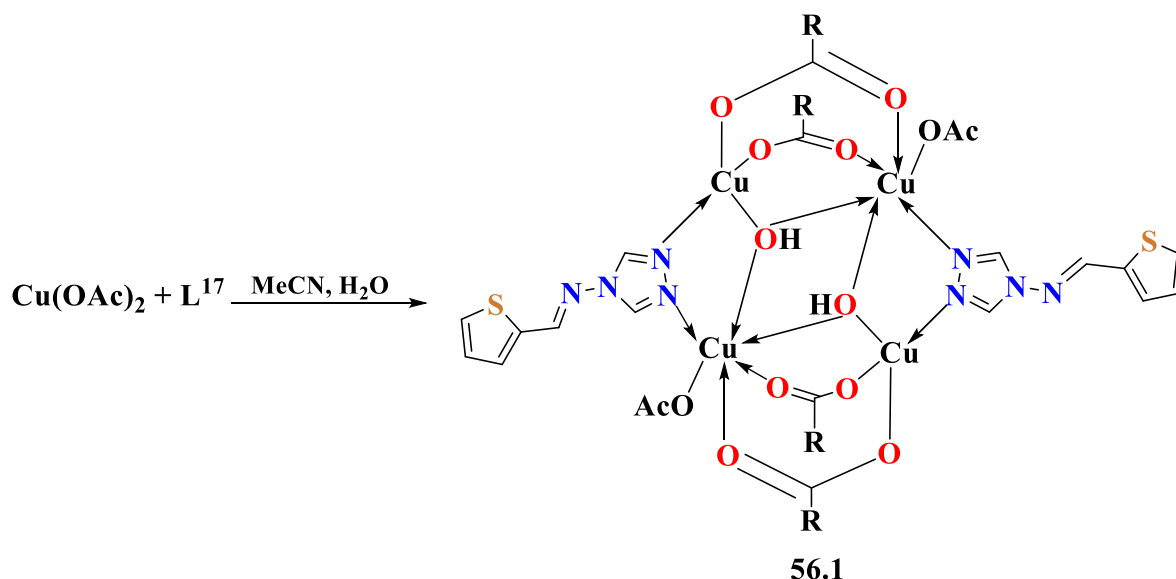
**55.1:** M = Fe, X = O, Solv = MeOH, Y =  $\text{p-TosO}^-$ , A =  $\text{p-TosO}^-$ , n = 4

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

При взаимодействии ацетата меди(II) с  $\text{L}^{17}$  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  $\mu_3$ -мостиковыми OH-группами (Cu–O 1.930(3), 1.954(4) Å) и четырьмя  $\mu$ -мостиковыми ацетат-анионами. За счет мостиковой координации триазольных атомов N две молекулы  $\text{L}^{17}$  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<sup>-1</sup>).



**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**:  $\text{L} = \text{L}^{17}$ ,  $\text{Y} = \text{NCS}$ ,  $\text{Solv} = 4\text{MeOH}$ ; **58.1**:  $\text{L} = \text{L}^{17}$ ,  $\text{Y} = \text{NCS}$ ,  $\text{Solv} = \text{MeOH}$ ,  $\text{L}^{17}$ ; **59.1**:  $\text{L} = \text{L}^{18}$ ,  $\text{Y} = \text{NCSe}$ ,  $\text{Solv} = \text{MeOH}$ ,  $\text{L}^{18}$ ), 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-хлорфенил)метилиденамино-1,2,4-триазолом ( $\text{L}^{19}$ ) образуются схожие по строению биядерные комплексы  $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{L}^{19})_4](\text{BF}_4)_2 \cdot 0.5\text{THF}$  (**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**·2Solv, Solv = MeOH,  $\text{CCl}_4$ , 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-(фенил)метиленамино-1,2,4-триазолом ( $\text{L}^{20}$ ) формируется комплекс  $[\text{Cu}^{I}_2(\text{L}^{20})_6](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**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  $\text{L}^{19}$ , две из которых выполняют функцию мостиков, а четыре связаны монодентатно.

Биядерный комплекс  $[\text{Cu}^{I}_2(\text{L}^{21})_4](\text{BF}_4)_2$  (**64.1**) ( $\text{L}^{21}$  – 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.

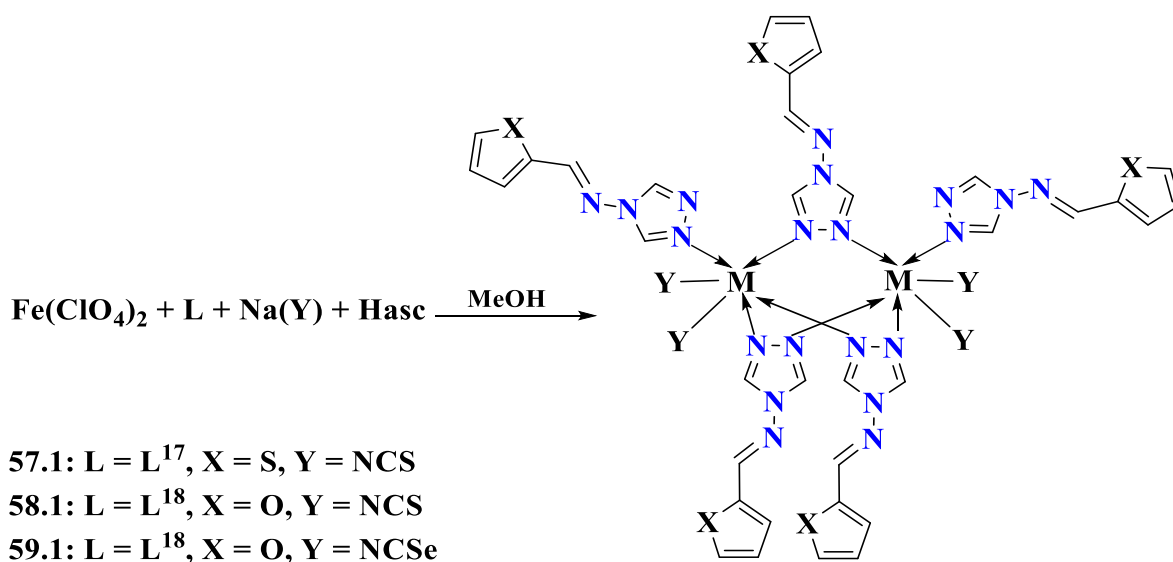
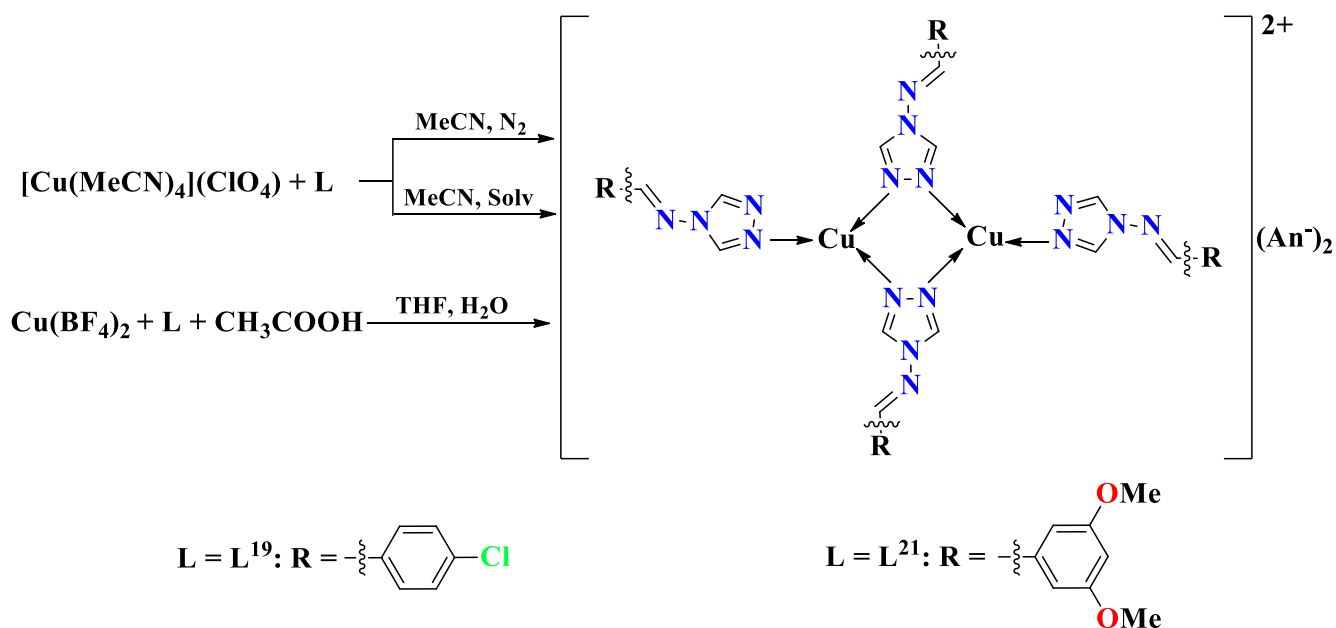


Схема 19.1 – Синтез и строение комплексов **57.1-59.1**.

Известны примеры образования координационных полимеров с  $\text{L}^{19}$  и его бромсодержащим аналогом 4-(4-бромфенил)метиленамино-1,2,4-триазолом ( $\text{L}^{22}$ ), формирующихся при взаимодействии тетрафторбората или нитрата меди(II) с лигандами в смеси растворителей  $\text{MeOH}-\text{H}_2\text{O}$ . В соединениях  $[\text{Cu}(\text{OH})(\text{BF}_4)(\text{L}^{19})(\text{H}_2\text{O})]_n$  (**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  $\text{Cu}^{\text{II}}$  реализуются сильные спин-спиновые взаимодействия антиферромагнитного типа ( $J = -419 \text{ см}^{-1}$  (**65.1**),  $-412 \text{ см}^{-1}$  (**66.1**),  $-391 \text{ см}^{-1}$  (**67.1**) и  $-608 \text{ см}^{-1}$  (**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**, **62.1** и **64.1**.

Авторами работы [64] была получена серия координационных полимеров меди(I) с  $\text{L}^{19}$  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  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4](\text{ClO}_4)$  с  $\text{L}^{19}$  в ацетонитриле образуются биядерные «блоки»  $\{\text{Cu}-(\mu\text{-L}^{19})_2\text{-Cu}\}$ , которые, в зависимости от природы используемого N-донорного мостикового лиганда и условий синтеза, формируют 1D-полимеры  $\{[\text{Cu}_2(\text{L}^{19})_2(\text{pz})(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2\}_n$  (**69.1**),  $\{[\text{Cu}(\text{L}^{19})(4,4'\text{-bpy})(\text{MeCN})](\text{ClO}_4)\}_n$  (**70.1**) и  $\{[\text{Cu}(\text{L}^{19})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)\}_n$  (**71.1**), 2D-полимер  $\{[\text{Cu}_2(\text{L}^{19})_2(\text{pydzbn})_2][\text{Cu}(\text{pydzbn})_{1.5}(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_4 \cdot 6\text{MeCN}\}_n$  (**72.1**) или 3D-полимер  $\{[\text{Cu}_2(\text{L}^{19})_2(\text{pydzbn})_3(\text{MeCN})](\text{ClO}_4)_2\}_n$  (**73.1**). Следует отметить, что  $\text{L}^{19}$  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 7.1** – Основные длины связей  $d$  (Å) в структурах **60.1-64.1**.

Комплекс	$d$
	Cu–N(trz)
<b>60.1</b>	1.941(5)–2.016(5)
<b>61.1</b>	1.937(3)–2.012(3)
<b>62.1</b>	1.932(2)–2.082(3)
<b>63.1</b>	2.022(2), 2.074(2)
<b>64.1</b>	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)
<b>65.1</b>	1.973(3), 2.021(4)	1.926(3), 1.940(3)
<b>66.1</b>	2.021(2), 2.024(2)	1.923(2), 1.929(2)
<b>67.1</b>	1.980(5), 2.023(5)	1.945(4), 1.924(4)
<b>68.1</b>	2.020(8), 2.020(7)	1.930(6), 1.934(6)

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

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

В работе [65] при взаимодействии ацетонитрильного раствора L<sup>19</sup> с водным

раствором хлората или тетрафторбората меди(II) и 4,4'-bpy формируются кристаллы изоструктурных соединений  $\{[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})(\text{L}^{19})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{An})_2 \cdot 2\text{MeCN}\}_n$  (**74.1**: An =  $\text{BF}_4$ , **75.1**: An =  $\text{ClO}_4$ ), в которых атомы Cu координируют по две молекулы  $\text{L}^{19}$ , 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  $\text{L}^{19}$  является соединение  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L}^{19})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]_n$  (**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  $[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{L}^{20})_5(\text{SCN})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (**77.1**),  $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{L}^{20})_5(\text{SCN})_4] \cdot \text{Solv}$  (**78.1**, Solv =  $5\text{H}_2\text{O}$ ,  $3.5\text{MeOH}$ ,  $5\text{MeOH}$ ) [67],  $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{L}^{23})_5(\text{SCN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**79.1**) ( $\text{L}^{23}$  – 4-(2,5-дихлорфенил)метиленамино-1,2,4-триазол) [68] и  $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{L}^{24})_5(\text{NCSe})_4] \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**80.1**) ( $\text{L}^{24}$  – 4-(нафтил)метиленамино-1,2,4-триазол) [69]. Во всех этих соединениях металлоцентры связаны между собой тремя мостиковыми молекулами  $\text{L}^{23}$  или  $\text{L}^{24}$ . 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)
<b>77.1</b> (M = $\text{Co}^{\text{II}}$ )	2.147, 2.130	2.081(2)–2.109(3)
<b>78.1</b> (M = $\text{Fe}^{\text{II}}$ )	2.053(3)–2.25(1)	2.012(3)–2.16(2)
<b>79.1</b> (M = $\text{Fe}^{\text{II}}$ )	1.970(3)–2.081(3)	1.951(3) – 2.023(4)
<b>80.1</b> (M = $\text{Fe}^{\text{II}}$ )	2.10(1)–2.209(8)	2.10(1), 2.14(1)

Трехъядерный комплекс никеля(II) с 4-(фенил)этиленамино-1,2,4-триазолом ( $\text{L}^{25}$ )  $[\text{Ni}_3(\text{L}^{25})_6(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot 2\text{EtOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**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).

