

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

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

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

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

Согласно литературным данным, формирование таких моноядерных фрагментов нехарактерно для карбоксилатных комплексов меди(II). Например, для соединений с

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

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

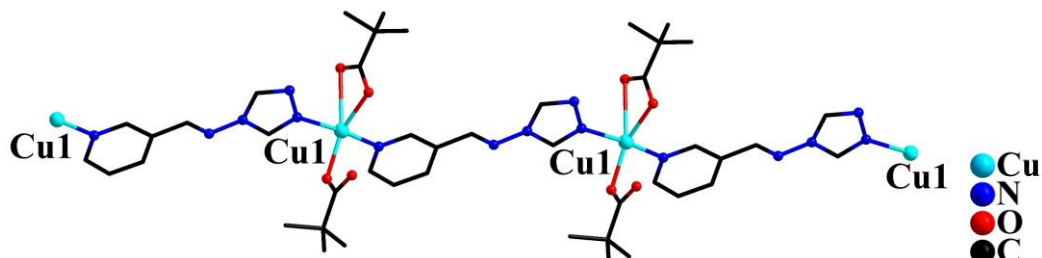


Рисунок 16.3 – Фрагмент полимерной цепи соединения **13.2** (атомы H не показаны).

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

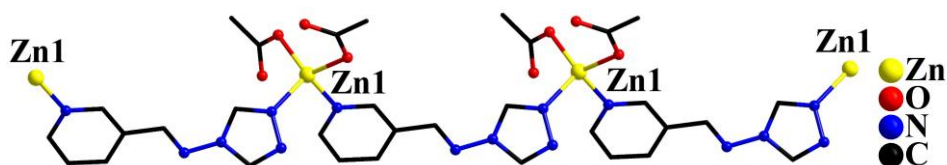


Рисунок 17.3 – Фрагмент полимерной цепи соединения **14.2** (атомы H не показаны).

При взаимодействии триметилацетата цинка(II) с L^2 в спиртах или MeCN формировался кристаллический осадок. Синтез, проведенный в смеси растворителей (MeOH : MeCN = 1 : 1), позволил выделить кристаллы соединения $[\text{Zn}(\text{piv})_2(\text{L}^2)]_n$ (**15.2**). Строение **15.2** схоже с **14.2**: линейная полимерная цепь соединения образована моноядерными фрагментами $\{\text{Zn}(\text{piv})_2\}$, связанными между собой молекулами L^2 , координированными за счет пиридинового и одного из триазольных атомов N (рис. 18.3). Все атомы Zn в структуре **15.2** находятся в тетраэдрическом координационном

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

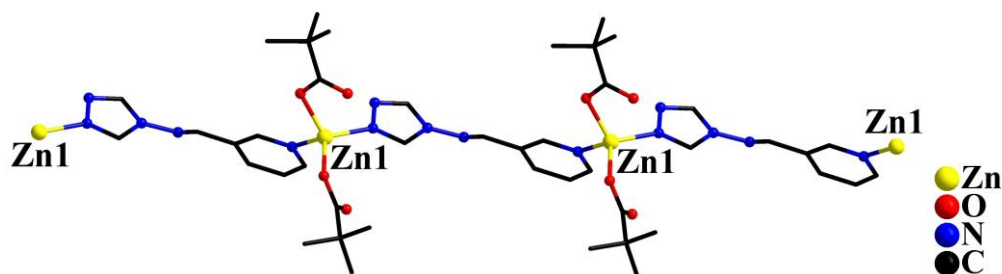


Рисунок 18.3 – Фрагмент полимерной цепи соединения **15.2** (атомы H не показаны).

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

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

3.1.2. Координационные соединения 3d-металлов с пирролилсодержащим азометином

В отличие от L^1 и L^2 , в молекуле HL^{14} при атоме углерода иминной связи находится пиррольный фрагмент, содержащий протонированный атом N. Поэтому формирование комплексов на основе HL^{14} может осуществляться как за счет координации только триазольного фрагмента, так и при дополнительном участии пиррольного атома N в случае его депротонирования и образования анионной формы $[L^{14}]^-$ азометина, при этом возможно формирование хелатного цикла с атомом металла. Обзор литературы показал, что во всех известных координационных соединениях с HL^{14} атом N пиррольного фрагмента остается протонированным и не участвует в координации металлоцентра (рис. 19.3). Однако известны комплексы 3d-металлов ($Mn^{II/III}$, $Co^{II/III}$, Cu^{II} , Zn^{II}) с различными азометинами на основе пиррол-2-карбальдегида, при формировании которых в жестких

условиях происходит депротонирование пиррольного атома N [50, 121, 122].

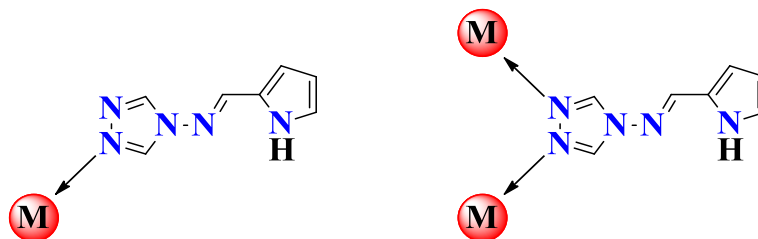


Рисунок 19.3 – Возможные способы координации HL¹⁴ в его молекулярной форме на основе литературных данных.

Взаимодействием хлорида цинка(II) с HL¹⁴ в соотношении 1:1 в смеси растворителей (EtOH : H₂O = 1 : 3) был получен молекулярный комплекс [Zn(HL¹⁴)₂Cl₂] (**16.2**), имеющий схожее строение с комплексом **5.2**. Координационное окружение атома Zn имеет геометрию искаженного тетраэдра (ZnN₂Cl₂), который образован двумя триазольными атомами N двух монодентатных молекул HL¹⁴ (Zn–N 2.007(3), 2.011(3) Å) и двумя атомами хлора (Zn–Cl 2.2256(10), 2.2832(9) Å) (рис. 20.3). В кристаллической упаковке молекулы **16.2** связаны в супрамолекулярные слои за счет водородных связей с участием атомов Н пиррольных фрагментов: N–H···N (2.15 Å), N–H···Cl (2.41 Å) (рис. 21.3).



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

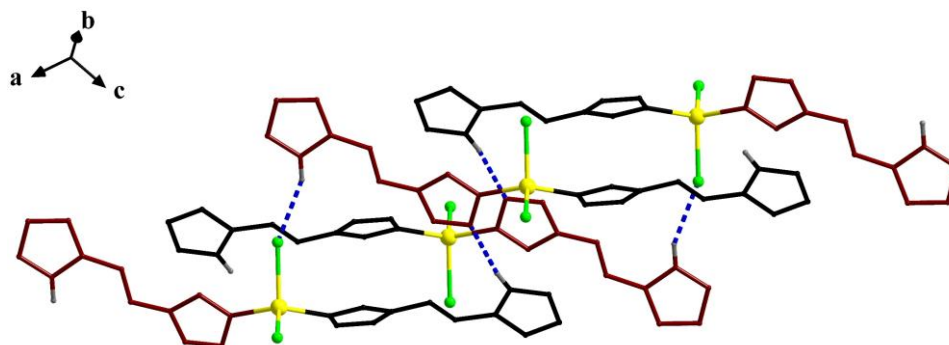


Рисунок 21.3 – Фрагмент кристаллической упаковки **16.2** (атомы Н показаны частично). Пунктирными линиями показаны избранные водородные связи N–H···Cl и

N–H···N.

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

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

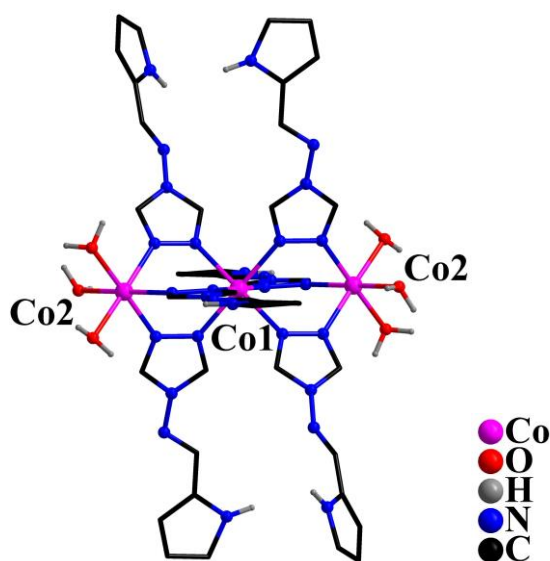


Рисунок 22.3 – Структура катионного трехъядерного комплекса **17.2** (внешнесферные нитрат-анионы, сольватные молекулы воды и атомы H при атомах C не показаны).

Как показал обзор литературы, формирование трехъядерных молекул подобного типа часто происходит в системах с катионами Co²⁺ и производными 1,2,4-триазола [123–126].

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

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

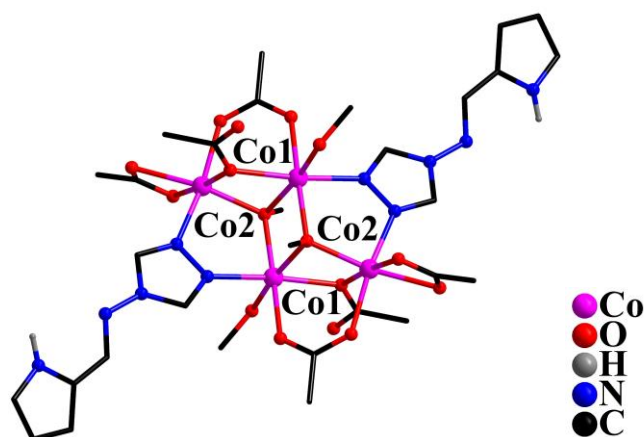


Рисунок 23.3 – Молекулярная структура тетраядерного комплекса **18.2** (сolvатные молекулы MeOH и атомы H при атомах C не показаны).

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

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

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

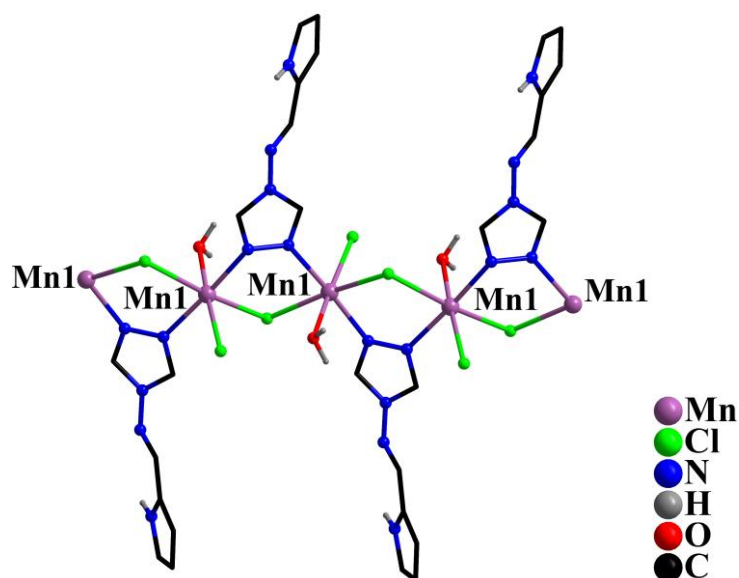


Рисунок 24.3 – Фрагмент полимерной цепи соединения **19.2** (атомы Н при атомах С не показаны).