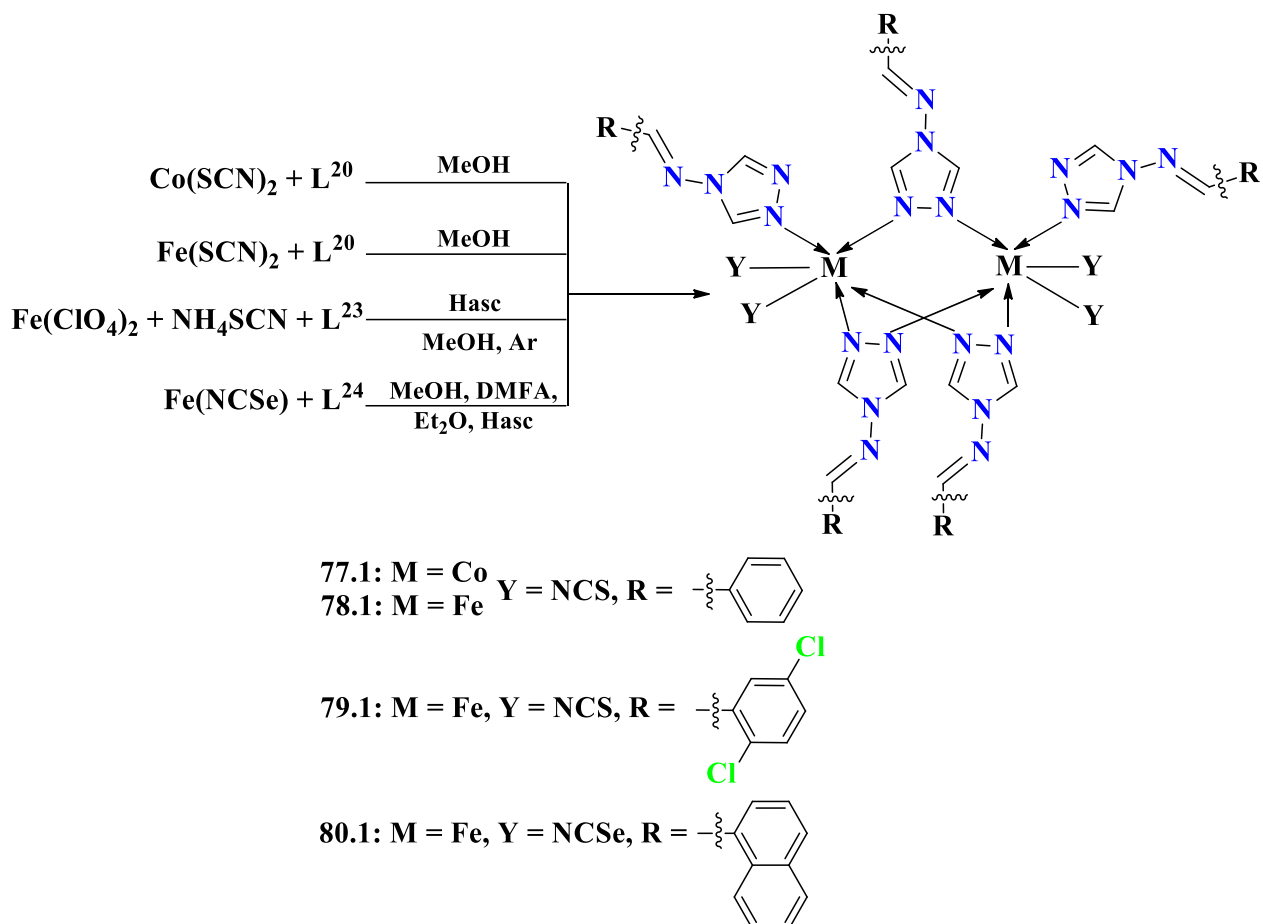


Схема 21.1 – Синтез и строение комплексов **77.1-80.1**.

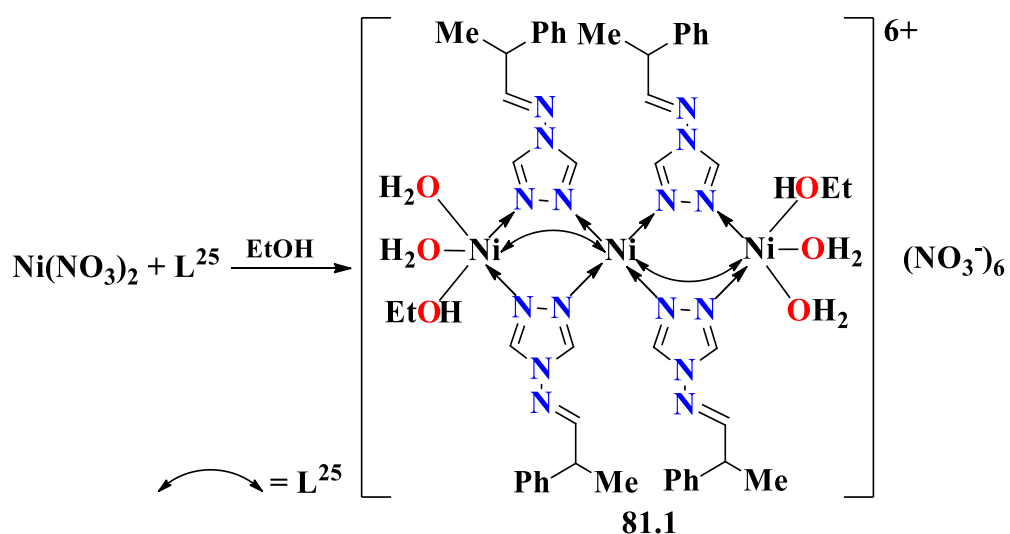


Схема 22.1 – Синтез и строение комплекса **81.1**.

## 1.2. Соединения 4f-металлов азотсодержащими 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  $\pi$ -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].

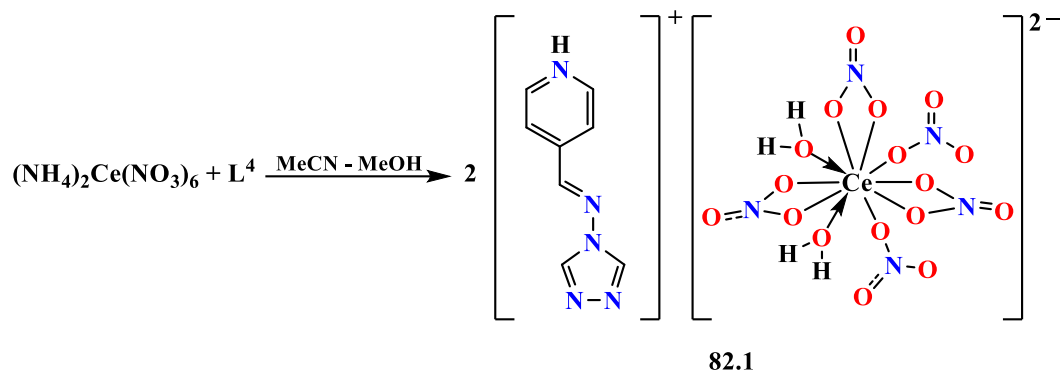


Схема 23.1 – Синтез и строение соединения **82.1**.

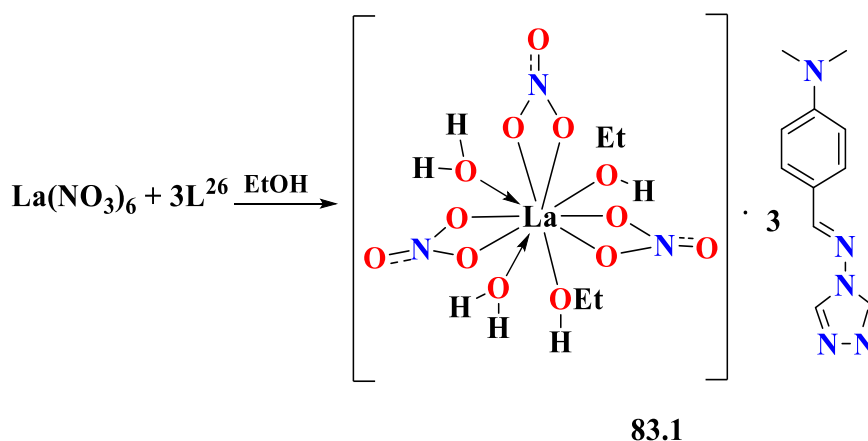


Схема 24.1 – Синтез и строение соединения **83.1**.

Образование таких структур, независимо от строения лиганда, можно объяснить с позиции теории жёстких и мягких кислот и оснований, в соответствии с которой оксофильные ионы лантанидов предпочтительнее координируют нитрат-анионы и молекулы воды, чем N-донорные лиганды. Однако исключением являются изоструктурные моноядерные соединения  $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3L^{27}] \cdot L^{27}$  (**84.1<sub>Nd</sub>**: Ln = Nd, **84.1<sub>Sm</sub>**: 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<sub>Ln</sub>** 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.

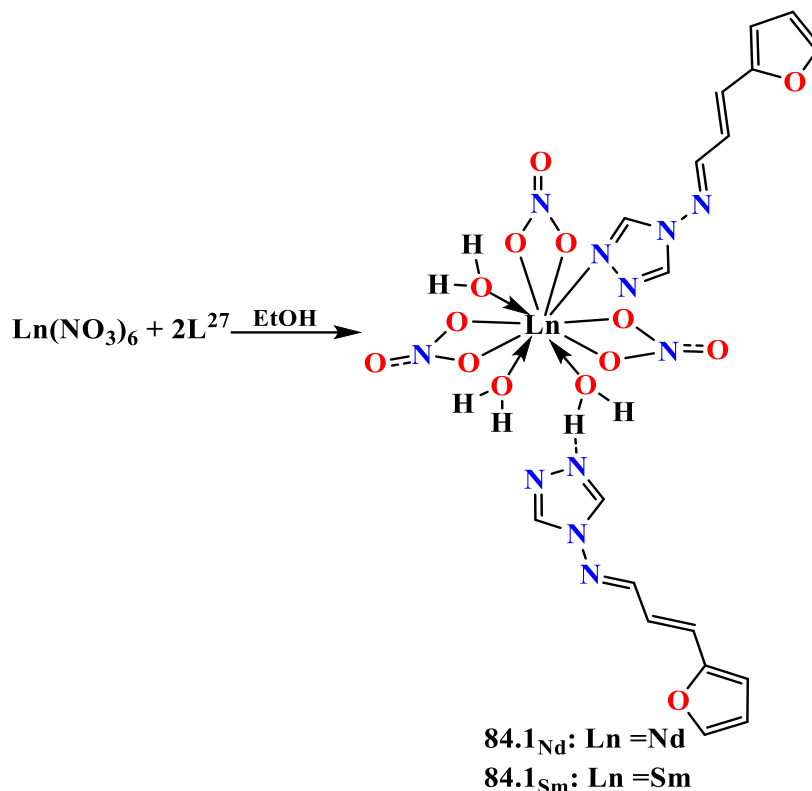


Схема 25.1 – Синтез и строение комплексов **84.1<sub>Ln</sub>**.

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

Комплекс	$d$		
	Ln–O(NO <sub>3</sub> )	Ln–O(H <sub>2</sub> O)	Ln–N(trz)
<b>82.1</b> (Ln = Ce <sup>III</sup> )	2.606(2)-2.634(2)	2.494(2)	–
<b>83.1</b> (Ln = La <sup>III</sup> )	2.569(6)-2.761(7)	2.480(5), 2.536(5)	–
<b>84.1<sub>Nd</sub></b> (Ln = Nd <sup>III</sup> )	2.528(2)-2.642(3)	2.432(2)-2.551(2)	2.632(2)

### 1.3. Гетерометаллические соединения с 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].

Известно соединение  $\{[Fe_3Pt_3(CN)_{12}(HL^5)_6] \cdot 8H_2O\}_n$  (**85.1**) [82], имеющее 2D-полимерную структуру. Единичный фрагмент **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 иминовый 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)метиленамино-1,2,4-триазолом ( $L^{28}$ ) –  $\{[Fe_2Pd_2(CN)_8(L^{17})_4] \cdot 2H_2O \cdot 2EtOH\}_n$  (**87.1**) и  $\{[FePd(CN)_4(L^{28})_2] \cdot 2H_2O\}_n$  (**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  $L^{20}$  с общей формулой  $\{[Fe_2Pd_2(CN)_8(L^{20})_4] \cdot Solv\}_n$  (**89.1**·Solv, где Solv

= 2H<sub>2</sub>O, 4H<sub>2</sub>O, 6H<sub>2</sub>O, 2EtOH·2H<sub>2</sub>O) [86, 87], в которых L<sup>20</sup> 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-1,2,4-триазола, содержащие ароматические фрагменты с донорными группами или атомами, являются перспективными лигандами для синтеза полиядерных соединений и координационных полимеров с практически значимыми физико-химическими свойствами или биологической активностью. Азометины, содержащие 1,2,4-триазольный фрагмент, являются удобным инструментом для получения комплексов Fe<sup>II</sup>, для которых наблюдается эффект спин-кроссовера, и соединений Cu<sup>II</sup>, где реализуются спин-спиновые обменные взаимодействия между парамагнитными центрами, связанными триазольными мостиками.

При этом, независимо от строения лиганда, реакции тио- или селеноцианатов Fe<sup>II</sup> и Co<sup>II</sup> 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.

Отдельно следует подчеркнуть недостаток сведений о координационных соединениях 4*f*-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*-4*f* 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»).

Азометины  $L^1$ ,  $L^2$ ,  $HL^{14}$  и  $HL^5$  были синтезированы по известным методикам [30, 31, 88–90], для синтеза основания Шиффа  $HL^{29}$  литературная методика была модифицирована. Лиганды  $H_2L^{1*}$  и  $atr$  формируются в ходе реакций в результате гидролиза  $L^1$  (см. «Обсуждение результатов»). 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-гидроксихинолин-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 д.х.н. Кискиным М.А., к.х.н.

Шмелевым М.А. и д.х.н. Корлюковым А.А. на дифрактометрах Bruker Smart Apex II и Bruker Apex II DUO, оборудованными CCD-детекторами ( $\text{MoK}_\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор), в ЦКП ИОНХ РАН и ЦКП ИОНХ РАН (г. Москва) [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 записаны автором в интервале частот  $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$  на ИК-спектрофотометре с Фурье-преобразованием Spectrum 65 (PerkinElmer), оборудованном приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) Quest ATR Accessory (Specac), в ЦКП ИОНХ РАН (г. Москва).

Элементный анализ выполнен к.т.н. Ляминой О.И. и к.т.н. Фатюшиной Е.В. на CHNS-анализаторе EuroEA 3000 (EuroVector) в ЦКП ИОНХ РАН (г. Москва).

Рентгенофазовый анализ образцов соединений, подготовленных для исследований магнитных, фотофизических свойств и биологической активности, проведен к.х.н. Гоголевой Н.В. на дифрактометре Bruker D8 Advance ( $\text{CuK}_\alpha$ , Ni-фильтр, LYNXEYE детектор, геометрия на отражение) в ЦКП ИОНХ РАН (г. Москва). Теоретическую обработку полученных дифрактограмм проводили с помощью программы TOPAS 4.2 (Приложение, рис. 1П-24П).

Антибактериальная и противогрибковая активность комплексов была исследована коллегами Lucie Hochvaldová, Libor Kvítek, Aleš Panáček, Pavel Kopel (г. Оломоуц, Чешская Республика) 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 применением 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  $5 \cdot 10^5$  КОЕ/мл. МИК определяли через  $18 \pm 2$  ч инкубации при  $35 \pm 1$  °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  $35 \pm 1$  °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.

Антибактериальная активность отдельных комплексов была изучена к.в.н. Фетисовой Л.Н., к.с.-х.н. Святогоровой А.Е., Андрос Н.О. и д.б.н. Зубенко А.А. (СКЗНИВИ, г. Новочеркасск) 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  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР были зарегистрированы в ДМСО- $d_6$  к.х.н. Алешиным Д.Ю. и к.х.н Павловым А.А. на спектрометре Bruker AVANCE 300 с рабочими частотами 300.22 МГц и 151 МГц соответственно в ЦКП ИНЭОС РАН (г. Москва). Значения химических сдвигов ( $\delta$ , м.д.) в спектрах определяли относительно остаточного сигнала

растворителя ( $^1\text{H}$  2.50 м.д.,  $^{13}\text{C}$  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 выполнены Бабешкиным К.А. и к.х.н. Ефимовым Н.Н. на автоматизированном комплексе для измерения физических свойств с опцией измерения АС и DC-намагниченности «PPMS-9» фирмы «Quantum Design» в ЦКП ИОНХ РАН (г. Москва). Исследования проводили в диапазоне температур 2–300 К в постоянных магнитных полях напряженностью 0–5000 Э. Для исследований динамической магнитной восприимчивости использовали переменные магнитные поля напряженностью 5, 3 и 1 Э для диапазонов частот переменного поля 10–100, 100–1000 и 10–10000 Гц соответственно. Все исследования магнитного поведения проводили на поликристаллических измельченных образцах, запаянных в полиэтиленовые пакеты и замороженных в минеральном масле для предотвращения ориентации кристаллитов под действием магнитного поля. Парамагнитную составляющую магнитной восприимчивости ( $\chi$ ) определяли с учетом диамагнитного вклада самого образца, минерального масла и держателя.

Спектры люминесценции были зарегистрированы Вараксиной Е.С., к.ф.-м.н. Метлиным М.Т., д.х.н. Тайдаковым И.В. 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 ( $\text{L}^1 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )

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 °С в течение 3-5 суток.

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

Найдено (%): С, 55.61; Н, 4.14; N, 40.33.

Для  $C_8H_7N_5$  (без учета сольватной молекулы воды)

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

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

Спектр ЯМР  $^{13}C$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , 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 ( $t = 22$  °С) белый кристаллический осадок 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 путем медленного концентрирования маточного раствора при 22 °С в течение 3-5 суток.

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  $C_8H_7N_5$

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

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 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  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 9.19 (с, 2H, *trz*), 9.18 (с, 1H, *azm*), 8.97 (м, 1H, *ortho-py*), 8.76 (дд, 1H, *para-py*,  $^3J_{\text{H-H}} = 4.90$  Гц,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.71$  Гц), 8.24 (дт, 1H, *ortho-py*,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.97$  Гц,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.99$  Гц), 7.60 (м, 1H, *meta-py*).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , 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 (HL<sup>14</sup>)

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 ( $t = 22$  °C) бледно-розовые кристаллы отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали холодным EtOH ( $t = 5$  °C) и сушили на воздухе при 22 °C.

Выход HL<sup>14</sup> – 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  $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_5$

вычислено (%): С, 52.17; Н, 4.38; N, 43.45.

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

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

#### 4-(2-Гидроксифенил)метиленамино-1,2,4-триазол (HL<sup>5</sup>)

К бесцветному раствору 4-амино-1,2,4-триазола (1.260 г, 15 ммоль) в 20 мл EtOH добавляли 2-гидроксibenзальдегид (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 ( $t = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Образовавшийся продукт 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<sup>5</sup> – 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<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O

вычислено (%): C, 57.44; H, 4.28; N, 29.77.

ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 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 <sup>1</sup>H (DMCO-d<sub>6</sub>,  $\delta$ , м. д.): 10.47 (с, 1H, *O-H*), 9.17 (с, 2H, *trz*), 9.15 (с, 1H, *azm*), 7.79 (дд, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.87 Гц, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.73 Гц, 1H, *m-Sal*), 7.42 (тд, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.74 Гц, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.78 Гц, 1H, *p-Sal*), 7.00 (дд, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.36 Гц, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.08 Гц, 1H, *m-Sal*), 6.95 (тд, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.38 Гц, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.07 Гц, 1H, *o-Sal*).

Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (DMCO-d<sub>6</sub>,  $\delta$ , м. д.): 158.59, 155.26, 139.46, 134.39, 128.10, 120.13, 118.67, 117.17.

#### **4-(8-Гидроксихинолин-2-ил)метиленамино-1,2,4-триазол (HL<sup>29</sup>)**

Ярко-желтый раствор 8-гидроксихинолин-2-карбокcальдегида (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 ( $t = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Полученный кристаллический продукт отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали холодным  $\text{EtOH}$  ( $t = 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и сушили на воздухе при  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Выход  $\text{HL}^{29}$  – 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 ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 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  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 10.23 (с, 1H, *OH*), 9.34 (с, 2H, *trz*), 9.23 (с, 1H, *azm*), 8.47 (д,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.37$  Гц, 1H, *HQ*), 8.15 (д,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.57$  Гц, 1H, *HQ*), 7.55 (т,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.73$  Гц, 1H, *HQ*), 7.48 (дд,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.32$  Гц,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.17$  Гц, 1H, *HQ*), 7.20 (дд,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.69$  Гц,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.20$  Гц, 1H, *HQ*).

### 2.3.2. Синтез новых координационных соединений

#### $[\text{Cu}_{12}(\text{L}^{1*})_4(\text{atr})_6(\text{NO}_3)_6(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_{10} \cdot 3\text{MeOH} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (**1.2**)

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  $\text{L}^1$  (0.071 г, 0.41 ммоль) и перемешивали в течение 20 мин при  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Полученный раствор синего цвета помещали в стеклянную вialу объемом 10 мл, которую устанавливали в герметичную емкость, содержащую 15 мл  $\text{MeOH}$ . В течение 7 суток 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 ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 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  $\text{L}^1$  (0.213 г, 1.23 ммоль) и перемешивали при 22 °С в течение 20 мин. К полученному раствору синего цвета приливали 10 мл  $\text{EtOH}$  и выдерживали в закрытом сосуде при 22 °С в течение 7 суток. Образовавшиеся синие поликристаллы отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным  $\text{EtOH}$  ( $t = 5$  °С) и сушили на воздухе при 22 °С.

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

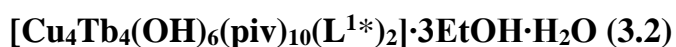
Монокристаллы, пригодные для РСА, получали медленной диффузией паров  $\text{EtOH}$  в водный раствор, полученный взаимодействием  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0.100 г, 0.41 ммоль) и  $\text{L}^1$  (0.071 г, 0.41 ммоль) в 6 мл  $\text{H}_2\text{O}$ .

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 ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 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.



К голубому раствору  $[\text{Cu}_2\text{Tb}_2(\text{OH})_2(\text{piv})_8(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{EtOH}$  (0.300 г, 0.19 ммоль) в 20 мл  $\text{EtOH}$  добавляли навеску  $\text{L}^1$  (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  $\text{EtOH}$  ( $t = 5$  °С) и сушили на воздухе при 22 °С.

Выход соединения **3.2** – 0.029 г (11% в расчете на исходное количество  $[\text{Cu}_2\text{Tb}_2(\text{OH})_2(\text{piv})_8(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{EtOH}$ ).

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

Для  $C_{78}H_{124}Cu_4Tb_4N_{12}O_{30}$  (без учета сольватных молекул)

вычислено (%): C, 36.04; H, 4.81; N, 6.47.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 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.

#### **$[Cu(L^1)Cl_2]_n$ (4.2)**

К желто-зеленому раствору  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  (0.100 г, 0.59 ммоль) в 9 мл ДМСО добавляли навеску  $L^1$  (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 суток 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  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ).

Найдено (%): C, 30.86; H, 2.31; N, 22.40.

Для  $C_8H_8Cl_2CuN_5$

вычислено (%): C, 31.13; H, 2.61; N, 22.69.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 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.

#### **$[Zn(L^1)_2Cl_2] \cdot H_2O$ (5.2)**

К бесцветному раствору  $ZnCl_2 \cdot 6H_2O$  (0.200 г, 0.82 ммоль) в 10 мл  $H_2O$  добавляли навеску  $L^1$  (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 суток.

Осадок и 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 соединения **5.2** – 0.190 г (46% в расчете на исходное количество  $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

Найдено (%): C, 38.59; H, 3.13; N, 27.99.

Для  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{N}_{10}\text{OZn}$

вычислено (%): C, 38.31; H, 3.42; N, 27.92.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 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.

### **$[\text{Zn}_3(\text{OAc})_6(\text{L}^1)_2]$ (6.2)**

Навески  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.150 г, 0.68 ммоль) и  $\text{L}^1$  (0.079 г, 0.46 ммоль) растворяли в 10 мл MeOH при  $22\text{ }^\circ\text{C}$ . 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 ( $t = 22\text{ }^\circ\text{C}$ ) в течение 3-4 суток. Образовавшиеся желтые кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали холодным MeCN ( $t = 5\text{ }^\circ\text{C}$ ) и сушили на воздухе при  $22\text{ }^\circ\text{C}$ .

Выход соединения **6.2** – 0.149 г (73% в расчете на исходное количество  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Найдено (%): C, 37.43; H, 3.48; N, 15.56.

Для  $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{Zn}_3\text{N}_{10}\text{O}_{12}$

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

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 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.

### **$\{[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{atr})_3](\text{NO}_3)_3\}_n$ (7.2)**

К раствору  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.150 г, 0.52 ммоль) в 10 мл EtOH приливали раствор  $\text{L}^1$  (0.091 г, 0.52 ммоль) в 10 мл EtOH, перемешивали при  $75\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 15 мин и охлаждали реакционную смесь до комнатной температуры ( $t = 22\text{ }^\circ\text{C}$ ). Образовавшиеся в

течение 2-3 суток бледно-желтые кристаллы, пригодные для РСА, 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 соединения **7.2** – 0.022 г. (25% в расчете на исходное количество  $L^1$ . Выход рассчитан не на исходное количество соли в связи с окислением иона  $Mn^{2+}$ ).

Найдено (%): С, 14.39; Н, 2.18; N, 42.38.

Для  $C_6H_{12}MnN_{15}O_9$

вычислено (%): С, 14.61; Н, 2.45; N, 42.60.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 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.

### $\{[Cu_2(OAc)_4(L^2)] \cdot 2MeCN\}_n$ (**8.2**)

К раствору  $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$  (0.080 г, 0.40 ммоль) в 8 мл MeCN приливали раствор  $L^2$  (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 ( $t = 22\text{ }^{\circ}$ ) в течение 2 суток. Образовавшиеся зеленые кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали холодным MeCN ( $t = 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и сушили на воздухе при  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Выход соединения **8.2** – 0.093 г. (75% в расчете на исходное количество  $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ ).

Найдено (%): С, 35.75; Н, 3.67; N, 12.92.

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

вычислено (%): С, 35.82; Н, 3.57; N, 13.06.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 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 перемешивали в течение 20 мин. Полученный раствор бирюзового цвета концентрировали в сосуде Шленка до объема 10 мл и выдерживали при комнатной температуре ( $t = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) в течение 24 ч. Образовавшиеся зеленые кристаллы,

пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали холодным MeOH ( $t = 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и сушили на воздухе при  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Выход соединения **9.2** – 0.051 г. (45% в расчете на исходное количество  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

Найдено (%): С, 35.61; Н, 3.29; N, 12.78.

Для  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{Cu}_2\text{N}_5\text{O}_8$  (без учета сольватной молекулы MeOH)

вычислено (%): С, 35.82; Н, 3.57; N, 13.06.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 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.

### **$\{[\text{Cu}_2(\text{piv})_4(\text{L}^2)] \cdot \text{MeCN}\}_n$ (10.2)**

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

Выход соединения **10.2** – 0.051 г (63% в расчете на исходное количество  $[\text{Cu}_2(\text{piv})_4(\text{H}\text{piv})_2]$ ).

Найдено (%): С, 48.17; Н, 6.28; N, 11.19.

Для  $\text{C}_{30}\text{H}_{47}\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_8$

вычислено (%): С, 48.25; Н, 6.34; N, 11.25.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 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.

### **$\{[\text{Cu}_6(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{L}^2)_2(\text{EtOH})_2] \cdot 4\text{EtOH}\}_n$ (11.2)**

К раствору  $[\text{Cu}_2(\text{piv})_4(\text{H}\text{piv})_2]$  (0.080 г, 0.109 ммоль) в 15 мл EtOH добавляли навеску  $\text{L}^2$  (0.013 г, 0.073 ммоль) и отмеренный объем  $\text{Et}_3\text{N}$  (0.010 мл, 0.073 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 30 мин. Полученный раствор темно-бирюзового цвета охлаждали до  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$  и оставляли для медленного концентрирования при  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



Образовавшиеся в течение 5 суток зеленые кристаллы, пригодные для РСА, 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 соединения **11.2** – 0.039 г (44.5% в расчете на исходное количество  $[\text{Cu}_2(\text{piv})_4(\text{Hriv})_2]$ ).

Найдено (%): С, 45.67; Н, 6.92; N, 6.78.

Для  $\text{C}_{78}\text{H}_{138}\text{Cu}_6\text{N}_{10}\text{O}_{28}$

вычислено (%): С, 45.72; Н, 6.98; N, 6.84.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 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.

### $\{[\text{Cu}_6(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{L}^2)_2(\text{MeOH})_2] \cdot 4\text{MeOH}\}_n$ (**12.2**)

К раствору  $[\text{Cu}_2(\text{piv})_4(\text{Hriv})_2]$  (0.080 г, 0.109 ммоль) в 15 мл MeOH добавляли навеску  $\text{L}^2$  (0.013 г, 0.073 ммоль) и отмеренный объем  $\text{Et}_3\text{N}$  (0.010 мл, 0.073 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 30 мин. Полученный раствор темно-бирюзового цвета охлаждали до  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$  и оставляли для медленного концентрирования при  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Образовавшиеся в течение 5 суток сине-зеленые кристаллы, пригодные для РСА, 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 соединения **12.2** – 0.028 г (39% в расчете на исходное количество  $[\text{Cu}_2(\text{piv})_4(\text{Hriv})_2]$ ).

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

для  $\text{C}_{72}\text{H}_{130}\text{Cu}_6\text{N}_{10}\text{O}_{28}$

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

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 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, 441 с.

### $[\text{Cu}(\text{piv})_2(\text{L}^2)]_n$ (**13.2**)

К раствору  $[\text{Cu}_2(\text{piv})_4(\text{Hriv})_2]$  (0.080 г, 0.109 ммоль) в 15 мл EtOH добавляли навеску  $\text{L}^2$  (0.056 г, 0.326 ммоль) и перемешивали при  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 30 мин. Полученный раствор бирюзового цвета охлаждали до  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$  и оставляли для медленного концентрирования при  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Образовавшиеся в течение 5 суток синие кристаллы,

пригодные для РСА, 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 соединения **13.2** – 0.052 г (55% в расчете на исходное количество  $[\text{Cu}_2(\text{piv})_4(\text{Hriv})_2]$ ).

Найдено (%): C, 49.18; H, 5.68; N, 15.88.

Для  $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{CuN}_5\text{O}_4$

вычислено (%): C, 49.25; H, 5.74; N, 15.95.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 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.

### **$[\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{L}^2)]_n$ (14.2)**

Раствор  $\text{L}^2$  (0.079 г, 0.46 ммоль) в 10 мл MeCN приливали к раствору  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.100 г, 0.46 ммоль) в 10 мл MeOH и перемешивали при  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 20 мин. Полученный прозрачный бесцветный раствор концентрировали в сосуде Шленка до объема 15 мл и выдерживали в течение 3-4 суток при  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Образовавшиеся бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали холодным MeCN ( $t = 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и сушили на воздухе при  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Выход соединения **14.2** – 0.099 г. (61% в расчете на исходное количество  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

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

Для  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{ZnN}_5\text{O}_4$

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

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 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.