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

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

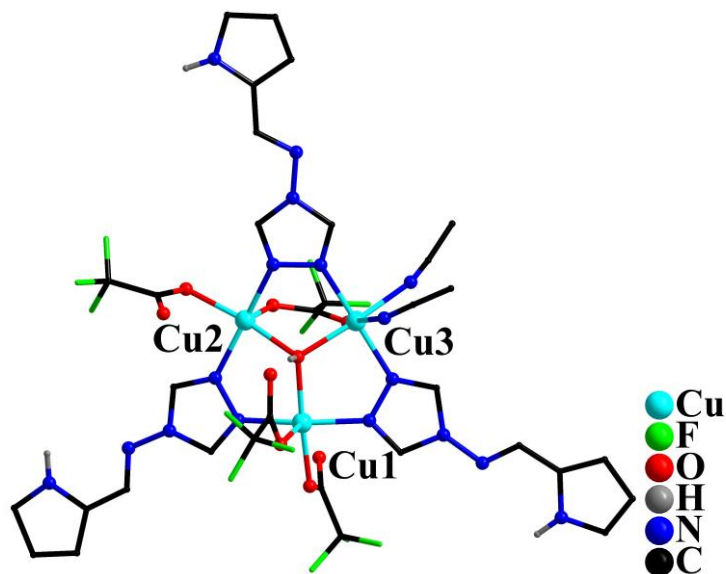


Рисунок 25.3 – Молекулярная структура трехъядерного комплекса **20.2** (внешнесферный трифторацетат-анион, атомы H при атомах C не показаны).

3.1.3. Координационные соединения *3d*-металлов с азометинами, содержащими гидроксифенильный или гидросихинолиновый фрагменты

Молекула HL^5 не содержит дополнительных атомов N в ароматическом фрагменте, однако имеет гидроксильную группу, положение которой, при условии ее депротонирования, способствует образованию хелатного цикла с ионом *3d*-металла. Тем не менее, как показал обзор литературы, в состав известных соединений Co^{II} , Fe^{II} и Zn^{II} лиганд HL^5 входит в молекулярной форме, и его координация осуществляется за счет одного или обоих атомов N триазольного кольца. В соединениях Fe^{III} с анионом $[\text{L}^5]^-$ наблюдается мостиковая координация азометина с участием атома O депротонированной OH-группы (рис. 26.3). Реакции метокси-, хлор- и бромзамещенных производных HL^5 с солями Mn^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} и Cd^{II} приводят к формированию соединений, образованных бисхелатными фрагментами.

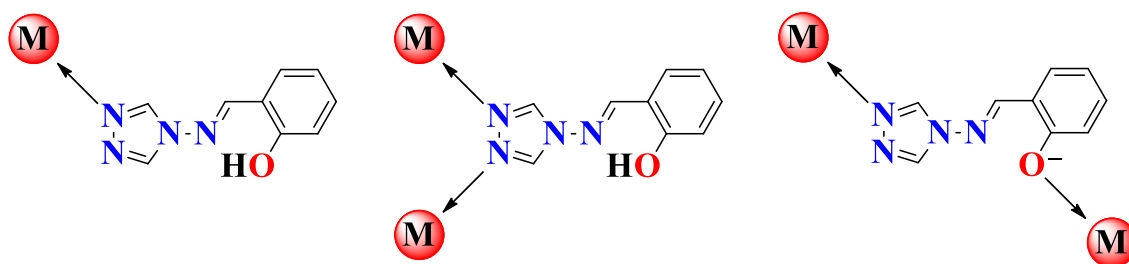


Рисунок 26.3 – Возможные способы координации HL^5 в его молекулярной и анионной форме по данным литературного обзора.

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

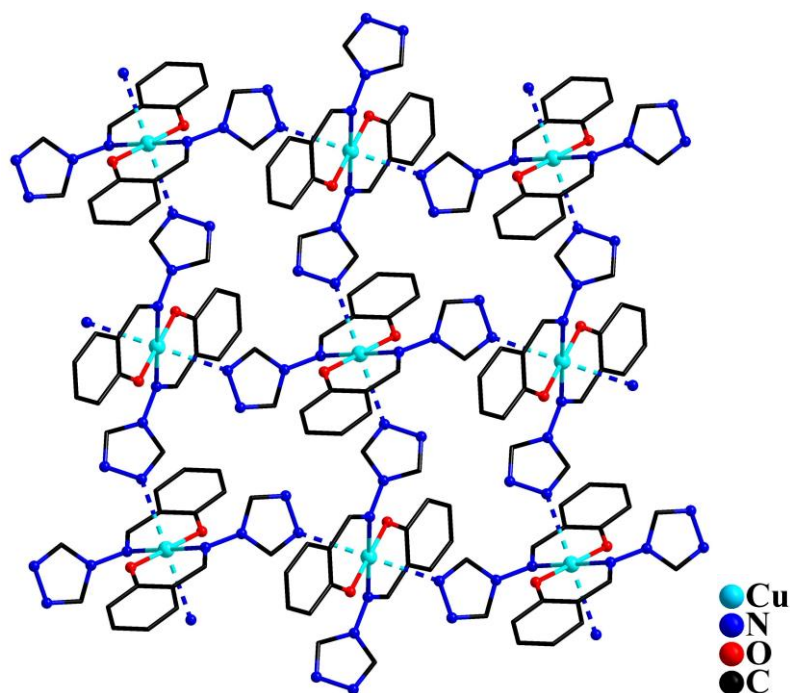


Рисунок 27.3 – Фрагмент кристаллической упаковки **21.2** (атомы H не показаны). Пунктирными линиями показаны контакты $Cu \cdots N$.

Реакция хлорида цинка(II) и HL^5 с добавлением Et_3N в соотношении 1 : 1 : 1 в ДМСО с последующей диффузией паров MeOH в раствор исходных реагентов приводила к формированию ярко-желтых кристаллов координационного 2D-полимера $[\text{Zn}(\text{L}^5)_2]_n$ (**22.2**). Следует отметить, что использование в качестве исходной соли нитрата или ацетата цинка(II) в эквимолярном или стехиометрическом соотношении с лигандом в MeOH также приводило к образованию продукта **22.2**, но с меньшим выходом (схема 6.3). Замена в данной реакции Et_3N на HCl и растворителя на MeOH позволила выделить бесцветные кристаллы мооядерного комплекса $[\text{Zn}(\text{HL}^5)_2\text{Cl}_2]$ (**23.2**), в состав которого вошли нейтральные молекулы HL^5 .

Обнаружено, что добавление HCl к желтой суспензии комплекса **22.2** в MeOH ведет к образованию бесцветного прозрачного раствора, из которого выделяются бесцветные кристаллы **23.2**. Депротонирование входящих в состав **23.2** молекул HL^5 происходит при добавлении Et_3N к бесцветному раствору комплекса в MeOH **23.2**, в результате чего выделяется чистый продукт **22.2** желтого цвета (схема 6.3). В реакции хлорида меди(II) с HL^5 с участием протонирующего агента или при добавлении HCl к коричневой суспензии **21.2** в MeOH происходило образование кристаллического осадка салатного цвета, но выделить продукт в виде монокристаллов, пригодных для РСА, нам пока не удалось.

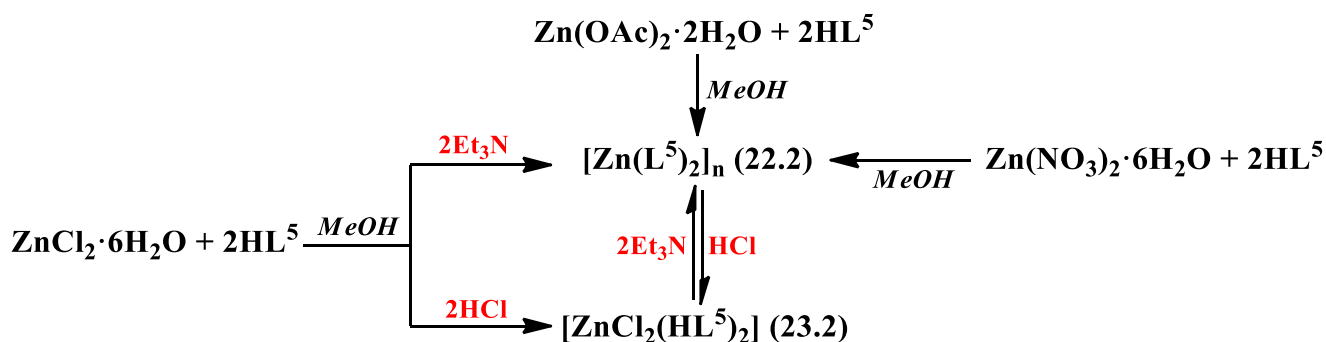


Схема 6.3 – Синтез комплексов цинка(II) с HL^5 .

В структуре **22.2** атом Zn координирует два хелатирующие аниона $[\text{L}^5]^-$ за счет двух иминовых атомов N и двух атомов O депротонированных OH -групп. Координационное окружение атома Zn дополняется до октаэдрического за счет двух атомов N триазольных колец двух соседних фрагментов $\{\text{Zn}(\text{L}^5)_2\}$. Таким образом каждый атом Zn связан с четырьмя соседними атомами металла хелатно-мостиковыми анионами $[\text{L}^5]^-$, в результате чего формируется 2D-полимерная структура (рис. 28.3).

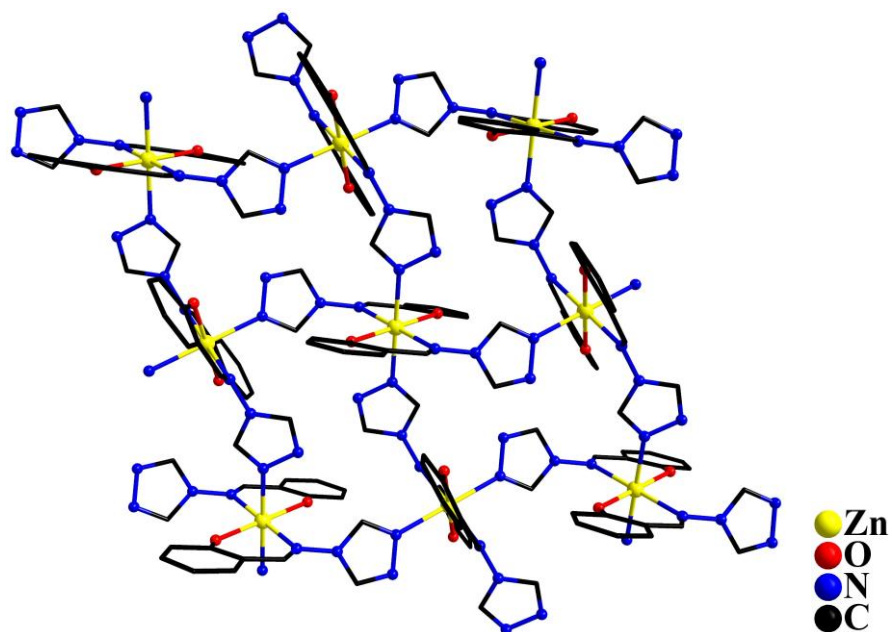


Рисунок 28.3 – Фрагмент полимерного слоя соединения **22.2** (атомы Н не показаны).

В соединении **23.2** атом Zn находится в искаженном тетраэдрическом окружении и координирует две молекулы HL⁵ за счет атомов N триазольных фрагментов и два хлорид-аниона (рис. 29.3). Атомы водорода OH-групп образуют внутримолекулярные водородные связи O–H···N (2.64, 2.66 Å) с иминовыми атомами N лиганда HL⁵. Известны комплексы цинка(II) с хлорид-анионами и производными 1,2,4-триазола, имеющие схожее с **23.2** строение [128–131].

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

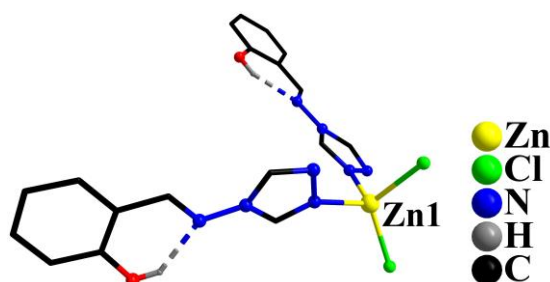


Рисунок 29.3 – Молекулярная структура комплекса **23.2** (атомы Н при атомах С не показаны, пунктирными линиями показаны водородные связи).

Такого рода обратимый переход из нейтральной в анионную форму был показан в работе [127] для комплексов цинка(II) с салицилальдимином при добавлении NaOH (Et₃N) и HCl. Однако в отличие от HL⁵, содержащего фрагмент 1,2,4-триазола, в

используемом авторами N-(2-гидроксифенил)метиленаминпропане нет дополнительных донорных центров, поэтому в хлорсодержащем комплексе атом Zn координирует две монодентатные молекулы лиганда за счет атомов O депротонированной OH-группы, при этом протон локализован на иминовом атоме N.

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

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

* короткий контакт

Азаметин HL²⁹ ранее не был описан в литературе, но можно предположить, что способы его координации будут схожи с HL⁵. Однако для HL²⁹, благодаря наличию хинолинового атома N и OH-группы, потенциально возможно образование двух пятичленных хелатных циклов, как в известных соединениях с другими азометинами, содержащими гидросихинолиновый фрагмент (рис. 30.3) [132–135].

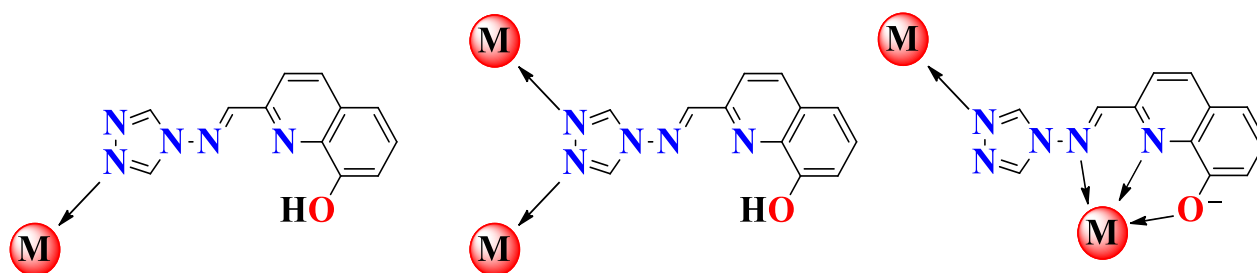


Рисунок 30.3 – Возможные способы координации HL²⁹ в его молекулярной и анионной форме.

Найдено, что взаимодействие хлорида цинка(II) с HL²⁹ и Et₃N в соотношении 1 : 1 : 1 приводит к образованию ярко-красных кристаллов комплекса [Zn(L²⁹)₂(H₂O)₂] (**24.2**). В структуре **24.2** атом Zn координирует атомы O и N двух анионов [L²⁹][–], формирующих пятичленные хелатные циклы за счет атомов N хинолиновых фрагментов и атомов O

депротонированных ОН-групп. Иминовые атомы N не принимают участие в координации. Искаженно-октаэдрическое координационное окружение металлоцентра завершается двумя атомами О молекул воды (рис. 31.3).

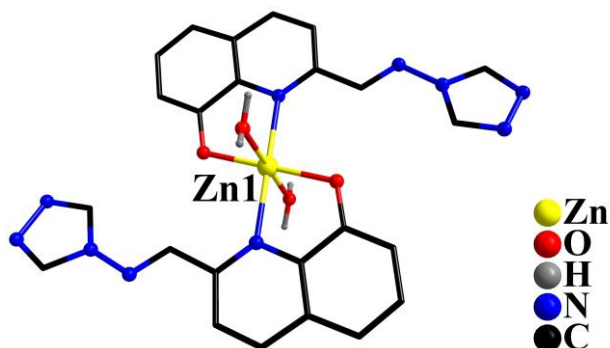


Рисунок 31.3 – Молекулярная структура комплекса **24.2** (атомы Н при атомах С не показаны).

Подобно **22.2** и **23.2**, при формировании **24.2** наблюдается влияние кислотности среды на состав и строение продукта реакции. Так, при замене Et₃N на HCl в синтезе **24.2** в MeOH формируются бежевые кристаллы комплекса [Zn(HL²⁹)₂Cl₂] (**25.2**), в состав которого входят две нейтральные молекулы лиганда, монодентатно координированные за счет триазольных атомов N, и два хлорид-аниона (рис. 32.3). Атом водорода ОН-группы одной из молекул HL²⁹ образует внутримолекулярную водородную связь О–Н···N (2.18 Å) с иминовым атомом N. В кристалле **25.2** за счет водородных связей О–Н···N (2.01 Å) с участием триазольных атомов N лигандов соседних фрагментов формируется слоистая супрамолекулярная структура (рис. 33.3).

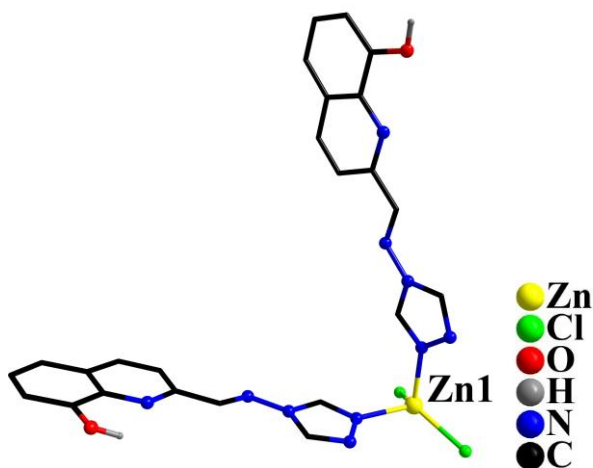


Рисунок 32.3 – Молекулярная структура комплекса **25.2** (атомы Н при атомах С не показаны).

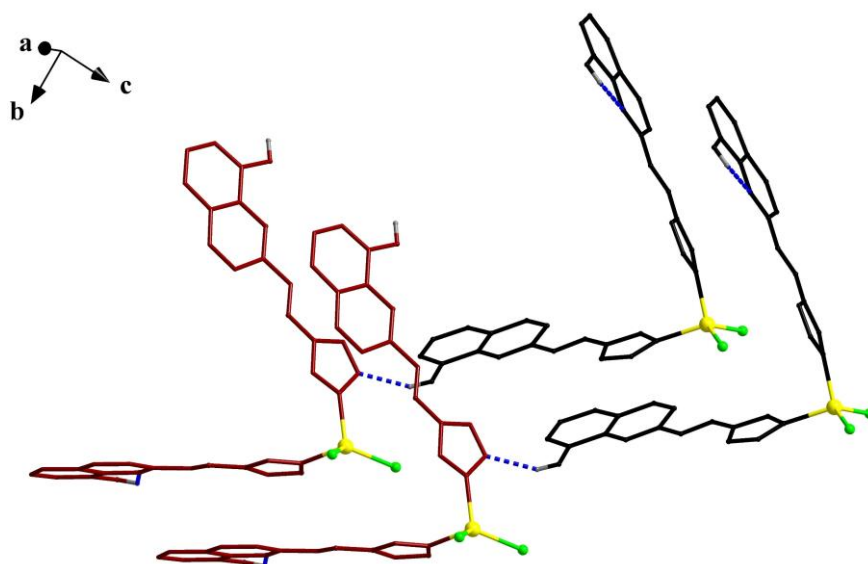


Рисунок 33.3 – Фрагмент кристаллической упаковки **25.2** (атомы Н показаны частично).
Пунктирными линиями показаны избранные водородные связи O–H···N.

Методом медленной диффузии MeCN в раствор взаимодействующих нитрата марганца(II), HL^{29} и Et_3N (1 : 1 : 1) в ДМСО был получен моноядерный комплекс $[Mn^{II}(L^{29})_2(H_2O)_2]$ (**26.2**), строение которого схоже с цинксодержащим соединением **24.2**. В структуре **26.2** атом Mn находится в октаэдрическом окружении, координируя атомы O и N оксихинолиновых фрагментов двух хелатирующих анионов $[L^{29}]^-$, а также атомы O двух моновалентных молекул воды (рис. 34.3).

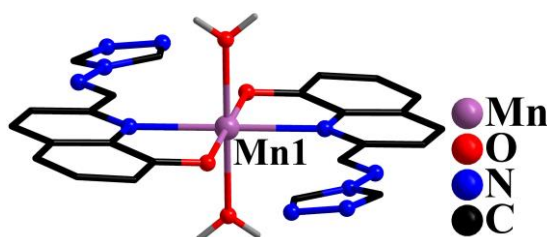


Рисунок 34.3 – Молекулярная структура комплекса **26.2** (атомы Н не показаны).

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

результате чего формируется сетчатая 2D-полимерная структура (рис.35.3).