### **$[\text{Zn}(\text{piv})_2(\text{L}^2)]_n$ (15.2)**

К бесцветному раствору  $[\text{Zn}(\text{piv})_2]_n$  (0.080 г, 0.299 ммоль) в 10 мл MeOH приливали бесцветный раствор  $\text{L}^2$  в 15 мл MeCN и перемешивали при  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 20 мин. Полученный прозрачный бесцветный раствор концентрировали в сосуде Шленка до объема 15 мл и выдерживали в течение 3 суток при  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Образовавшиеся бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора фильтрованием,

промывали холодным MeCN ( $t = 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и сушили на воздухе при  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

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

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

Для  $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}_4\text{Zn}$

вычислено (%): C, 49.04; H, 5.72; N, 15.89.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 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.

### **$[\text{Zn}(\text{HL}^{14})_2\text{Cl}_2]$ (16.2)**

Бесцветный раствор  $\text{HL}^{14}$  (0.106 г, 0.66 ммоль) в 10 мл EtOH приливали к бесцветному раствору  $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.080 г, 0.33 ммоль) в 10 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и перемешивали при  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч. Полученный раствор охлаждали до  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Образовавшийся в ходе реакции бежевый кристаллический осадок отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали холодным EtOH ( $t = 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и сушили на воздухе ( $t = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Кристаллы, пригодные для PCA, были получены путем медленного концентрирования маточного раствора при  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 5 суток. Кристаллический продукт 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 соединения **16.2** – 0.119 г (79% в расчете на исходное количество  $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

Найдено (%): C, 36.54; H, 3.14; N, 30.70.

Для  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{N}_{10}\text{Zn}$

вычислено (%): C, 36.74; H, 2.86; N, 30.61.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 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.

### **$[\text{Co}^{\text{II}}_3(\text{HL}^{14})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (17.2)**

К розовому раствору  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.080 г, 0.27 ммоль) в 10 мл EtOH приливали бесцветный раствор  $\text{HL}^{14}$  (0.089 г, 0.27 ммоль) в 10 мл EtOH при  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  и полученный оранжевый раствор перемешивали при  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч. Образовавшийся в ходе реакции

светло-оранжевый кристаллический осадок отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали холодным EtOH ( $t = 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и сушили на воздухе при  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Оранжевые кристаллы, пригодные для РСА, были получены путем медленного концентрирования маточного раствора при  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 7 суток.

Выход соединения **17.2** – 0.119 г (40% в расчете на исходное количество HL<sup>14</sup>).

Найдено (%): С, 30.78; Н, 3.07; N, 30.77.

Для C<sub>42</sub>H<sub>54</sub>N<sub>36</sub>O<sub>24</sub>Co<sub>3</sub> (без учета трех сольватных молекул H<sub>2</sub>O)

вычислено (%): С, 31.06; Н, 3.35; N, 31.05.

ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 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<sup>II</sup><sub>4</sub>(OMe)<sub>2</sub>(OAc)<sub>6</sub>(HL<sup>14</sup>)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>]·4MeOH (18.2)

Бесцветный раствор HL<sup>14</sup> (0.052 г, 0.32 ммоль) в 10 мл MeOH приливали к ярко-розовому раствору Co(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0.160 г, 0.64 ммоль) в 10 мл MeOH, добавляли Et<sub>3</sub>N (0.45 мл, 0.32 ммоль) и перемешивали в течение 1 ч при  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Полученный темно-розовый раствор концентрировали в сосуде Шленка до объема 15 мл и выдерживали при  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 3 суток. Образовавшиеся темно-розовые кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали холодным MeOH ( $t = 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и сушили на воздухе при  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Выход соединения **18.2** – 0.053 г (60% в расчете на исходное количество Co(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O).

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

Для C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>Co<sub>4</sub>N<sub>10</sub>O<sub>16</sub> (без учета четырех сольватных молекул MeOH)

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

ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 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.

### [Mn<sup>II</sup><sub>2</sub>(HL<sup>14</sup>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]<sub>n</sub> (19.2)

Бесцветный раствор HL<sup>14</sup> (0.130 г, 0.808 ммоль) в 15 мл EtOH приливали к бесцветному раствору MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0.160 г, 0.808 ммоль) в 10 мл EtOH и перемешивали при  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 15 мин. Полученный прозрачный бесцветный раствор выдерживали

в сосуде Шленка при 22 °С в течение 7 суток. Образовавшийся поликристаллический осадок белого цвета отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали холодным EtOH ( $t = 5\text{ °C}$ ) 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, 22.69.

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 ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 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.

#### **$[\text{Cu}_3(\text{OH})(\text{tfac})_4(\text{HL}^{14})_3(\text{MeCN})_2](\text{tfac})$ (20.2)**

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  $\text{HL}^{14}$  (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 суток 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 ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 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.

#### **$[\text{Cu}(\text{L}^5)_2]$ (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<sup>5</sup> (0.172 г, 0.911 ммоль) в 20 мл MeOH. К полученной коричневой суспензии добавляли Et<sub>3</sub>N (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 °С) и сушили на воздухе при 22 °С.

Выход соединения **21.2** – 0.194 г (97% в расчете на исходное количество Cu(tfac)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O).

Коричневые кристаллы, пригодные для РСА, были получены в течение 7 суток в результате диффузии паров MeOH в раствор взаимодействующих Cu(tfac)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (0.100 г, 0.456 ммоль) и HL<sup>5</sup> (0.086 г, 0.456 ммоль) в ДМСО.

Найдено (%): С, 49.45; Н, 3.20; N, 25.35.

Для C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>CuN<sub>8</sub>O<sub>2</sub>

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

ИК-спектр (*v*, см<sup>-1</sup>): 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(L<sup>5</sup>)<sub>2</sub>]<sub>*n*</sub> (**22.2**)

*Методика А.*

К бледно-желтому раствору HL<sup>5</sup> (0.150 г, 0.818 ммоль) в 20 мл MeOH приливали бесцветный раствор ZnCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.100 г, 0.409 ммоль) в 10 мл MeOH и к полученному ярко-желтому раствору добавляли Et<sub>3</sub>N (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 ZnCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O).

Желтые кристаллы, пригодные для РСА, были получены в течение 3 суток медленной диффузией паров MeCN в раствор взаимодействующих ZnCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.100 г, 0.409 ммоль), HL<sup>5</sup> (0.150 г, 0.818 ммоль) и Et<sub>3</sub>N (0.114 мл, 0.818 ммоль) в ДМСО.

*Методика Б.*

К бесцветному раствору [Zn(HL<sup>5</sup>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (0.080 г, 0.195 ммоль) в 10 мл MeOH

добавляли  $\text{Et}_3\text{N}$  (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  $\text{MeOH}$  ( $t = 5$  °С) и сушили на воздухе при 22 °С.

Выход соединения **22.2** – 0.058 г (84% в расчете на исходное количество  $[\text{Zn}(\text{HL}^5)_2\text{Cl}_2]$ ).

Найдено (%): С, 49.02; Н, 3.05; N, 25.28.

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

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

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 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.

### **$[\text{Zn}(\text{HL}^5)_2\text{Cl}_2]$ (23.2)**

*Методика А.*

К бледно-желтому раствору  $\text{HL}^5$  (0.150 г, 0.81 ммоль) в 15 мл  $\text{MeOH}$  по каплям добавляли  $\text{HCl}$  до обесцвечивания раствора, затем приливали раствор  $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.100 г, 0.41 ммоль) в 10 мл  $\text{MeOH}$ . 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  $\text{MeOH}$  ( $t = 5$  °С) и сушили на воздухе при 22 °С. Бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, 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  $\text{MeOH}$  при 70 °С добавляли  $\text{HCl}$  по каплям до образования бесцветного прозрачного раствора, который перемешивали в течение 30 мин. Образовавшийся белый кристаллический осадок отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали холодным  $\text{MeOH}$  ( $t = 5$  °С) и сушили на воздухе при 22 °С. Бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, 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 ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 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  $\text{HL}^{29}$  (0.078 г, 0.33 ммоль) в 25 мл MeOH и добавляли  $\text{Et}_3\text{N}$  (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 ( $t = 5$  °С) 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 PCA, были получены в течение 3 суток медленной диффузией паров MeOH в раствор взаимодействующих  $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.020 г, 0.08 ммоль),  $\text{HL}^{29}$  (0.020 г, 0.08 ммоль) и  $\text{Et}_3\text{N}$  (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  $\text{Et}_3\text{N}$  (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 ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 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.

### **[Zn(HL<sup>29</sup>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (25.2)**

#### *Методика А.*

К желтой суспензии HL<sup>29</sup> (0.039 г, 0.16 ммоль) в 25 мл MeOH по каплям добавляли HCl до образования прозрачного, бледно-желтого раствора, а затем приливали раствор ZnCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.020 г, 0.008 ммоль) в 10 мл MeOH. Полученную реакционную 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 ZnCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O).

#### *Методика Б.*

К красной суспензии [Zn(L<sup>29</sup>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (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 ZnCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O).

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

Для C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Zn

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

ИК-спектр (*ν*, см<sup>-1</sup>): 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<sup>II</sup>(L<sup>29</sup>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (26.2)**

К бесцветному раствору Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.040 г, 0.14 ммоль) в 15 мл MeOH приливали светло-желтый раствор HL<sup>29</sup> (0.067 г, 0.28 ммоль) в 15 мл MeOH и добавляли

Et<sub>3</sub>N (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 суток медленной диффузией паров MeOH в раствор взаимодействующих Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.024 г, 0.08 ммоль), HL<sup>29</sup> (0.020 г, 0.08 ммоль) и Et<sub>3</sub>N (0.012 мл, 0.08 ммоль) в ДМСО.

Выход соединения **26.2** – 0.054 г. (68% в расчете на исходное количество Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O).

Найдено (%): С, 50.91; Н, 3.31; N, 24.73.

Для C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>MnN<sub>10</sub>O<sub>4</sub>

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

ИК-спектр (*v*, см<sup>-1</sup>): 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.

### **{[Co<sup>II</sup>(L<sup>29</sup>)<sub>2</sub>]·2DMSO}<sub>n</sub> (27.2)**

К светло-желтому раствору HL<sup>29</sup> (0.020 г, 0.08 ммоль) в 8 мл ДМСО добавляли навеску Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.024 г, 0.08 ммоль) и отмеренный объем Et<sub>3</sub>N (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 суток 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<sup>29</sup>).

Найдено (%): С, 48.53; Н, 4.20; N, 19.95; S, 8.94.

Для C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>CoN<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>

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

ИК-спектр (*v*, см<sup>-1</sup>): 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.

### **[Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]·2L<sup>1</sup> (28.2<sub>Eu</sub>)**

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  $t = 22^\circ\text{C}$ . К образовавшемуся бесцветному раствору приливали раствор  $\text{L}^1$  (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  $t = 22^\circ\text{C}$  в течение 7 суток. Образовавшиеся светло-желтые кристаллы, пригодные для PCA, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным MeCN ( $t = 5^\circ\text{C}$ ) и сушили на воздухе при  $22^\circ\text{C}$ .

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

Найдено (%): C, 26.24; H, 2.74; N, 24.46.

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

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

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 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.

#### **$[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{L}^1$ (28.2<sub>Gd</sub>)**

Соединение **28.2<sub>Gd</sub>** было получено по методике, аналогичной синтезу комплекса **28.2<sub>Eu</sub>**, с использованием  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.203 г, 0.45 ммоль) вместо  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Выход соединения **28.2<sub>Gd</sub>** – 0.161 г (48% в расчете на исходное количество  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

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

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

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

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 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.

#### **$[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{L}^1$ (28.2<sub>Tb</sub>)**

Соединение **28.2<sub>Tb</sub>** было получено по методике, аналогичной синтезу комплекса **28.2<sub>Eu</sub>**, с использованием Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.204 г, 0.45 ммоль) вместо Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O.

Выход соединения **28.2<sub>Tb</sub>** – 0.168 г (50% в расчете на исходное количество Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O).

Найдено (%): С, 26.00; Н, 2.62; N, 24.24.

Для C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>TbN<sub>13</sub>O<sub>12</sub>

вычислено (%): С, 25.78; Н, 2.70; N, 24.43.

ИК-спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 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(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]·2L<sup>1</sup> (**28.2<sub>Dy</sub>**)

Соединение **28.2<sub>Dy</sub>** было получено по методике, аналогичной синтезу комплекса **28.2<sub>Eu</sub>**, с использованием Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O (0.197 г, 0.45 ммоль) вместо Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O.

Выход соединения **28.2<sub>Dy</sub>** – 0.215 г (64% в расчете на исходное количество Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O).

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

Для C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>DyN<sub>13</sub>O<sub>12</sub>

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

ИК-спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 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.

#### [Eu<sub>2</sub>(hfac)<sub>4</sub>(OAc)<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]·MeCN (**29.2<sub>Eu</sub>**)

К прозрачному бесцветному раствору комплекса [Eu(OAc)(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (0.200 г, 0.30 ммоль) в 10 мл MeCN добавляли навеску L<sup>1</sup> (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 суток 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<sub>Eu</sub>** – 0.172 г (69% в расчете на исходное количество [Eu(OAc)(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]).

Найдено (%): C, 29.62; H, 1.68; N, 8.71.

Для C<sub>40</sub>H<sub>25</sub>F<sub>24</sub>N<sub>10</sub>O<sub>13</sub>Eu<sub>2</sub> (без учета сольватной молекулы MeCN)

вычислено (%): C, 29.77; H, 1.56; N, 8.68.

ИК-спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 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.

#### [Gd<sub>2</sub>(hfac)<sub>4</sub>(OAc)<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]·MeCN (**29.2<sub>Gd</sub>**)

Соединение **29.2<sub>Gd</sub>** получали по методике, аналогичной синтезу комплекса **29.2<sub>Eu</sub>**, с использованием [Gd(OAc)(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (0.200 г, 0.30 ммоль) вместо [Eu(OAc)(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].

Выход соединения **29.2<sub>Gd</sub>** – 0.169 г (68% в расчете на исходное количество [Gd(OAc)(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]).

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

Для C<sub>40</sub>H<sub>25</sub>F<sub>24</sub>N<sub>10</sub>O<sub>13</sub>Gd<sub>2</sub> (без учета сольватной молекулы MeCN)

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

ИК-спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 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.

#### [Tb<sub>2</sub>(hfac)<sub>4</sub>(OAc)<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]·MeCN (**29.2<sub>Tb</sub>**)

Соединение **29.2<sub>Tb</sub>** было получено по методике, аналогичной синтезу комплекса **29.2<sub>Eu</sub>**, с использованием [Tb(OAc)(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (0.200 г, 0.30 ммоль) вместо [Eu(OAc)(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].

Выход соединения **29.2<sub>Tb</sub>** – 0.155 г (62% в расчете на исходное количество [Tb(OAc)(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]).

Найдено (%): C, 29.79; H, 1.85; N, 8.79.

Для C<sub>40</sub>H<sub>25</sub>F<sub>24</sub>N<sub>10</sub>O<sub>13</sub>Tb<sub>2</sub> (без учета сольватной молекулы MeCN)

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

ИК-спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 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.