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

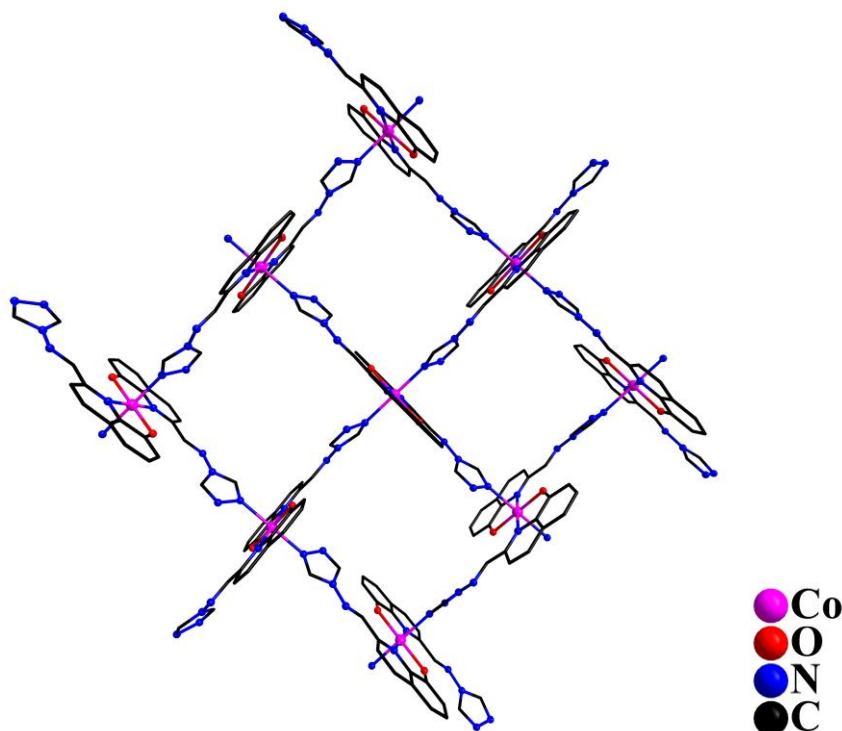


Рисунок 35.3 – Фрагмент 2D-полимерной структуры соединения 27.2 (атомы Н и сольватные молекулы ДМСО не показаны).

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

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

На основании проведенной синтетической работы можно сделать заключение, что среди исследуемых азометинов, 4-(пиридин-2-ил)метиленамино-1,2,4-триазол (L^1) склонен к гидролизу, что подтверждается результатами РСА полученных координационных соединений меди(II) и марганца(II).

В реакциях хлорида цинка(II) со всеми исследуемыми азометинами наблюдается тенденция к образованию моноядерных комплексов цинка(II), поскольку хлорид-анионы, в отличие от нитрат-анионов, конкурируют с триазолсодержащими лигандами, в результате чего формируются соединения с одинаковым тетраэдрическим координационным окружением металлоцентра. При этом, не смотря на схожий состав, кристаллические упаковки данных соединений значительно отличаются, что связано с влиянием ароматического фрагмента при атоме углерода иминной связи.

Использование карбоксилатов 3d-металлов в реакциях с N-донорными азометинами L^1 , L^2 или HL^{14} приводит к формированию полиядерных комплексов или соединений полимерного строения. В случае N,O-донорных азометин, HL^5 и HL^{29} , наличие карбоксилат-анионов в составе исходной соли не влияет на строение формирующихся продуктов. В результате реакций кристаллизуются соединения, образованные устойчивыми бисхелатными фрагментами, которые, в зависимости от природы иона металла, могут объединяться в 2D-полимер.

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

Для исследования магнитных свойств были выбраны полиядерные соединения Cu^{II} (2.2, 10.2, 11.2) и Mn^{II} (19.2), перспективные для изучения спин-спиновых обменных взаимодействий, а также координационный полимер Co^{II} (27.2) как потенциальный обладатель свойств мономолекулярного магнита благодаря наличию магнитной анизотропии иона Co^{2+} . Температурные зависимости χT для данных соединений были изучены в диапазоне температур 2–300 К при напряженности внешнего магнитного поля $H = 5000$ Э.

Для 2.2 экспериментальная величина χT при 300 К ($0.52 \text{ см}^3 \cdot \text{К/моль}$) значительно ниже расчетного чисто-спинового значения ($1.14 \text{ см}^3 \cdot \text{К/моль}$) для трех изолированных ионов Cu^{2+} ($S = 1/2$, $g = 2$) (таблица 8.3), что свидетельствует о наличии в соединении обменных взаимодействий антиферромагнитного типа. В интервале 300–150 К величина χT плавно убывает до $0.40 \text{ см}^3 \cdot \text{К/моль}$, а затем монотонно возрастает до $0.42 \text{ см}^3 \cdot \text{К/моль}$ в интервале 150–16. При дальнейшем понижении температуры наблюдается ее резкое падение вплоть до $0.31 \text{ см}^3 \cdot \text{К/моль}$ при 2 К (рис. 36.3 а). Теоретическая обработка зависимости $\chi T(T)$ была проведена с помощью программы РНІ [136].

Внутри- и межцепочечные взаимодействия были учтены в параметре zJ , поскольку

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

Для **10.2** экспериментальная величина χT при 300 К ($0.39 \text{ см}^3 \cdot \text{К/моль}$) значительно меньше теоретического значения для двух изолированных ионов Cu^{2+} ($0.76 \text{ см}^3 \cdot \text{К/моль}$, $S = 1/2$, $g = 2$). При охлаждении наблюдается линейное уменьшение величины χT , которая при 100 К приближается к 0 ($0.01 \text{ см}^3 \cdot \text{К/моль}$), а при дальнейшем охлаждении зависимость практически совпадает с осью температуры (рис. 36.3 б). Такое поведение объясняется сильными антиферромагнитными взаимодействиями между ионами Cu^{2+} в структуре типа «китайский фонарик». Небольшое отклонение значения χT от 0 в диапазоне 25–2 К связано с наличием парамагнитной примеси ($S = 1/2$) в количестве не более 0.1% по массе. В результате теоретической обработки экспериментальных данных был рассчитан параметр обменного взаимодействия $J = -190.5 \text{ см}^{-1}$ между двумя ионами Cu^{2+} в биядерном фрагменте (таблица 8.3).

Для **11.2** экспериментальное значение χT при 300 К ($1.07 \text{ см}^3 \cdot \text{К/моль}$) меньше теоретического значения для шести изолированных ионов Cu^{2+} ($2.27 \text{ см}^3 \cdot \text{К/моль}$). При понижении температуры до 75 К происходит уменьшение χT до $0.02 \text{ см}^3 \cdot \text{К/моль}$. При дальнейшем охлаждении значение χT остается постоянным до 10 К, после чего уменьшается и достигает $0.01 \text{ см}^3 \cdot \text{К/моль}$ при 2 К (рис. 37.3 а) (таблица 8.3). Такое поведение свидетельствует о наличии сильных антиферромагнитных обменных взаимодействий между ионами Cu^{2+} . Для описания обменных взаимодействий было выделено два независимых фрагмента полимерной цепи, которые не могут взаимодействовать друг с другом ($\text{Cu} \dots \text{Cu} > 10.5 \text{ Å}$). На рис. 37.3 б показаны возможные пути обменных взаимодействий в тетраядерном фрагменте $\{\text{Cu}_4(\text{OH})_2(\text{piv})_6(\text{L}^2)_2(\text{EtOH})_2\}$. Обмен по пути J_4 принимался равным нулю из-за большого расстояния между атомами Cu ($5.932(2) \text{ Å}$). Обменные взаимодействия в биядерном фрагменте $\{\text{Cu}_2(\text{piv})_4\}$ представлены параметром J_5 . В результате теоретической обработки экспериментальных данных в программе Mjöllnir [137] были вычислены параметры обменных взаимодействий: $J_1 = -202 \text{ см}^{-1}$, $J_2 = -23 \text{ см}^{-1}$, $J_3 = 18 \text{ см}^{-1}$, $J_5 = -215 \text{ см}^{-1}$, $g_1 = g_2 = g_3 = g_4$

$= 2.20$, $g_5 = g_6 = 2.18$.

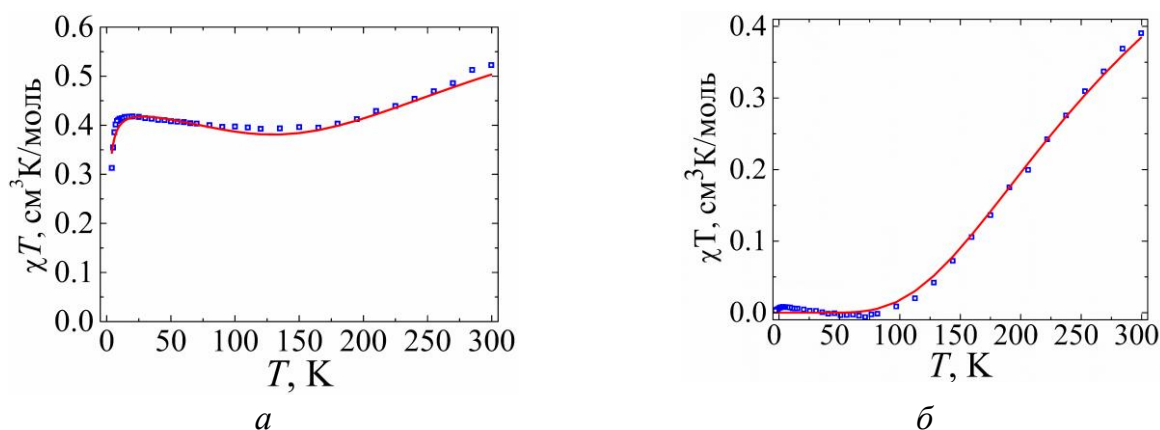


Рисунок 36.3 – Температурные зависимости χT для **2.2** (а) и **10.2** (б) ($N = 5000$ Э).

Красная линия – теоретическая кривая, построенная в программе PHI.

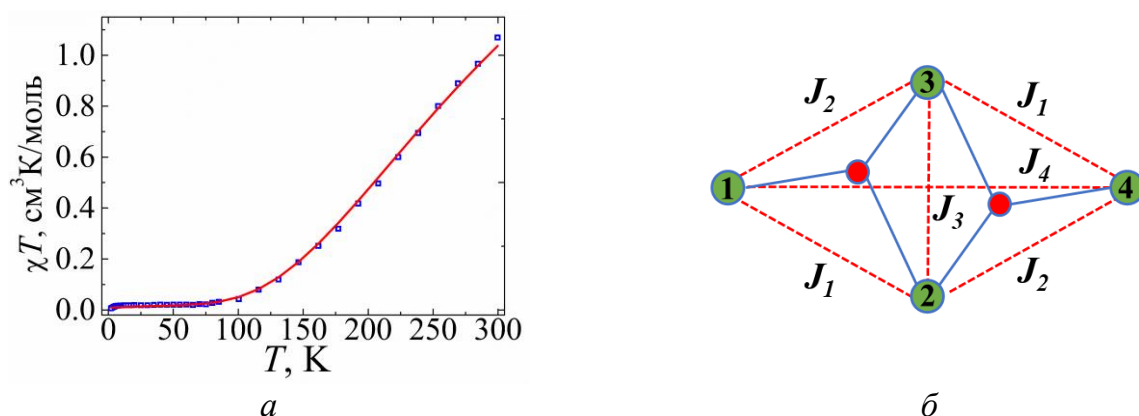


Рисунок 37.3 – Температурная зависимость χT ($N = 5000$ Э, красная линия – теоретическая кривая) и модель обменных взаимодействий в тетраэдрном фрагменте (б) соединения **11.2**.