**[Dy<sub>2</sub>(hfac)<sub>4</sub>(OAc)<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]·MeCN (29.2<sub>Dy</sub>)**

Соединение **29.2<sub>Dy</sub>** было получено по методике, аналогичной синтезу комплекса **29.2<sub>Dy</sub>**, с использованием [Dy(OAc)(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (0.200 г, 0.30 ммоль) вместо [Eu(OAc)(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].

Выход соединения **29.2<sub>Dy</sub>** – 0.136 г (55% в расчете на исходное количество [Dy(OAc)(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]).

Найдено (%): С, 29.21; Н, 1.63; N, 8.77.

Для C<sub>40</sub>H<sub>25</sub>F<sub>24</sub>N<sub>10</sub>O<sub>13</sub>Dy<sub>2</sub> (без учета сольватной молекулы MeCN)

вычислено (%): С, 29.39; Н, 1.54; N, 8.57.

ИК-спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 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.

**[Eu<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>(hfac)<sub>4</sub>(HL<sup>14</sup>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]·MeCN (30.2<sub>Eu</sub>)**

К прозрачному бесцветному раствору комплекса [Eu(OAc)(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (0.200 г, 0.30 ммоль) в 10 мл MeCN добавляли навеску HL<sup>14</sup> (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 виале объемом 15 мл для медленного концентрирования при до 22 °С. Образовавшиеся в течение 7 суток 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<sub>Eu</sub>** – 0.143 г (58% в расчете на исходное количество [Eu(OAc)(hfac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]).

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

Для C<sub>38</sub>H<sub>26</sub>F<sub>24</sub>N<sub>10</sub>O<sub>13</sub>Eu<sub>2</sub> (без учета сольватной молекулы MeCN)

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

ИК-спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 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.

**[Gd<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>(hfac)<sub>4</sub>(HL<sup>14</sup>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]·MeCN (30.2<sub>Gd</sub>)**

Соединение **30.2<sub>Gd</sub>** получали по методике, аналогичной синтезу комплекса **30.2<sub>Eu</sub>**,

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 **30.2<sub>Gd</sub>** – 0.135 г (55% в расчете на исходное количество  $[\text{Gd}(\text{OAc})(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ).

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

Для  $\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{F}_{24}\text{N}_{10}\text{O}_{13}\text{Gd}_2$  (без учета сольватной молекулы MeCN)

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

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 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.

#### $[\text{Tb}_2(\text{OAc})_2(\text{hfac})_4(\text{HL}^{14})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeCN}$ (**30.2<sub>Tb</sub>**)

Соединение **30.2<sub>Tb</sub>** получали по методике, аналогичной синтезу комплекса **30.2<sub>Eu</sub>**, с использованием  $[\text{Tb}(\text{OAc})(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (0.200 г, 0.30 ммоль) вместо  $[\text{Eu}(\text{OAc})(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

Выход соединения **30.2<sub>Tb</sub>** – 0.124 г (50% в расчете на исходное количество  $[\text{Tb}(\text{OAc})(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ).

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

Для  $\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{F}_{24}\text{N}_{10}\text{O}_{13}\text{Tb}_2$  (без учета сольватной молекулы MeCN)

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

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 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.

#### $[\text{Dy}_2(\text{OAc})_2(\text{hfac})_4(\text{HL}^{14})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeCN}$ (**30.2<sub>Dy</sub>**)

Соединение **30.2<sub>Dy</sub>** получали по методике, аналогичной синтезу комплекса **30.2<sub>Eu</sub>**, с использованием  $[\text{Dy}(\text{OAc})(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (0.200 г, 0.30 ммоль) вместо  $[\text{Eu}(\text{OAc})(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

Выход соединения **30.2<sub>Dy</sub>** – 0.139 г (56% в расчете на исходное количество  $[\text{Dy}(\text{OAc})(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ).

Найдено (%): С, 28.55; Н, 1.85; N, 8.90.

Для  $\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{F}_{24}\text{N}_{10}\text{O}_{13}\text{Dy}_2$  (без учета сольватной молекулы MeCN)

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

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 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.

**[Eu<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>(асас)<sub>8</sub>(L<sup>29</sup>)<sub>2</sub>]·2MeCN (31.2<sub>Eu</sub>)**

К желтой суспензии HL<sup>29</sup> (0.023 г, 0.10 ммоль) в 20 мл MeCN добавляли Et<sub>3</sub>N (0.013 мл, 0.10 ммоль) и приливали бесцветный раствор комплекса [Eu(асас)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·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 ( $t = 5^\circ\text{C}$ ) и сушили на воздухе при 22 °С.

Выход соединения **31.2<sub>Eu</sub>** – 0.051 г (53% в расчете на исходное количество [Eu(асас)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·1.5MeOH).

Найдено (%): С, 40.58; Н, 4.10; N, 7.83.

Для C<sub>66</sub>H<sub>77</sub>N<sub>11</sub>O<sub>20</sub>Eu<sub>4</sub> (без учета двух сольватных молекул MeCN)

вычислено (%): С, 40.61; Н, 3.98; N, 7.89.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 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.

**[Gd<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>(асас)<sub>8</sub>(L<sup>29</sup>)<sub>2</sub>]·2MeCN (31.2<sub>Gd</sub>)**

Соединение **31.2<sub>Gd</sub>** получали по методике, аналогичной синтезу комплекса **31.2<sub>Eu</sub>**, с использованием [Gd(асас)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·1.5MeOH (0.100 г, 0.19 ммоль) вместо [Eu(асас)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·1.5MeOH.

Выход соединения **31.2<sub>Gd</sub>** – 0.050 г (52% в расчете на исходное количество [Gd(асас)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·1.5MeOH).

Найдено (%): С, 39.59; Н, 3.80; N, 6.99.

Для C<sub>64</sub>H<sub>74</sub>N<sub>10</sub>O<sub>20</sub>Gd<sub>4</sub> (без учета двух сольватных молекул MeCN)

вычислено (%): С, 39.78; Н, 3.86; N, 7.25.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 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.



**[Tb<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>(асас)<sub>8</sub>(L<sup>29</sup>)<sub>2</sub>]·2MeCN (31.2<sub>Tb</sub>)**

Соединение **31.2<sub>Tb</sub>** получали по методике, аналогичной синтезу комплекса **31.2<sub>Eu</sub>**, с использованием [Tb(асас)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·1.5MeOH (0.100 г, 0.19 ммоль) вместо [Eu(асас)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·1.5MeOH.

Выход соединения **31.2<sub>Tb</sub>** – 0.067 г (70% в расчете на исходное количество [Tb(асас)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·1.5MeOH).

Найдено (%): С, 39.90; Н, 3.60; N, 7.09.

Для C<sub>64</sub>H<sub>74</sub>N<sub>10</sub>O<sub>20</sub>Tb<sub>4</sub> (без учета двух сольватных молекул MeCN)

вычислено (%): С, 39.64; Н, 3.85; N, 7.22.

ИК-спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 3569 сл, 3115 сл, 2982 сл, 2917 сл, 1598 с, 1572 ср, 1515 с, 1447 ср, 1391 с, 1325 с, 1261 с, 1162 с, 1100 ср, 1054 ср, 1016 с, 968 сл, 921 с, 845 ср, 740 ср, 661 ср, 570 сл, 527 сл, 489 сл, 408 сл.

**[Dy<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>(асас)<sub>8</sub>(L<sup>29</sup>)<sub>2</sub>]·2MeCN (31.2<sub>Dy</sub>)**

Соединение **31.2<sub>Dy</sub>** получали по методике, аналогичной синтезу комплекса **31.2<sub>Eu</sub>**, с использованием [Dy(асас)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·1.5MeOH (0.100 г, 0.19 ммоль) вместо [Eu(асас)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·1.5MeOH.

Выход соединения **31.2<sub>Dy</sub>** – 0.075 г (78% в расчете на исходное количество [Dy(асас)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·1.5MeOH).

Оранжевые кристаллы, пригодные для РСА, были получены медленным концентрированием темно-оранжевого раствора, полученного взаимодействием [Dy(асас)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·1.5MeOH (0.034 г, 0.06 ммоль), HL<sup>29</sup> (0.015 г, 0.06 ммоль) и Et<sub>3</sub>N (0.009 мл, 0.06 ммоль) в 15 мл MeCN.

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

Для C<sub>64</sub>H<sub>74</sub>N<sub>10</sub>O<sub>20</sub>Dy<sub>4</sub> (без учета двух сольватных молекул MeCN)

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

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

### Глава 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В данной главе представлены результаты синтеза, исследования строения и свойств новых координационных соединений  $3d$ - и  $4f$ -металлов с полидентатными азометиновыми лигандами 4-(пиридин-2-ил)метиленамино-1,2,4-триазолом ( $L^1$ ), 4-(пиридин-3-ил)метиленамино-1,2,4-триазолом ( $L^2$ ), 4-(пиррол-2-ил)метиленамино-1,2,4-триазолом ( $HL^{14}$ ), 4-(2-гидроксифенил)метиленамино-1,2,4-триазолом ( $HL^5$ ) и 4-(8-гидроксихинолин-2-ил)метиленамино-1,2,4-триазолом ( $HL^{29}$ ) (схема 1.3). Азометины  $L^1$ ,  $L^2$ ,  $HL^{14}$  и  $HL^5$  были описаны в литературе (см. «Литературный обзор»), однако систематическое изучение строения и свойств координационных соединений переходных металлов, полученных на их основе, ранее не проводилось. Соединение  $HL^{29}$  было получено и охарактеризовано впервые в рамках данной диссертационной работы.

В ряду выбранных азометиновых производных 4-амино-1,2,4-триазола варьируется ароматический фрагмент при атоме углерода иминной связи, содержащий дополнительные донорные центры различного типа, природа и положение которых и определяют координационные возможности данных лигандов (схема 1.3). Исследование реакций комплексообразования с участием выбранных органических молекул позволит провести систематический анализ влияния геометрических и электронных характеристик 1,2,4-триазолсодержащего азометинового лиганда на строение и свойства координационных соединений металлов на их основе.

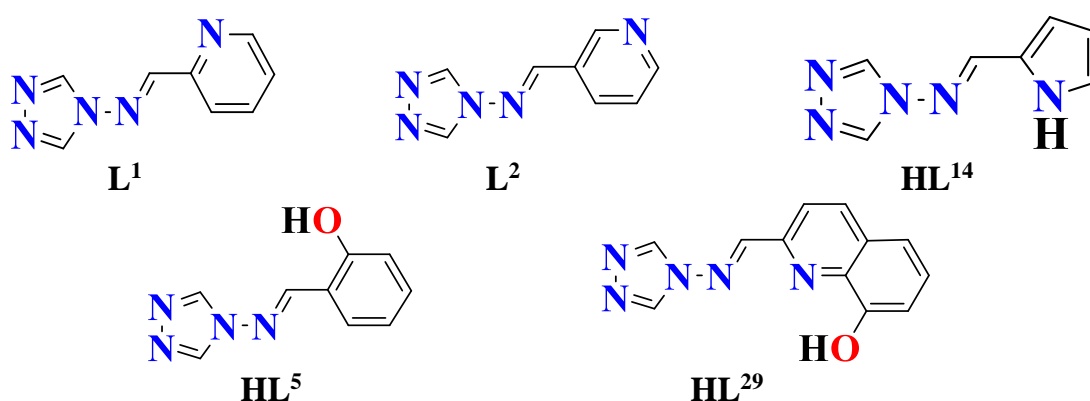


Схема 1.3 – Триазолсодержащие азометиновые лиганды, комплексообразование которых изучалось в рамках данной диссертационной работы.

В данной работе для получения координационных соединений с исследуемыми лигандами были выбраны металлы различной природы, как  $3d$ - ( $Mn^{II}$ ,  $Co^{II}$ ,  $Cu^{II}$ ,  $Zn^{II}$ ), так

и  $4f$ -металлы ( $\text{Eu}^{\text{III}}$ ,  $\text{Gd}^{\text{III}}$ ,  $\text{Tb}^{\text{III}}$ ,  $\text{Dy}^{\text{III}}$ ), поскольку электронное строение иона-комплексообразователя, а также его заряд и радиус, являются важными характеристиками, оказывающими влияние на строение продукта комплексообразования. Поэтому варьирование иона металла в изучаемых системах с 1,2,4-триазолсодержащими основаниями Шиффа может позволить выявить влияние природы металлоцентра на особенности и закономерности образования координационных соединений с лигандами данного класса.

Кроме того, выбор металла-комплексообразователя является основополагающим для получения координационных соединений с заданными функциональными свойствами. Так, использование парамагнитных ионов  $\text{Mn}^{2+}$  ( $S = 5/2$ ),  $\text{Co}^{2+}$  ( $S = 3/2$ ),  $\text{Cu}^{2+}$  ( $S = 1/2$ ) в реакциях с полидентатными лигандами позволяет получать полиядерные соединения, в которых реализуются каналы спин-спиновых обменных взаимодействий [6, 102, 103], а также магнитное упорядочение и/или медленная релаксация намагниченности, характерные для мономолекулярных магнитов [104]. С другой стороны, ионы  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , а также  $\text{Zn}^{2+}$  относятся к жизненно важным микроэлементам и участвуют во многих физиологических процессах, протекающих в организме человека. Поэтому синтез координационных соединений с ионами этих металлов позволяет рассчитывать на получение новых типов лекарственных препаратов [105, 106], которые будут иметь более высокую липофильность и эффективность по сравнению с исходными 1,2,4-триазолсодержащими органическими молекулами. Также привлекает внимание возможность сочетания терапевтического эффекта и магнитных свойств в одной молекуле, поскольку в этом случае появляется перспектива не только использовать упомянутые выше соединения в качестве компонентов лекарств, но и позволяет рассчитывать на контроль за доставкой таких биоактивных компонентов в места терапии известными физическими методами (ЭПР, ЯМР).

В отличие от  $3d$ -металлов, парамагнитные ионы  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Dy}^{3+}$  по своей природе характеризуются большим орбитальным угловым моментом, что приводит к появлению значительной магнитной анизотропии, а ионы  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  обладают способностью излучать поглощенную энергию внешнего оптического источника. При комплексообразовании с ионами  $4f$ -элементов исследуемые полидентатные 1,2,4-триазолсодержащие лиганды способны определять кристаллическое поле ионов металлов, что необходимо для получения мономолекулярных магнитов с высокими

барьерами перемагничивания и длительной магнитной релаксацией, или эффективно передавать поглощенную  $\pi$ -системой энергию иону металла для получения ярко люминесцирующих соединений или даже полифункциональных молекул, сочетающих фотофизические свойства и мономолекулярный магнетизм.

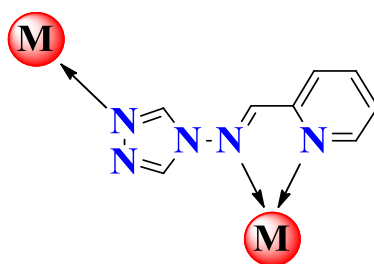
### 3.1. Координационные соединения $3d$ -металлов ( $Mn^{II}$ , $Co^{II}$ , $Cu^{II}$ , $Zn^{II}$ ) с полидентатными азометиновыми лигандами на основе 4-амино-1,2,4-триазола

Первая часть работы посвящена изучению влияния геометрических и электронных характеристик ароматического фрагмента при атоме углерода иминной связи на способы координации молекулы 1,2,4-триазолсодержащего лиганда в соединениях с ионами выбранных  $3d$ -металлов, представляющих интерес для получения биологически активных и/или магнитоактивных веществ.

#### 3.1.1. Координационные соединения $3d$ -металлов с пиридилсодержащими азометинами

Изучение комплексообразования в системах с ионами  $3d$ -металлов мы начали с 4-(пиридин-2-ил)метилиденамино-1,2,4-триазола ( $L^1$ ) и 4-(пиридин-3-ил)метилиденамино-1,2,4-триазола ( $L^2$ ), которые содержат пиридиновый фрагмент при атоме углерода иминной связи, но отличаются положением атома N в ароматическом кольце.

Положение пиридинного атома N в молекуле азометина  $L^1$  способствует его хелатной координации при формировании комплексов с ионами  $3d$ -металлов (рис. 1.3).



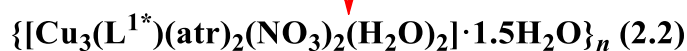
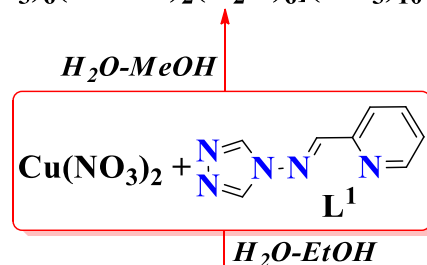
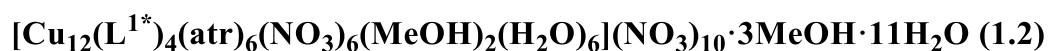
**Рисунок 1.3** – Возможные способы координации азометина  $L^1$  на основе литературных данных.

Как показал обзор литературы, в известных комплексах с ионами  $d$ -металлов, молекула данного азометина координирована за счет пиридинного и иминового атомов N с образованием пятичленного хелатного цикла. В случае дополнительной координации

атома N триазольного кольца возможно формирование координационных 1D-полимеров.

Установлено, что при взаимодействии нитрата меди(II) с  $L^1$  в соотношении 1:1 в MeCN, EtOH или MeOH формируется поликристаллический продукт синего цвета, хорошо растворимый в  $H_2O$ . Поэтому для получения пригодных для РСА монокристаллов нового соединения был использован 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 продукта реакции (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 координационный полимер  $\{[Cu_3(L^{1*})(atr)_2(NO_3)_2(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot 1.5H_2O\}_n$  (**2.2**). К сожалению, выделить соединение **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 трансформации  $L^1$  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 ионов  $Cu^{2+}$  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 иминов может происходить также в присутствии ионов  $Mn^{2+/3+}$  и  $Ni^{2+}$  [112, 113].

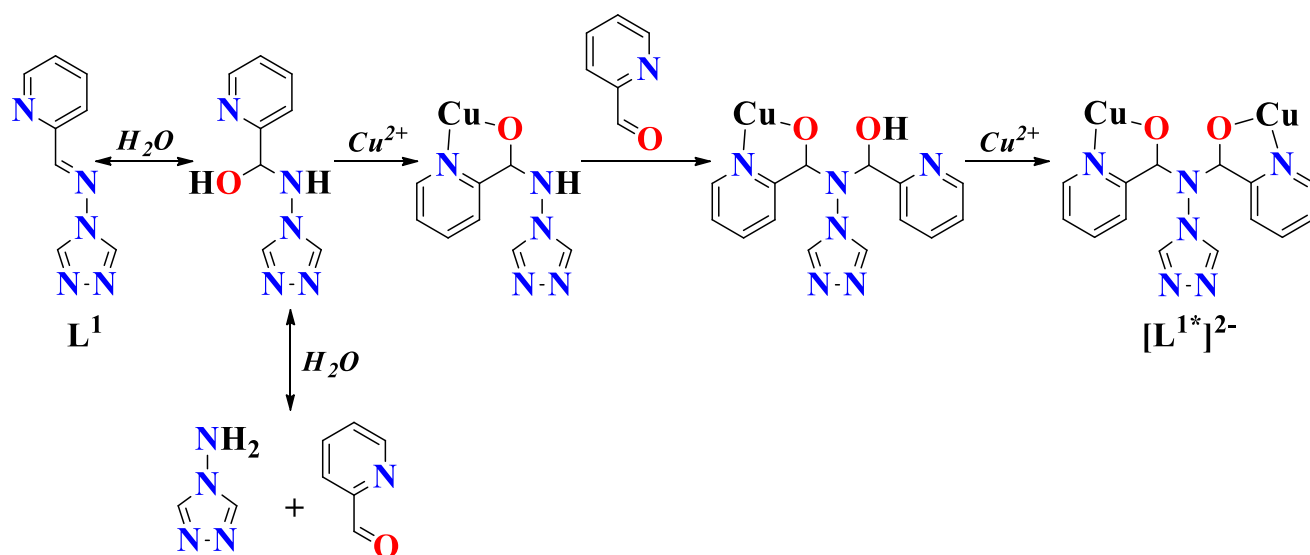
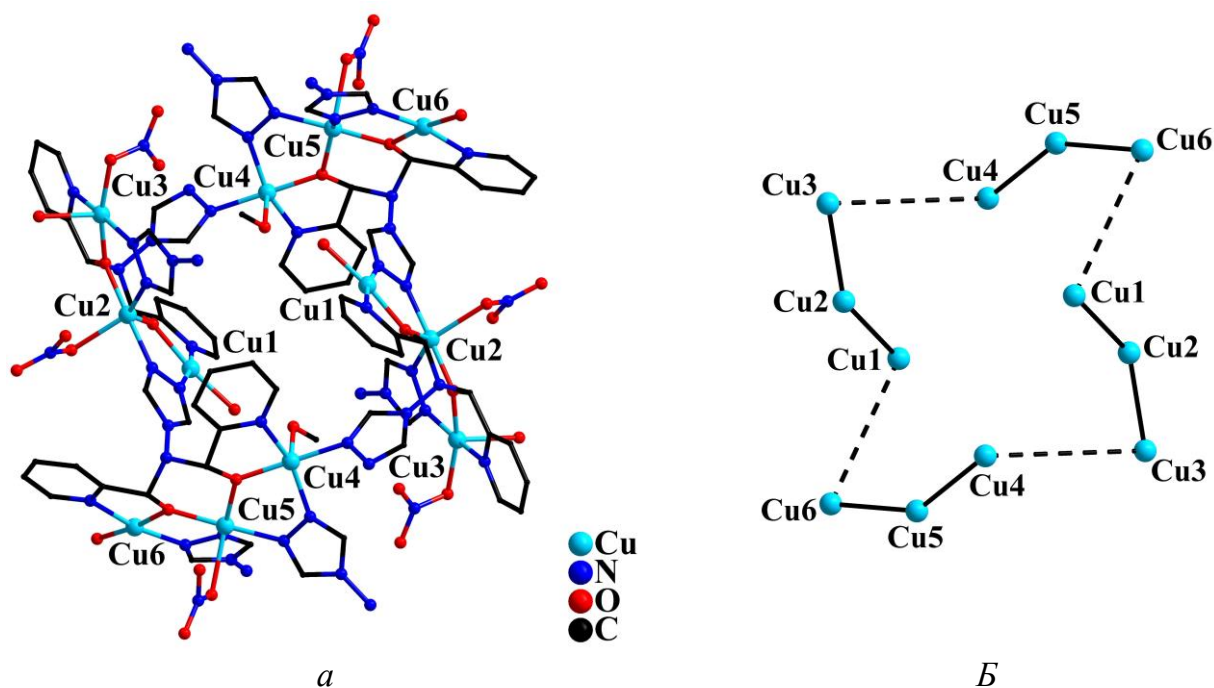


Схема 3.3 – Предполагаемый механизм формирования дианионов  $[L^{1*}]^{2-}$ .

Молекула комплекса **1.2** содержит двенадцать попарно эквивалентных атомов Cu, связанных четырьмя дианионами  $[L^{1*}]^{2-}$  и шестью молекулами атр 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 атр 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

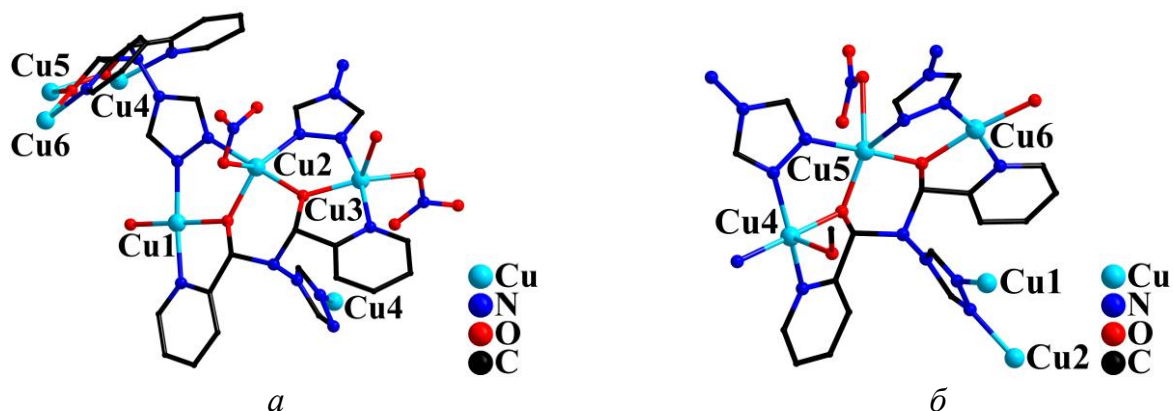
координационное окружение атома Cu2 (CuN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Атом Cu<sub>3</sub>, помимо образования хелатного цикла с [L<sup>1\*</sup>]<sup>2-</sup>, координирует один атом O нитрат-аниона, находящийся в экваториальной плоскости полиэдра, и один атом O молекулы воды в апикальном положении тетрагональной пирамиды (CuN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).



**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 {Cu<sub>3</sub>}, пунктирные линии связывают атомы металла соседних фрагментов {Cu<sub>3</sub>}).

В состав фрагмента {Cu<sub>3</sub>} второго типа входят атомы Cu<sub>4</sub>, Cu<sub>5</sub>, Cu<sub>6</sub>, связанные одним дианионом [L<sup>1\*</sup>]<sup>2-</sup> и двумя мостиковыми молекулами atr (рис. 3.3 б). Расстояния между атомами Cu неодинаковы и равны 3.400 Å (Cu<sub>4</sub>...Cu<sub>5</sub>) и 3.389 Å (Cu<sub>5</sub>...Cu<sub>6</sub>). При координации атомов Cu дианионом [L<sup>1\*</sup>]<sup>2-</sup>, аналогично фрагменту первого типа, происходит образование одного шестичленного и двух пятичленных хелатных циклов. Связывание фрагментов {Cu<sub>3</sub>} между собой происходит за счёт триазольного кольца дианиона [L<sup>1\*</sup>]<sup>2-</sup>. Атомы Cu<sub>4</sub> и Cu<sub>5</sub> (CuN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) находятся в тригонально-бипирамидальном и тетрагонально-пирамидальном координационном окружении соответственно, завершающемся за счет атомов O молекулы метанола (Cu<sub>4</sub>) и нитрат-аниона (Cu<sub>5</sub>). Атом Cu<sub>6</sub> находится в плоско-квадратном окружении (CuN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 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 фрагментов **1.2**, образованных атомами Cu1, Cu2, Cu3 (*a*) и Cu4, Cu5, Cu6 (*б*) (атомы Н не показаны).

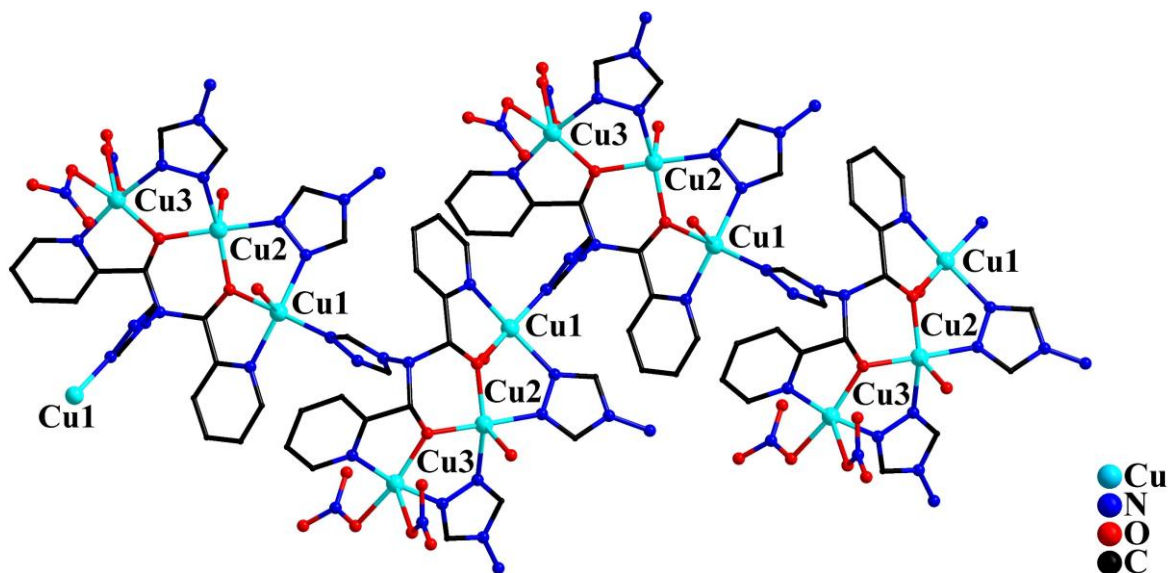
Соединение **2.2**, полученное при использовании EtOH в качестве диффундирующего растворителя, имеет 1D-полимерную структуру и состоит из одинаковых трехъядерных фрагментов  $\{Cu_3(L^{1*})(atr)_2(NO_3)_2(H_2O)_2\}$ , связанных между собой триазольными кольцами дианионов  $[L^{1*}]^{2-}$  (рис. 4.3).

В каждом фрагменте  $\{Cu_3\}$  три кристаллографически независимых атома меди, Cu1, Cu2 и Cu3, связаны между собой двумя мостиковыми молекулами атр и двумя  $\mu$ -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 ( $\text{CuN}_2\text{O}_3$ ).

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.