Самые сильные антиферромагнитные взаимодействия (J_1) соответствуют обменным путям через μ_3 -ОН и μ -trz мостики, поскольку они оба расположены в плоскостях оснований полиэдров Cu1 и Cu2. Большие углы Cu–N–N и Cu1– μ_3 O–Cu2^a могут дополнительно увеличить перекрытие между $d_{x^2-y^2}$ орбиталью иона Cu²⁺ и σ -орбиталями триазольного атома N или ОН-группы, усиливая антиферромагнитные взаимодействия. Напротив, слабое перекрытие между орбиталями центров Cu2 и Cu2^a через два апикальных мостика μ_3 -ОН вместе с меньшим углом Cu2– μ_3 O1–Cu2^a ведет к слабому ферромагнитному обмену (J_3). Антиферромагнитный обмен средней силы (J_2) осуществляется через мостики μ_3 -ОН и μ -COO (рис. 37.3 б). Полученные значения

параметров обмена согласуются с литературными данными для известных соединений, содержащих аналогичный фрагмент $\{\text{Cu}_4(\mu_3\text{-OH})_2\}$ с карбоксилатными $-\text{O}-\text{C}-\text{O}-$ и триазольными $-\text{N}-\text{N}-$ мостиками (таблица 1П) [119, 138, 139].

Для **19.2** экспериментальное значение χT при 300 К ($8.29 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$) в пересчете на биядерный фрагмент полимера ниже теоретического ($8.87 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$) для двух невзаимодействующих ионов Mn^{2+} [140]. Этот факт, а также плавное уменьшение значений χT при понижении температуры вплоть до $0.17 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$ при 2 К (рис. 38.3 а) указывает на наличие антиферромагнитных обменных взаимодействий между ионами Mn^{2+} в полимерной цепи (таблица 8.3). В результате аппроксимации с помощью программы РНІ были получены следующие параметры наилучшего приближения теоретической кривой к экспериментальным данным: $J = -2.69 \text{ см}^{-1}$, $g = 2.02$. Полученное значение J немного выше, чем в известных соединениях марганца(II) с триазольными $-\text{N}-\text{N}-$ мостиками [6, 141]. Можно предположить, что это связано с наличием в **19.2** хлоридных мостиков, создающих дополнительный канал обмена.

Для **27.2** экспериментальное значение χT при 300 К ($2.62 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$) значительно выше расчетного ($1.90 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$) для одного магнитно изолированного иона Co^{2+} , что обусловлено большим орбитальным вкладом в общий магнитный момент (таблица 8.3). При понижении температуры наблюдается плавное уменьшение значений χT до минимального значения $1.21 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$ при 2 К. (рис. 38.3 б).

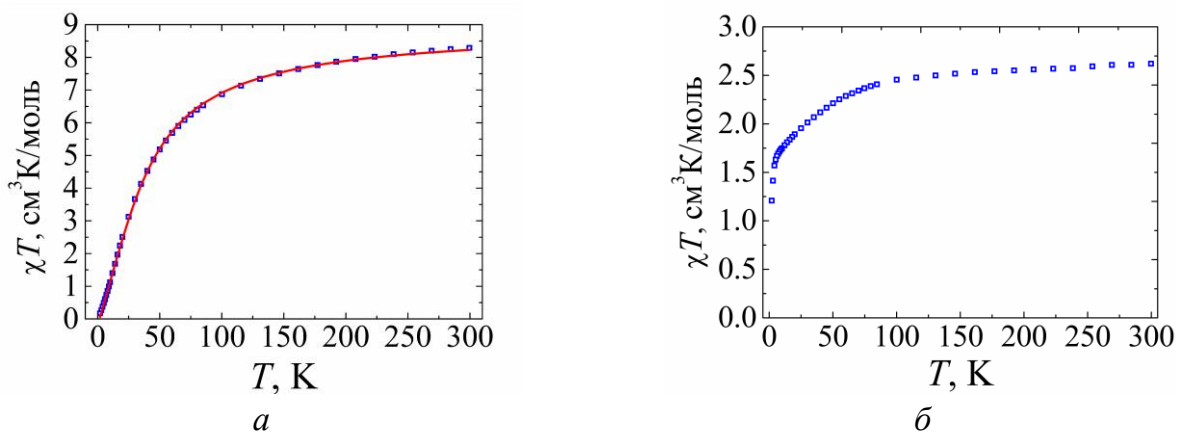


Рисунок 38.3 – Температурные зависимости χT для **19.2** (а) и **27.2** ($H = 5000 \text{ Э}$).

Красная линия – теоретическая кривая, построенная в программе РНІ.

Для того, чтобы определить, обладает ли комплекс **27.2**, содержащий магнитно-анизотропный ион Co^{2+} , свойствами мономолекулярного магнита, были проведены

измерения магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле напряженностью 1-5 Э, изменяющемся с частотой 10-10000 Гц, в постоянных магнитных полях напряженностью от 0 до 5000 Э при различных температурах. Для **27.2** ненулевые значения мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости χ'' были получены при приложении внешнего магнитного поля 1000 Э (рис. 39.3 а). Путем аппроксимации частотных зависимостей χ'' обобщенной моделью Дебая была построена зависимость времени релаксации τ от обратной температуры. Теоретическая обработка высокотемпературной части этой зависимости уравнением Аррениуса, описывающим релаксационный механизм Орбаха, определены предэкспоненциальный множитель $\tau_0 = 1 \cdot 10^{-7}$ с и величина энергетического барьера перемагничивания $\Delta E/k_B = 54$ К (рис. 39.3 б). Наилучшее соответствие теоретической модели и экспериментальных данных во всем температурном диапазоне было достигнуто с использованием суммы прямого и Рамановского релаксационных механизмов с параметрами: $C_{\text{Raman}} = 3.4 \text{ K}^{-n_{\text{Raman}}} \text{ c}^{-1}$, $n_{\text{Raman}} = 4$, $A_{\text{direct}} = 1.31 \cdot 10^{-10} \text{ c}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ Э}^{-n_{\text{direct}}}$, $n_{\text{direct}} = 4$ (рис. 38.3 б).

Полученные значения релаксационных характеристик согласуются с литературными данными для известных мооядерных соединений Co^{II} с лигандами, содержащими гидросихинолиновый фрагмент (Приложение, таблица 2П) [142, 143].

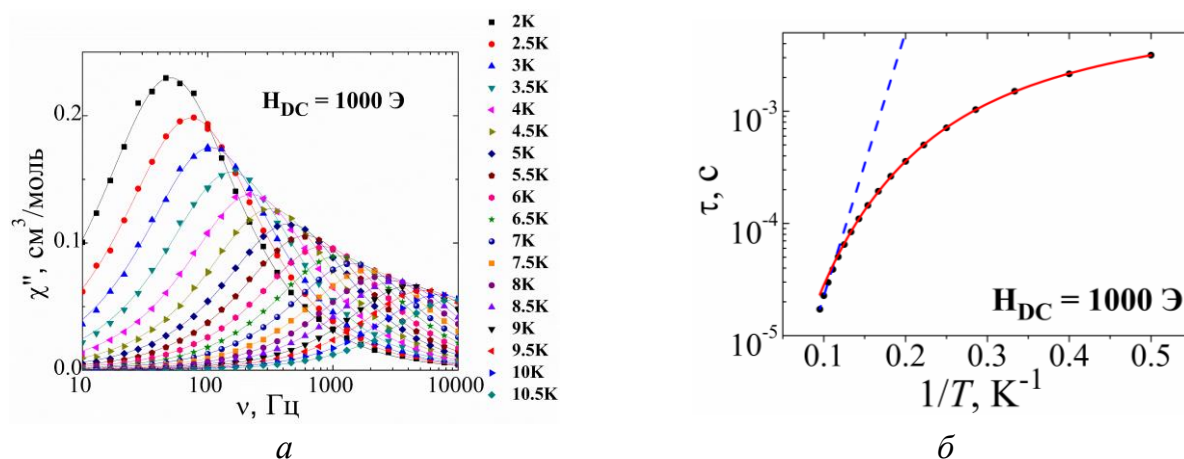


Рисунок 39.3 – Частотные зависимости χ'' при 1000 Э, $T = 2-10.5$ К (а, линии – аппроксимация экспериментальных данных обобщенной моделью Дебая) и зависимость τ (T^{-1}) (б, синяя линия – аппроксимация высокотемпературной части по механизму Орбаха, красная линия – аппроксимация всего диапазона данных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

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

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

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

В связи с развитием резистентности патогенных штаммов микроорганизмов к существующим медицинским препаратам ведется постоянный поиск новых противомикробных средств, опирающийся на модификацию известных действующих компонентов лекарств или использование комплексов фармакофорных органических молекул с ионами металлов. Исследования, проводимые в данной области, показывают, что металлсодержащие соединения обладают лучшей диффузией через липидные слои клеточной мембраны, однако также не исключена возможность, что антимикробное действие обусловлено самим ионом металла. Поскольку выбранные нами *3d*-металлы относятся к жизненно важным элементам, их использование может позволить свести токсичность получаемых соединений к минимуму.

Для азометинов L^1 , HL^{14} , HL^5 и HL^{29} и координационных соединений **2.2–5.2**, **16.2**, **19.2**, **22.2–27.2** на их основе были проведены исследования бактериостатической активности в отношении штаммов *S. aureus* и *E. coli* методом диффузии в агар на плотной питательной среде. Показано, что зоны задержки роста бактериальных культур для соединений Cu^{II} и Zn^{II} с L^1 , HL^5 и HL^{14} , а также комплексов Zn^{II} , Mn^{II} и Co^{II} с HL^{29} находятся на уровне с некоординированными лигандами, а координационный полимер Mn^{II} с HL^{14} (**19.2**) вовсе не проявляет бактериостатическую активность. При этом лучшее действие против грамположительных бактерий *S. aureus* показали цинксодержащие комплексы **23.2** и **25.2** с азометинами, содержащими гидроксифенильный или гидроксихинолиновый фрагменты (таблица 9.3).