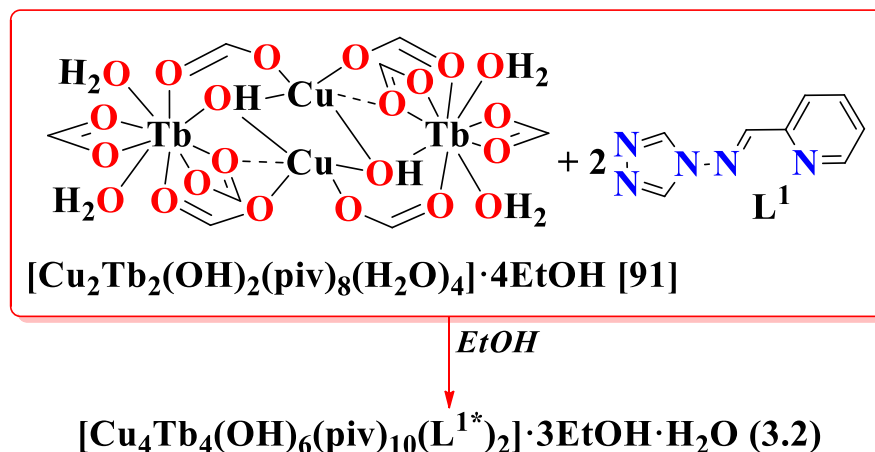
**Рисунок 4.3** – Фрагмент полимерной цепи соединения **2.2** (атомы H, внешнесферные нитрат-анионы и сольватные молекулы не показаны).

**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 ( $\text{NO}_3$ )	2.015(4)–2.302(5)	1.991(6)–2.289(6)
Cu–O ( $\text{H}_2\text{O}$ )	1.942(4)–2.265(4)	2.208(7)–2.197(6)
Cu–O (MeOH)	2.207(5)	–

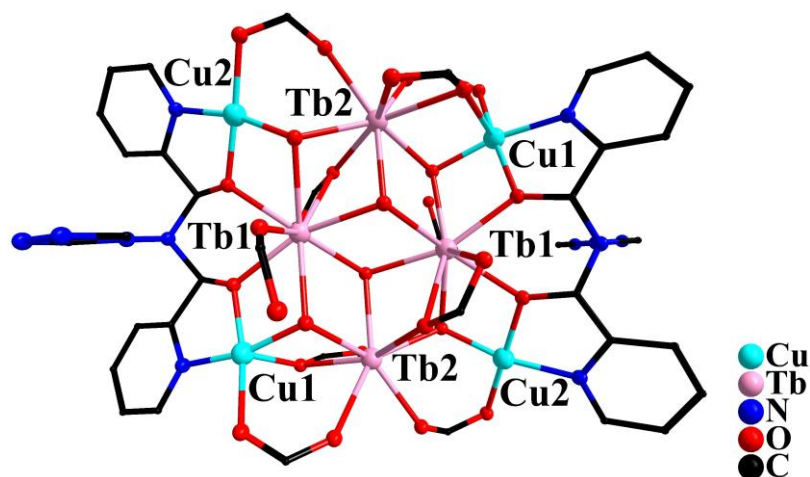
Аналогичную трансформацию, как и при взаимодействии с нитратом меди(II) (схема 3.3),  $L^1$  претерпевает в ходе реакции, проводимой с гетерометаллическим медьсодержащим триметилацетатным комплексом  $[\text{Tb}_2\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{piv})_8(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{EtOH}$  в

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).

В структуре **3.2** четыре атома Tb и четыре атома Cu связаны между собой шестью  $\mu_3$ -мостиковыми OH-группами. Атомы Tb двух типов (Tb1 и Tb2) находятся в центре молекулы, формируя дефектную дикубановую структуру металлоостова, а атомы Cu, также попарно неэквивалентные (Cu1, Cu2), – на периферии. Атомы Cu2 и Tb2 дополнительно связаны одним  $\mu$ -мостиковым триметилацетат-анионом, а атомы Cu1 и Tb2 – одним  $\mu$ -мостиковым и одним хелатно-мостиковым триметилацетат-анионом, образующим четырехчленный 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. Атом Tb1, помимо четырех атомов O  $\mu_3$ -мостиковых OH-групп, координирует два атома O одного дианиона  $[\text{L}^{1*}]^{2-}$ , образующего шестичленный хелатный цикл, и достраивает свое координационное окружение тремя атомами O одного хелатно-мостикового и одного монодентатно связанного триметилацетат-аниона. Атом Tb2 координирует три атома O  $\mu_3$ -мостиковых OH-групп, два мостиковых и два хелатно-мостиковых триметилацетат-аниона. Координационный полиэдр Tb1 имеет геометрию трехшапочной тригональной призмы ( $\text{TbO}_9$ ), а Tb2 – додекаэдра с треугольными гранями ( $\text{TbO}_8$ ).



**Рисунок 4.3** – Молекулярная структура комплекса **3.2** (атомы Н, *tert*-бутильные группы и сольватные молекулы не показаны).

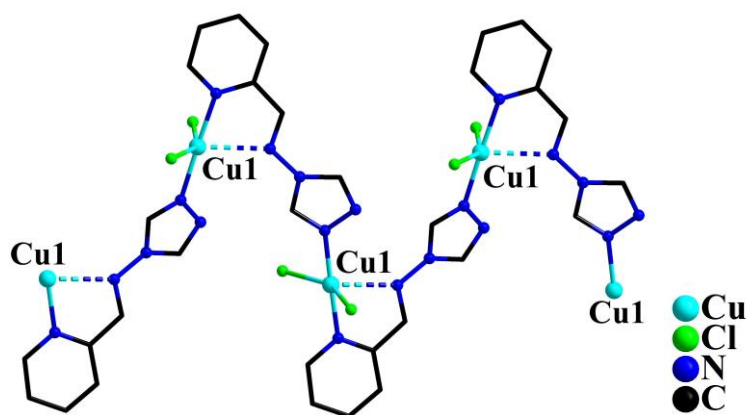
Каждый из двух дианионов  $[L^{1*}]^{2-}$  связывает по два атома Cu за счет атомов O и атомов N пиридиновых фрагментов, образуя с атомами Cu1 и Cu2 пятичленные хелатные циклы. Атом Cu1 достраивает свое координационное окружение до тетрагонально-пирамидального ( $CuNO_4$ ) за счет атомов O одной OH-группы, одного мостикового и одного хелатно-мостикового триметилацетат-аниона. Атом Cu2 находится в плоскоквадратном окружении ( $CuNO_3$ ) и, помимо координации атомов O и N лиганда  $[L^{1*}]^{2-}$ , связывает атомы O  $\mu_3$ -мостиковой OH-группы и атом O одного  $\mu$ -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 соединения  $\{[Cu(atr)_2Cl]Cl \cdot H_2O\}_n$ . Таким образом, в результате исследования комплексообразования  $L^1$  с различными исходными медьсодержащими соединениями была показана склонность молекулы данного азометина к гидролизу и трансформации в водных или водно-спиртовых 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 (ОН)	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 (ОН)	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).

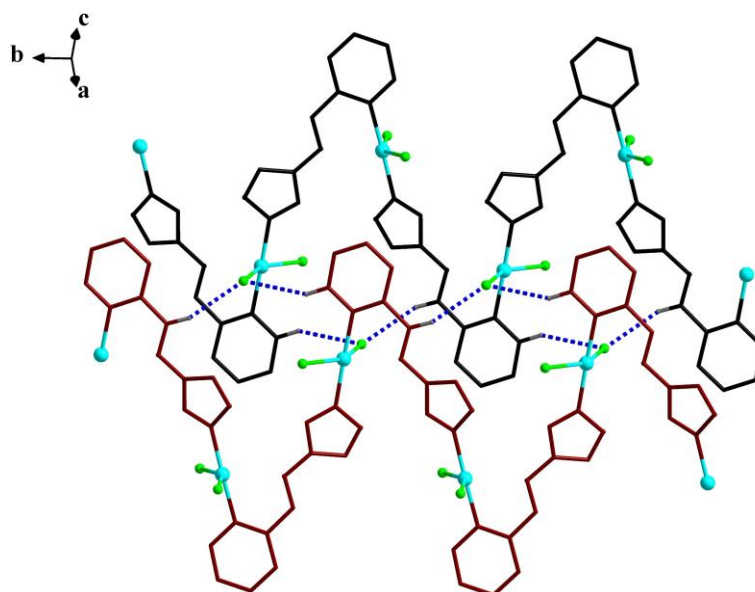


**Рисунок 5.3** – Фрагмент полимерной цепи соединения **4.2** (атомы Н не показаны).

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 ( $\text{CuN}_3\text{Cl}_2$ ). Кристаллическая структура **4.2** дополнительно стабилизирована за счет межмолекулярных водородных связей C–H $\cdots$ Cl (2.61 и 2.65 Å), объединяющих полимерные цепочки в супрамолекулярный слой (рис. 6.3).



**Рисунок 6.3** – Фрагмент кристаллической упаковки **4.2** (атомы Н показаны частично).

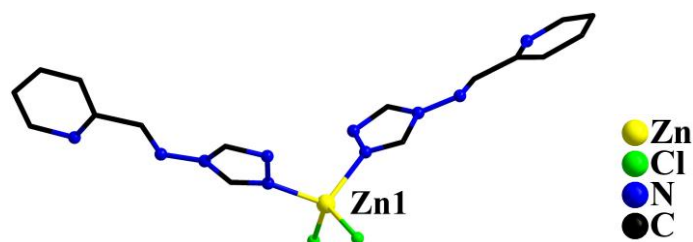
Пунктирными линиями показаны межмолекулярные водородные связи C–H $\cdots$ Cl.

Взаимодействие солей меди(II), содержащих остатки органических кислот, таких как уксусная или триметилуксусная, с  $L^1$  в MeCN приводило к формированию непригодных для PCA кристаллов, поэтому состав и строение продуктов этих реакций установить не удалось.

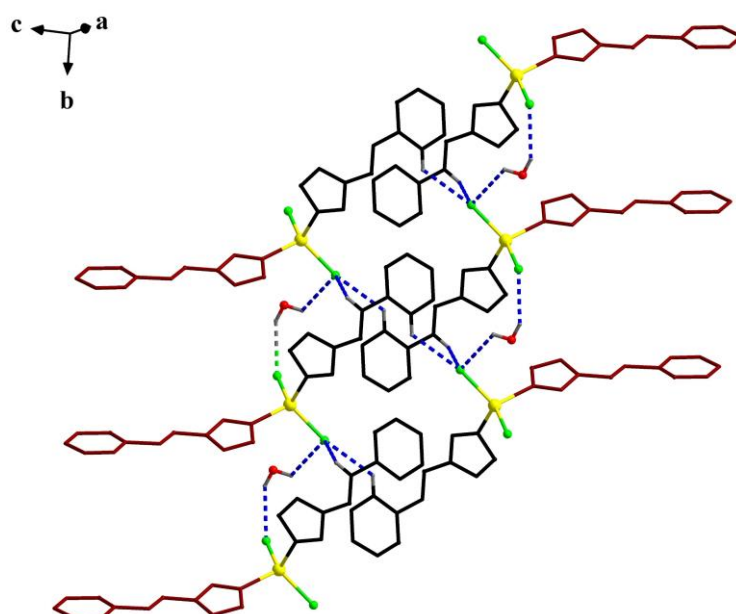
Замена исходного хлорида меди(II) на хлорид цинка(II) в реакции с  $L^1$  в водном растворе привела к выделению кристаллов мооядерного комплекса  $[\text{Zn}(L^1)_2\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**5.2**). Присутствие в структуре **5.2** молекул  $L^1$  подтверждает, что трансформацию азометина в водной среде катализируют именно аквакатионы  $\text{Cu}^{2+}$ . В отличие от **4.2**, в структуре **5.2** две молекулы  $L^1$  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 ( $\text{ZnN}_2\text{Cl}_2$ ), 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 $\cdots$ O (2.32, 2.58 Å), O–H $\cdots$ Cl (2.34, 2.46 Å), в образовании которых принимают участие сольватные молекулы воды, а также связей C–H $\cdots$ Cl (2.77, 2.79 Å), C–

$\text{H}\cdots\text{N}$  (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.



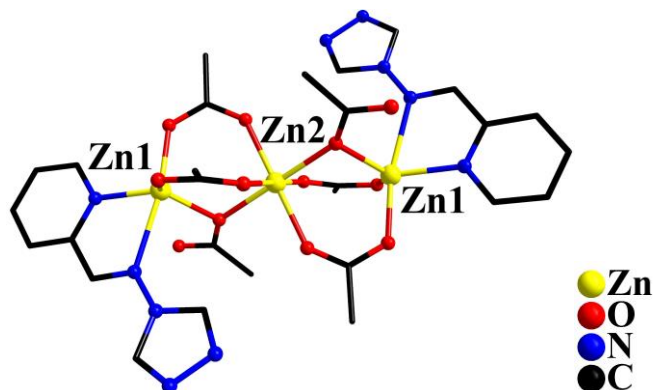
**Рисунок 7.3** – Молекулярная структура комплекса **5.2** (сольватные молекулы воды и атомы Н не показаны).



**Рисунок 8.3** – Фрагмент кристаллической упаковки **5.2** (атомы Н показаны частично). Пунктирными линиями показаны избранные водородные связи  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ .

Замена исходной соли цинка на  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и проведение реакции в смеси растворителей ( $\text{MeOH} : \text{MeCN} = 1 : 1$ ) позволила выделить кристаллы трёхъядерного комплекса  $[\text{Zn}_3(\text{OAc})_6(L^1)_2]$  (**6.2**), который образуется независимо от соотношения исходных реагентов. В структуре **6.2** два терминальных атома  $\text{Zn1}$  связаны с центральным атомом  $\text{Zn2}$  шестью  $\mu$ -мостиковыми ацетат-анионами ( $\text{Zn}-\text{O}$  1.9652(17)–2.1035(16) Å). Терминальные атомы  $\text{Zn1}$  координируют по одной молекуле лиганда  $L^1$ , образующей пятичленный хелатный цикл за счет связывания пиридиньного и иминового атомов  $\text{N}$  ( $\text{Zn}-\text{N}$  2.055(2), 2.416(19) Å) (рис. 9.3). Расстояния  $\text{Zn1}\cdots\text{Zn2}$  и  $\text{Zn2}\cdots\text{Zn1}$  одинаковы и

равны 3.257 Å. Координационные полиэдры Zn1 имеют геометрию искаженной тригональной бипирамиды (ZnN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Центральный атом Zn2 находится в октаэдрическом координационном окружении (ZnO<sub>6</sub>).

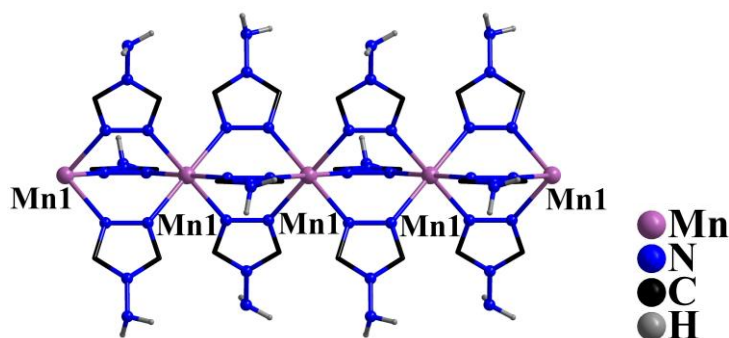


**Рисунок 9.3** – Молекулярная структура комплекса **6.2** (атомы Н не показаны).

Реакция нитрата марганца(II) с L<sup>1</sup> в соотношении 1 : 1, 1 : 2 или 1 : 3 в EtOH на воздухе, также, как и в случае солей меди(II), привела к гидролизу L<sup>1</sup> с образованием исходного atr, создающего слабоосновную среду, которая способствует медленному окислению Mn<sup>2+</sup> до Mn<sup>3+</sup> кислородом воздуха. Из реакционного раствора были получены кристаллы линейного ионного 1D-полимера {[Mn<sup>III</sup>(atr)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> (**7.2**), в структуре которого соседние атомы Mn связаны между собой тремя μ-мостиковыми молекулами atr за счет координации триазольных атомов N (Mn–N 2.224(8) Å) (рис. 10.3). Атомы Mn находятся в октаэдрическом окружении шести атомов N (MnN<sub>6</sub>), а расстояния между ними равны 4.063 Å. Заряд полимерной цепи [Mn<sup>III</sup>(atr)<sub>3</sub>]<sub>n</sub><sup>3n+</sup> компенсирован внешнесферными нитрат-анионами, по три на каждый элементарный фрагмент.

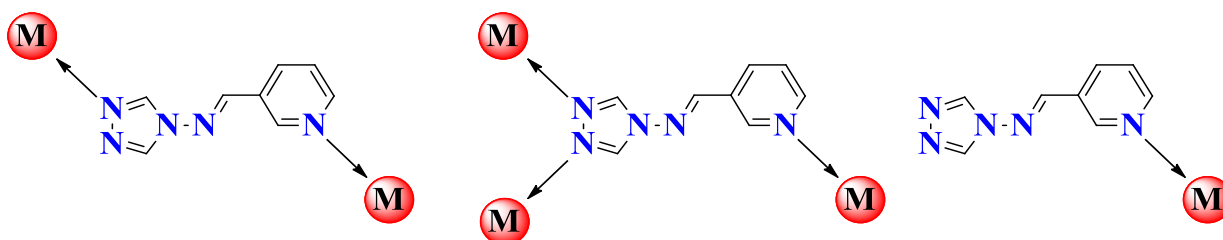
Замена исходной соли на хлорид или ацетат марганца(II) в EtOH приводила к формированию мелкокристаллического осадка.

При взаимодействии нитрата или хлорида кобальта(II) с L<sup>1</sup> в MeCN, EtOH или MeOH из раствора выделялся поликристаллический оранжевый продукт, хорошо растворимый в H<sub>2</sub>O и ДМСО. Однако диффузия различных полярных растворителей в реакционные растворы в H<sub>2</sub>O или ДМСО не привела к выделению кристаллического продукта.



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

В отличие от  $L^1$ , пиридинный атом N в молекуле  $L^2$  находится в *мета*-положении, вследствие чего образование хелатного цикла при участии иминового атома N невозможно (рис. 11.3). Как показал обзор литературы, одновременная координация пиридинного и триазольных атомов азота  $L^2$  приводит к формированию координационных полимеров **7.1-10.1**.



**Рисунок 11.3** – Возможные способы координации молекулы  $L^2$  по данным литературного обзора.

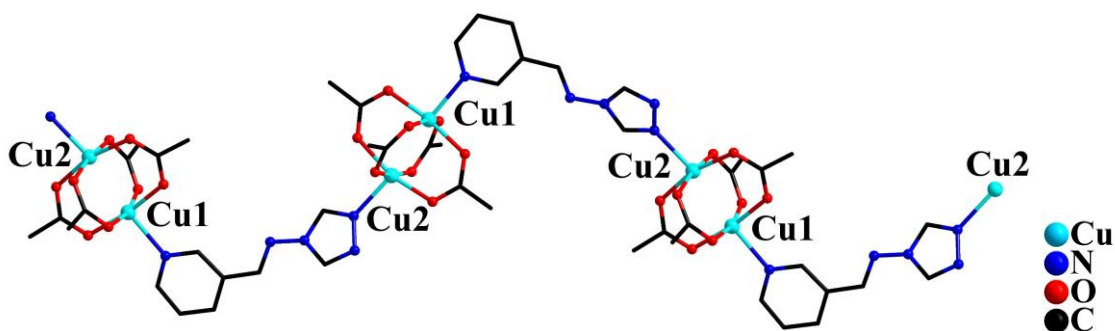
В ходе работы было установлено, что реакции  $L^2$  с неорганическими солями выбранных *3d*-металлов, нитратами или хлоридами приводят к образованию осадков, состав которых не удалось определить.

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  $\mu$ -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 вершине. Основные длины связей и межатомные расстояния в структурах **8.2** и **9.2** даны в таблице 3.3.

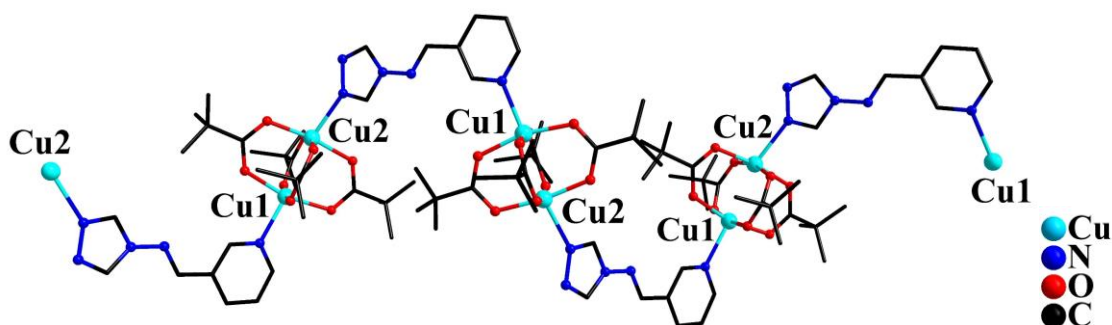
Как показал обзор литературы, соединения подобного типа часто формируются в системах с катионами меди(II), карбоксилат-анионами и мостиковыми N-донорными лигандами. Их общей чертой является наличие биядерных тетракарбоксилатных медьсодержащих фрагментов, связанных между собой полидентатным органическим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



**Рисунок 12.3** – Фрагмент полимерной цепи соединения **8.2** (атомы Н 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  $\mu$ -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 ( $\text{CuNO}_4$ ,  $\tau = 0.10, 0.09$ ), сформированном четырьмя атомами O карбоксильных групп триметилацетат-анионов, лежащих в основании полиэдра, и атомом N в апикальном положении (рис. 13.2). Основные длины связей и межатомные расстояния в структуре **10.2** даны в таблице 3.3.

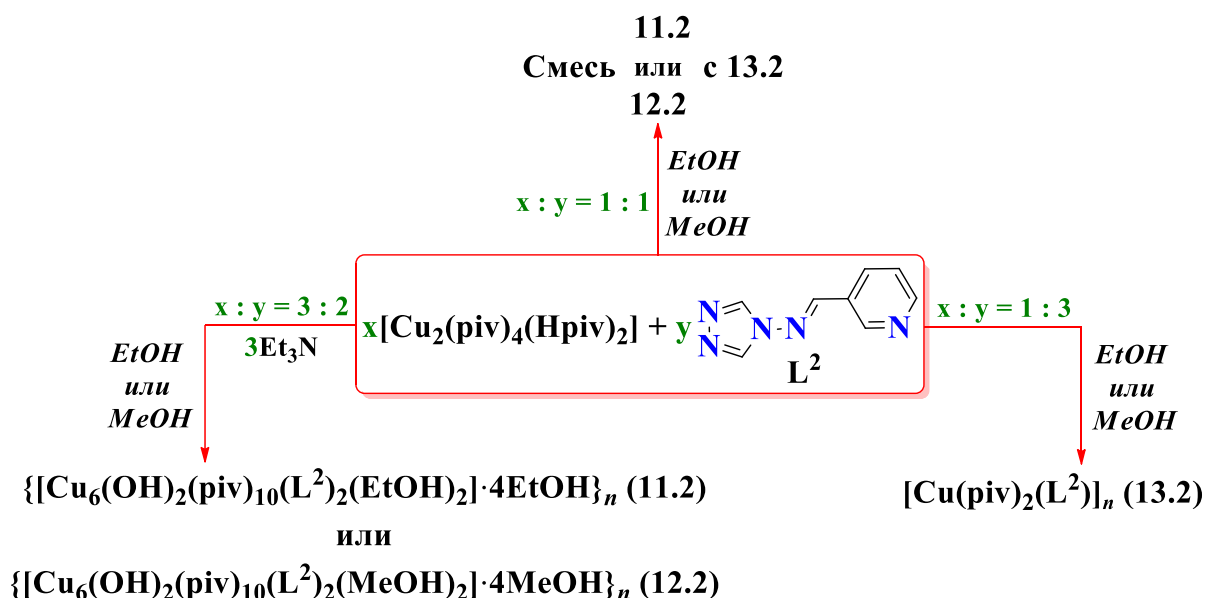


**Рисунок 13.3** – Фрагмент полимерной цепи соединения **10.2** (атомы H и сольватные молекулы не показаны).

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

Связь/расстояние	$d$		
	<b>8.2</b>	<b>9.2</b>	<b>10.2</b>
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)

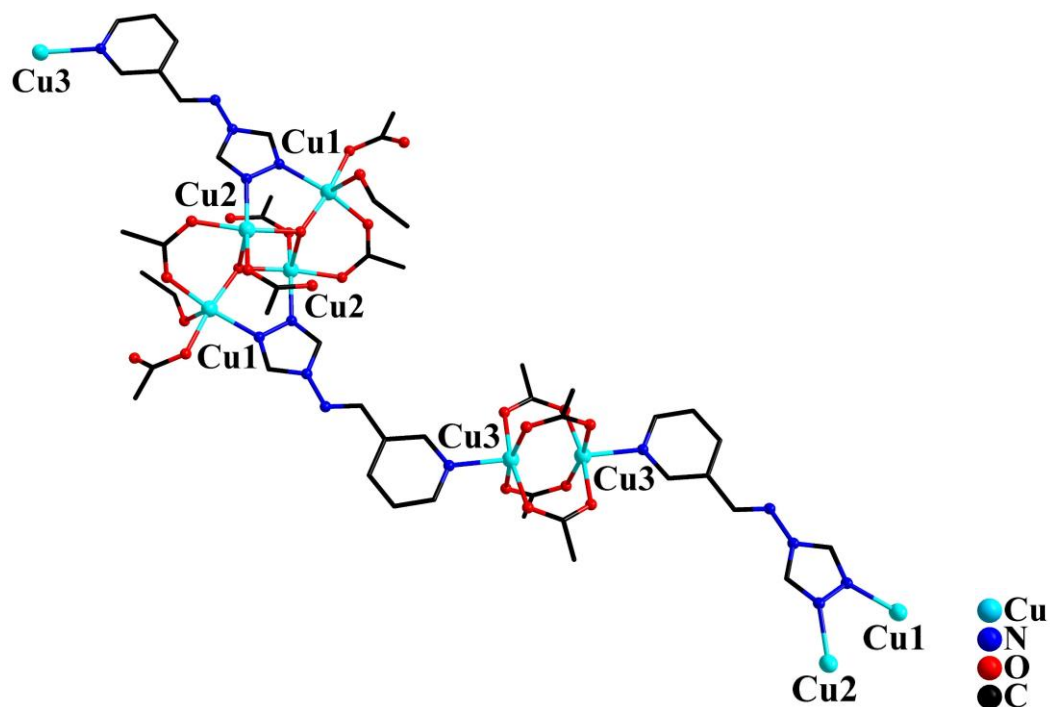
Аналогичная реакция в MeOH или EtOH при соотношении исходных реагентов 1 : 1 приводила к кристаллизации смеси двух соединений:  $\{[\text{Cu}_6(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{L}^2)_2(\text{ROH})_2] \cdot 4\text{ROH}\}_n$  (**11.2**: R = Et, **12.2**: R = Me) и  $[\text{Cu}(\text{piv})_2\text{L}^2]_n$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



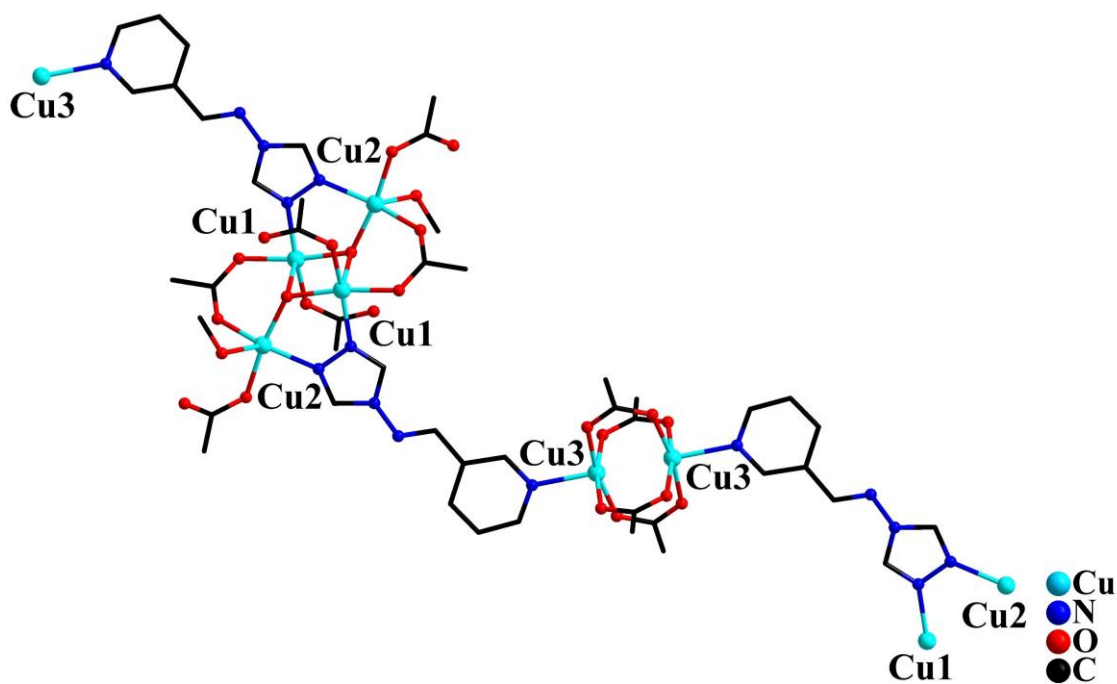
**Схема 5.3** – Особенности формирования координационных полимеров меди(II) с  $L^2$  в спиртах.

Соединения **11.2** и **12.2** имеют схожее строение. В этих структурах два типа полиядерных медьсодержащих фрагментов, чередуясь, связаны в полимерную цепь за счет координации триазольных и пиридилных атомов N мостиковых молекул  $L^2$  (рис. 14.3 и 15.3). Во фрагменте первого типа четыре атома Cu связаны между собой двумя  $\mu_3$ -мостиковыми OH-группами и двумя  $\mu$ -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 апикальном положении координационного полиэдра Cu1 находится атом O молекулы *EtOH* (**11.2**) или *MeOH* (**12.2**), а в случае Cu2 – атом O второй  $\mu_3$ -мостиковой OH-группы. Во фрагменте второго типа два эквивалентных атома меди (Cu3) связаны между собой четырьмя  $\mu$ -мостиковыми триметилацетат-анионами. Оба атома металла находятся в тетрагонально-пирамидальном окружении, образованном четырьмя атомами O карбоксилат-анионов в основании и одним атомом N пиридилного

фрагмента  $L^2$  в вершине полиэдра ( $CuNO_4$ ,  $\tau = 0.002$ ). Основные длины связей и межатомные расстояния в структурах **11.2** и **12.2** даны в таблице 4.3.



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



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