Таблица 9.3 – Результаты исследований бактериостатической активности для L¹, HL⁵, HL¹⁴, HL²⁹ и соединений **4.2, 5.2, 16.2, 19.2, 21.2–27.2** диско-диффузионным методом.

Соединение	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>
	Зона задержки роста (мм)	
L¹	10±0.09	8±0.06
4.2 (Cu^{II})	7±0.07	7±0.07
5.2 (Zn^{II})	7±0.5	7±0.05
HL¹⁴	7±0.04	7±0.04
16.2 (Zn^{II})	7±0.07	7±0.06
19.2 (Mn^{II})	0	0
HL⁵	8±0.07	8±0.08
21.2 (Cu^{II})	7±0.06	7±0.05
22.2 (Zn^{II})	7±0.05	8±0.06
23.2 (Zn^{II})	15±0.17	0
HL²⁹	8±0.06	9±0.07
24.2 (Zn^{II})	7±0.05	7±0.05
25.2 (Zn^{II})	15±0.12	0
26.2 (Mn^{II})	7±0.05	8±0.06
27.2 (Co^{II})	0	7±0.05
Ципрофлоксацин	29±0.25	30±0.28
Фуразолидон	23±0.21	22±0.18

Методом серийных разведений с определением МИК (минимальной ингибирующей концентрации, мг/мл) для лигандов L¹, L² и ряда их координационных соединений **2.2, 6.2, 8.2, 14.2** была оценена антибактериальная и противогрибковая активность в отношении бактерий *E. faecalis*, *S. aureus*, *P. aeruginosa* и *E. coli*. (таблица 11.3) и дрожжевых грибов рода *Candida* (таблица 10.3). Полученные комплексы оказались более активны по сравнению с некоординированными лигандами. Лучшие антибактериальные свойства проявили комплексы Cu^{II} с L² и [L^{1*}]⁻ (**2.2** и **8.2**), а наивысшая противогрибковая активность была отмечена для комплексов Zn^{II} с L¹ и L², (**6.2** и **14.2**), которые показали схожие результаты МИК независимо от природы лиганда и, соответственно, от состава и строения.

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

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

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

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

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

Как показал обзор литературы, при получении комплексов 4*f*-металлов с N-донорными 1,2,4-триазолсодержащими азометиновыми лигандами существует проблема координации выбранного лиганда к иону оксофильного металла, особенно в присутствии конкурирующих нитрат-анионов. Недостаточное количество имеющихся в литературе данных о синтезе и строении координационных соединений лантанидов с данным классом лигандов не позволяет сделать вывод об их координационных возможностях в реакциях с ионами 4*f*-элементов. Так, известен единственный пример координации с 1,2,4-триазолсодержащего азометина (L²⁷) к иону 4*f*-металла за счет одного из атомов N триазольного кольца. Комплексы лантанидов(III) с L¹, L², HL⁵, HL¹⁴ и HL²⁹ ранее не были

описаны.

Было установлено, что при взаимодействии нитратов Ln^{III} ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) с L^1 в соотношении 1:1 в смеси растворителей MeCN-EtOH (1:1) образуются кристаллы изоструктурных соединений $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{L}^1$ **28.2_{Ln}** ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$). Соединение **28.2_{Gd}** было охарактеризовано методом РСА (рис. 40.3). Изоструктурность соединений **28.2_{Gd}**, **28.2_{Eu}**, **28.2_{Tb}** и **28.2_{Dy}** подтверждена методом РФА (Приложение, рис. 18П-21П).

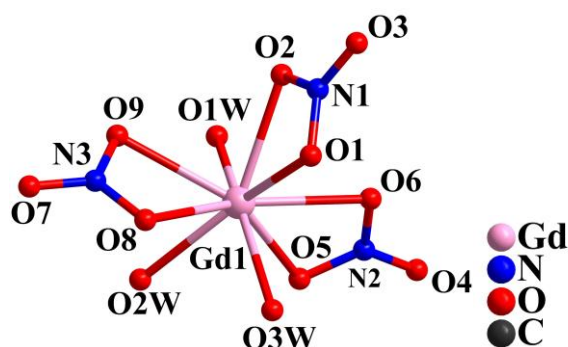


Рисунок 40.3 – Молекулярная структура комплекса $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ в соединении **28.2_{Gd}** (атомы Н не показаны).

В структуре **28.2_{Gd}** атом Gd координирует три нитрат-аниона ($\text{Gd}-\text{O}$ 2.4459(13)–2.5076(13) Å), образующих четырехчленные хелатные циклы, и три монодентатные молекулы воды ($\text{Gd}-\text{O}$ 2.3143(14)–2.4017(14) Å) (рис. 40.3). Координационный полиэдр атома металла представляет собой искаженную одношапочную тетрагональную антипризму (GdO_9). В кристалле **28.2_{Gd}** каждая молекула $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ связана с шестью молекулами L^1 за счет водородных связей.

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

формированию кристаллов исходных солей. Поэтому нами был осуществлен поиск удобных исходных лантанидсодержащих комплексов для проведения реакций с N-донорными 1,2,4-триазолсодержащими азометинами.

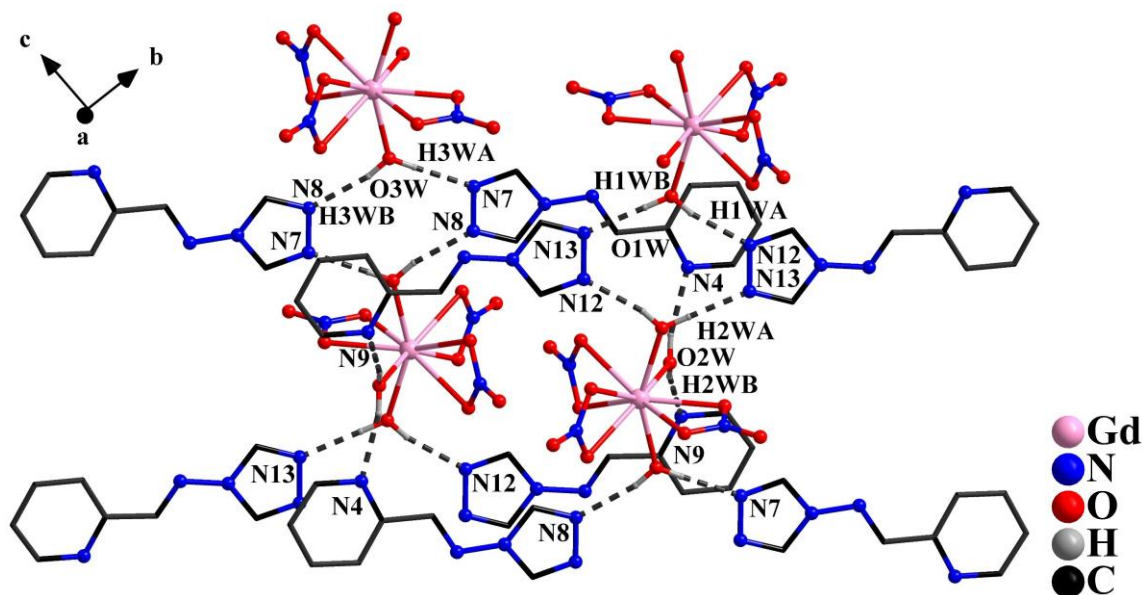


Рисунок 41.3 – Фрагмент кристаллической упаковки соединения **28.2_{Gd}** (атомы Н при атомах С не показаны; пунктирными линиями показаны водородные связи).

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

D–H···A*	d(D–H) / Å	d(H···A) / Å	d(D...A) / Å	<D–H···A, °
O1W–H1WA···N12 ⁽ⁱ⁾	0.80	2.01	2.791(2)	166
O1W–H1WB···N13 ⁽ⁱⁱ⁾	0.83	1.89	2.722(2)	178
O2W–H2WA···N4 ⁽ⁱ⁾	0.81	2.01	2.795(2)	164
O2W–H2WB···N9	0.87	2.00	2.857(2)	167
O3W–H3WB···N8	0.81	1.98	2.768(2)	167
O3W–H3WA···N7 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.80	1.91	2.709(2)	178

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

Установлено, что реакции известных соединений $[\text{Ln}(\text{hfac})_2(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2]$ [94] (hfac – гексафторацетилацетонат-анион) с L^1 или HL^{14} в MeCN приводят к формированию схожих по составу и строению молекулярных комплексов $[\text{Ln}_2(\text{hfac})_4(\text{OAc})_2(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeCN}$ (**29.2_{Ln}**) ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) и $[\text{Ln}_2(\text{hfac})_4(\text{OAc})_2(\text{HL}^{14})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeCN}$ (**30.2_{Ln}**) ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) соответственно.

Строение соединений **29.2_{Tb}** и **30.2_{Tb}** было установлено методом РСА. Изоструктурность соединений в сериях **29.2_{Eu}**, **29.2_{Gd}**, **29.2_{Tb}**, **29.2_{Dy}** и **30.2_{Eu}**, **30.2_{Gd}**, **30.2_{Tb}**, **30.2_{Dy}** подтверждена методом РФА (Приложение, рис. 22П, 23П). В структурах **29.2_{Tb}** и **30.2_{Tb}** по два кристаллографически неэквивалентных атома Tb (Tb1 и Tb2) связаны между собой двумя хелатно-мостиковыми ацетат-анионами и одной мостиковой молекулой L¹ или HL¹⁴, координированной за счет атомов N триазольного кольца (рис. 42.3). Каждый атом Tb координирует по четыре атома O двух хелатирующих анионов hfac⁻. В обоих соединениях один из атомов металла дополнительно координирует триазольный атом N монодентатной молекулы азометинового лиганда, а второй – атом O молекулы воды.

Несмотря на схожее строение, геометрия координационных полиэдров в соединениях **29.2_{Tb}** и **30.2_{Tb}** отличается. В **29.2_{Tb}** координационный полиэдр Tb1 имеет форму трехшапочной тригональной призмы, а Tb2 – одношапочной квадратной антипризмы. В **30.2_{Tb}** координационное окружение обоих атомов Tb имеет форму искаженной одношапочной квадратной антипризмы. Основные длины связей и межатомные расстояния в структурах **29.2_{Tb}** и **30.2_{Tb}** приведены в таблице 13.3. Параметры отклонения геометрии координационных полиэдров Tb в структурах **29.2_{Tb}** и **30.2_{Tb}**, вычисленные с помощью программы SHAPE 2.1, приведены в таблице 14.3.

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

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

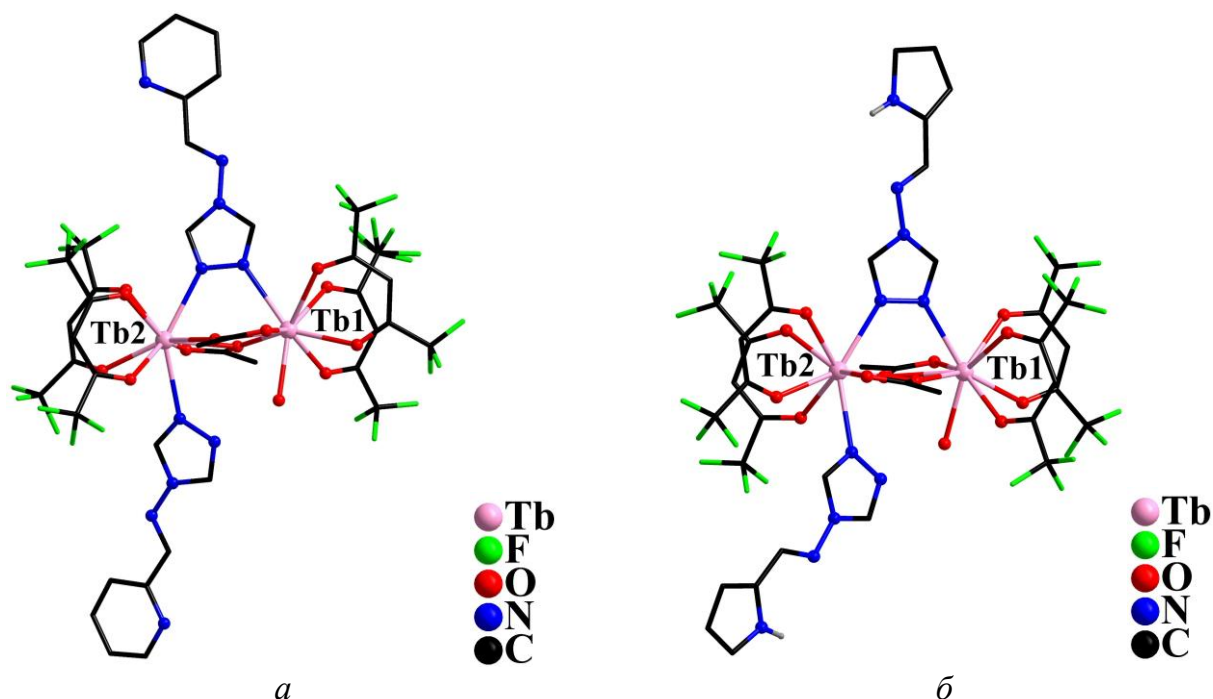


Рисунок 42.3 – Структура биядерных комплексов **29.2_{Tb}** (а) и **30.2_{Tb}** (б)
(сольватные молекулы MeCN и атомы Н при атомах С не показаны).

Вследствие различий в строении лигандов L^1 и HL^{14} кристаллические упаковки **29.2_{Tb}** и **30.2_{Tb}** также отличаются. В кристалле **29.2_{Tb}** биядерные молекулы связаны между собой за счет водородных связей $N \cdots H-O$ между атомом N пиридинового фрагмента лиганда и атомом H координированной молекулы воды (таблица 15.3). Внутри биядерной молекулы некоординированный атом N триазольного кольца связан со вторым атомом H молекулы воды (рис. 43.3). В кристалле **30.2_{Tb}** водородные связи $O \cdots H-N$ образуются только между атомом H при атоме N пиррольного фрагмента лиганда и атомом O ацетат-аниона (рис. 44.3, таблица 15.3). В **29.2_{Tb}** также наблюдаются $\pi-\pi$ стэкинг-взаимодействия между пиридиновыми фрагментами лигандов соседних молекул, в то время как в **30.2_{Tb}** аналогичные взаимодействия возникают между триазольными и пиррольными кольцами.

Замена N-донорного лиганда на L^2 в реакции с $[Ln(hfac)_2(OAc)(H_2O)_2]$ [94] в MeCN привела к образованию непригодных для PCA кристаллов. В отличие от описанных выше N-донорных азометинов, наличие «жестких» атомов O гидроксильной группы в молекуле HL^5 может способствовать связыванию лиганда с оксофильным металлоцентром, однако все реакции неорганических солей лантанидов(III) с HL^5 приводили к образованию кристаллов азометина независимо от условий синтеза. Взаимодействием $[Ln(hfac)_2(OAc)(H_2O)_2]$ [94] с HL^5 были получены лантанидсодержащие соединения, состав и строение которых установить не удалось.

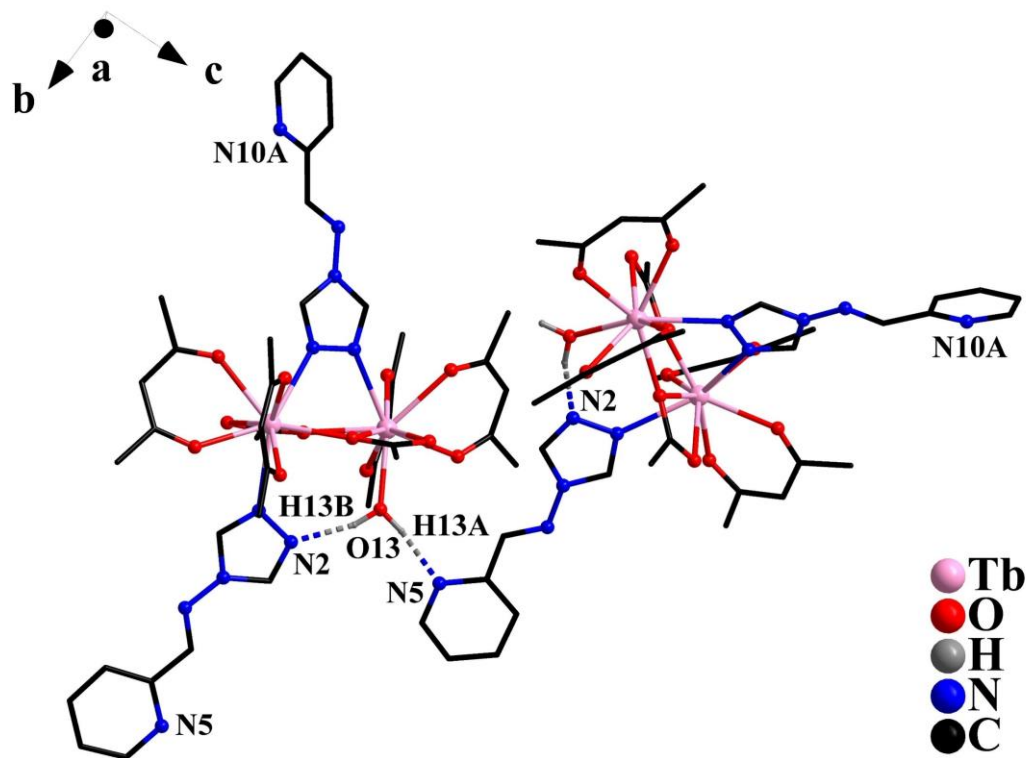


Рисунок 43.3 – Фрагмент кристаллической упаковки соединения **29.2_{Tb}** (атомы Н при атомах С и атомы F не показаны; пунктирными линиями показаны водородные связи).

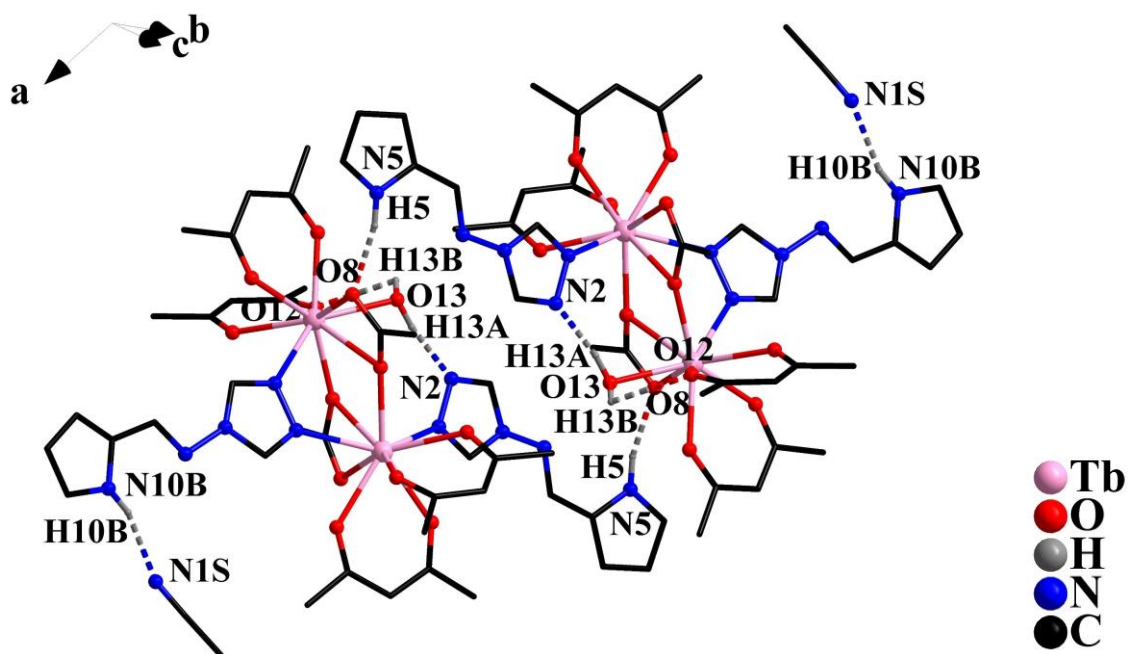


Рисунок 44.3 – Фрагмент кристаллической упаковки соединения **30.2_{Tb}** (атомы Н при атомах С и атомы F не показаны; пунктирными линиями показаны водородные связи).

Таблица 14.3 – Анализ геометрии координационных полиэдров Tb в **29.2_{Tb}** и **30.2_{Tb}** с помощью программы SHAPE 2.1.

Полиэдр	29.2 _{Tb}		30.2 _{Tb}	
	Tb1	Tb2	Tb1	Tb2
CSAPR-9	0.970	1.225	1.295	1.237
TCTPR-9	1.763	1.078	1.325	1.378

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

Таблица 15.3 – Параметры водородных связей в соединениях **29.2_{Tb}** и **30.2_{Tb}**.

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

*D – донор, A – акцептор.

Найдено, что при взаимодействии хлоридов, нитратов или ацетатов лантанидов(III) с HL²⁹ формируются оранжевые или красные кристаллы, непригодные для PCA. Реакция [Ln(hfac)₂(OAc)(H₂O)₂] [94] с HL²⁹ в MeCN с последующим медленным концентрированием раствора привела к формированию стеклообразного продукта, что свидетельствует о его высокой растворимости в MeCN. Для понижения растворимости получаемого соединения был заменен исходный лантанидсодержащий комплекс.

Реакции известных комплексов [Ln(acac)₃(H₂O)₂]·1.5MeOH [95] (acac⁻ – ацетилацетонат-анион) с HL²⁹ и Et₃N при 75 °C в MeCN позволили выделить оранжевые кристаллы изоструктурных тетраядерных соединений [Ln₄(OH)₂(acac)₈(L²⁹)₂]·2MeCN (**31.2_{Ln}**) (Ln = Gd, Tb, Dy). Строение комплекса **31.2_{Dy}** было установлено методом PCA (рис. 45.3). Изоструктурность соединений **31.2_{Gd}**, **31.2_{Tb}** и **31.2_{Dy}** подтверждена методом РФА (Приложение, рис. 24П). Структура **31.2_{Dy}** содержит четыре атома Dy двух типов

(Dy1 и Dy2). Каждый атом Dy координирует по четыре атома O двух хелатирующих анионов a^{ac^-} (Dy–O 2.282(2)-2.446(2) Å), один из которых выполняет мостиковую функцию, связывая соседние атомы металла (Dy–O 2.419(2), 2.597(2) Å). Атом Dy1 координирует один анион $[\text{L}^{29}]^-$, который образует пятичленный хелатный цикл за счет атома N оксихинолинового фрагмента и атома O депротонированной OH-группы (Dy–N 2.619(3) Å, Dy–O 2.346(2) Å), связывающей атом Dy1 с соседним атомом Dy2 (Dy–O 2.373(2) Å). Атомы Dy в молекуле дополнительно связаны за счет двух μ_3 -мостиковых OH-групп (Dy–O 2.304(2), 2.331(2), 2.345(2) Å) (рис. 45.3). Координационные полиэдры всех металлоцентров имеют геометрию искаженной квадратной антипризмы.

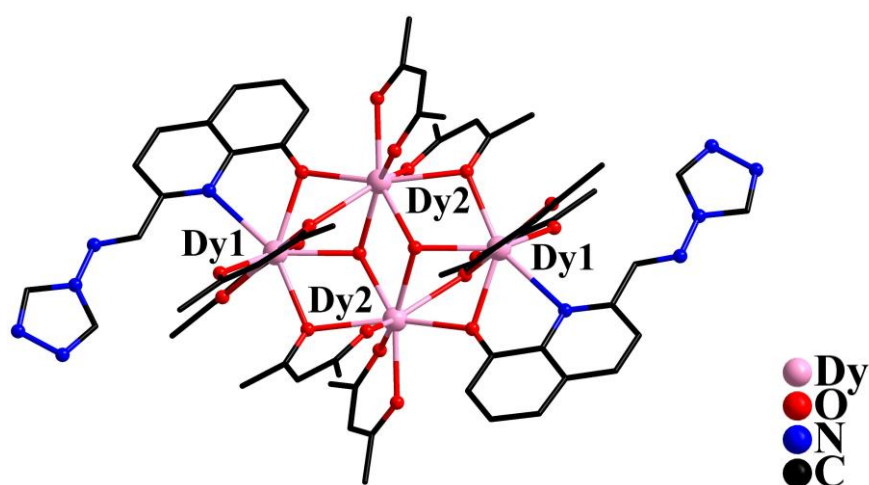


Рисунок 45.3 – Молекулярная структура 31.2_{Dy} (сольватные молекулы MeCN и атомы H не показаны).

Таким образом, показано, что замена исходных нитратов лантанидов(III) на β -дикетонатные комплексы приводит к формированию полиядерных соединений 4f-элементов, в которых N-донорные (L^1 , HL^{14}) и N,O-донорные (HL^{29}) азометиновые производные 4-амино-1,2,4-триазола входят в координационную сферу металлоцентров и выполняют мостиковую или хелатно-мостиковую функцию соответственно.

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

Согласно литературным данным, для химического конструирования мономолекулярных магнитов наиболее часто используются ионы диспрозия(III) и тербия(III). Ион Dy^{3+} (${}^6\text{H}_{15/2}$, $S = 5/2$, $L = 5$, $g = 4/3$) является крамерсовым и по своей природе характеризуется дважды вырожденным основным электронным состоянием, в

результате чего его магнитная анизотропия не зависит от симметрии поля лиганда. Однако для некрамерсового иона Tb^{3+} (7F_6 , $S = 3$, $L = 3$, $g = 3/2$) наличие бистабильности не гарантируется, поскольку он более требователен к координационному окружению и предпочитает строго осевую симметрию кристаллического поля. Поэтому представляло интерес изучить магнитные свойства полученных нами соединений Tb^{III} и Dy^{III} и сделать вывод о перспективности исследуемого класса лигандов для химического конструирования мономолекулярных магнитов – соединений, способных сохранять намагниченность в течение определенного времени после прекращения действия внешнего магнитного поля.

Исследование температурной зависимости χT для комплексов **28.2**_{Ln} (Ln = Tb, Dy), **29.2**_{Ln} (Ln = Tb, Dy), **30.2**_{Ln} (Ln = Tb, Dy) и **31.2**_{Ln} (Ln = Tb, Dy) проводили в диапазоне температур 2–300 К при напряженности внешнего магнитного поля $H = 5000$ Э (рис. 46.3).

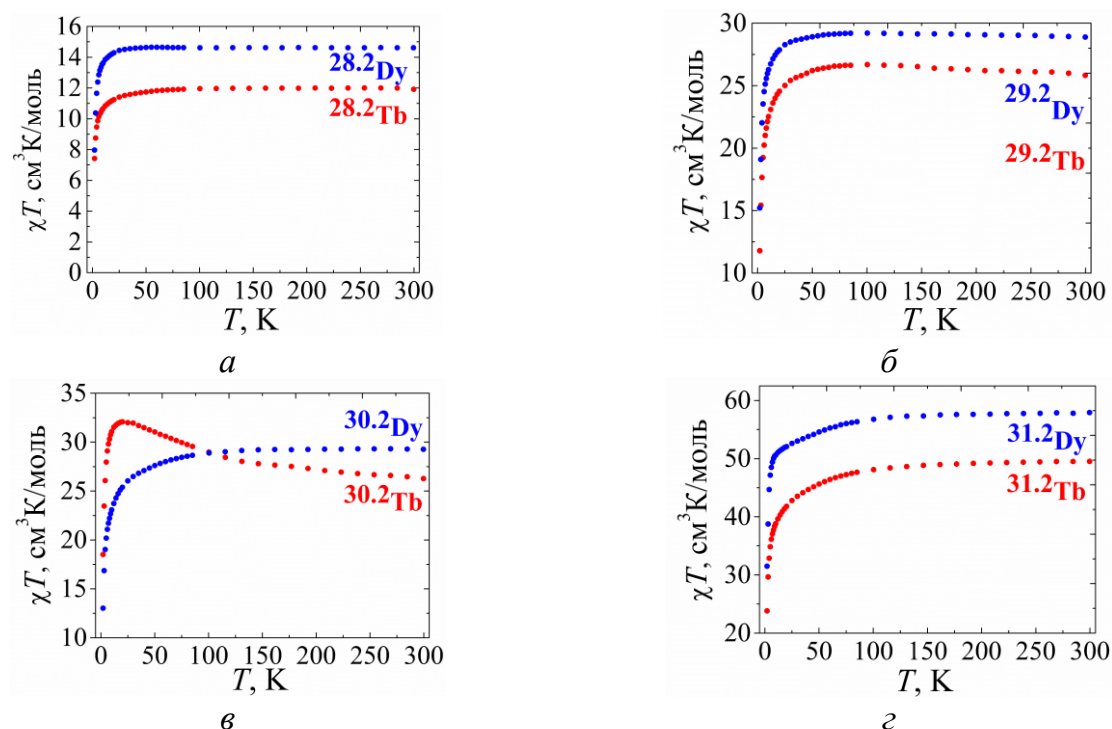


Рисунок 46.3 – Температурные зависимости χT для **28.2**_{Ln} (а), **29.2**_{Ln} (б), **30.2**_{Ln} (в) и **31.2**_{Ln} (г) (Ln = Tb, Dy) ($H_{dc} = 5000$ Э).

Для соединений **28.2**_{Tb} и **28.2**_{Dy} экспериментальные значения χT при $T = 300$ К хорошо согласуются с теоретическими значениями для одного иона Tb^{3+} или Dy^{3+} . Значения χT для комплексов **28.2**_{Tb} и **28.2**_{Dy} практически не изменяются с понижением

температуры вплоть до 100 К (рис. 46.3 *a*). При дальнейшем охлаждении значения χT сначала плавно, а затем более резко уменьшаются и достигают минимальных значений при $T = 2$ К (таблица 16.3).

Для биядерных комплексов **29.2_{Tb}**, **29.2_{Dy}**, **30.2_{Tb}**, **30.2_{Dy}** и тетраядерных соединений **31.2_{Tb}**, **31.2_{Dy}** (рис. 46.3 *б-г*) экспериментальные значения χT немного превышают теоретические значения для двух или четырех невзаимодействующих ионов Ln^{3+} соответственно, что может быть обусловлено орбитальным вкладом в полный магнитный момент (таблица 16.3).

Величины χT для **29.2_{Tb}** и **29.2_{Dy}** практически не меняются в интервале от 300 К до 100 К (рис. 46.3 *б*), а для **30.2_{Dy}**, **31.2_{Tb}** и **31.2_{Dy}** в указанном интервале происходит монотонное уменьшение χT (рис. 46.3 *в, г*). При дальнейшем понижении температуры до 20 К значения χT для данных соединений плавно уменьшаются. Поведение зависимости для **30.2_{Tb}** характеризуется плавным увеличением значений χT в интервале 300–20 К, что может свидетельствовать о наличии ферромагнитных обменных взаимодействий между ионами Tb^{3+} (рис. 46.3 *в*). При понижении температуры ниже 20 К для всех соединений наблюдается резкое уменьшение χT до минимальных значений при $T = 2$ К, что может быть обусловлено уменьшением термической заселенности уровней m_J , расщепленных кристаллическим полем, а также возможным наличием обменных взаимодействий антиферромагнитного типа между ионами Ln^{3+} .

Таблица 16.3 – Значения χT для комплексов **28.2_{Ln}**, **29.2_{Ln}**, **30.2_{Ln}** и **31.2_{Ln}** ($H_{dc} = 5000$ Э).

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

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

Для **28.2_{Ду}** в нулевом внешнем магнитном поле при $T = 2$ К максимум на частотной зависимости χ'' находился в непосредственной близости к верхнему пределу рабочего диапазона частот магнетометра, что не позволило определить величину потенциального барьера перемагничивания ($\Delta E/k_B$). Приложение внешнего магнитного поля привело к существенному увеличению времени релаксации, и, как следствие, сдвигу положения максимума частотной зависимости χ'' в область более низких частот. Исследования частотных зависимостей χ'' проводили в магнитных полях 1000 Э (для **28.2_{Ть}**) и 1500 Э (для **28.2_{Ду}** и **29.2_{Ду}**) в диапазонах температур 2–9, 3.5–7 и 2–5 К соответственно (рис. 47.3 *а*, *б* и 48.3 *а*).

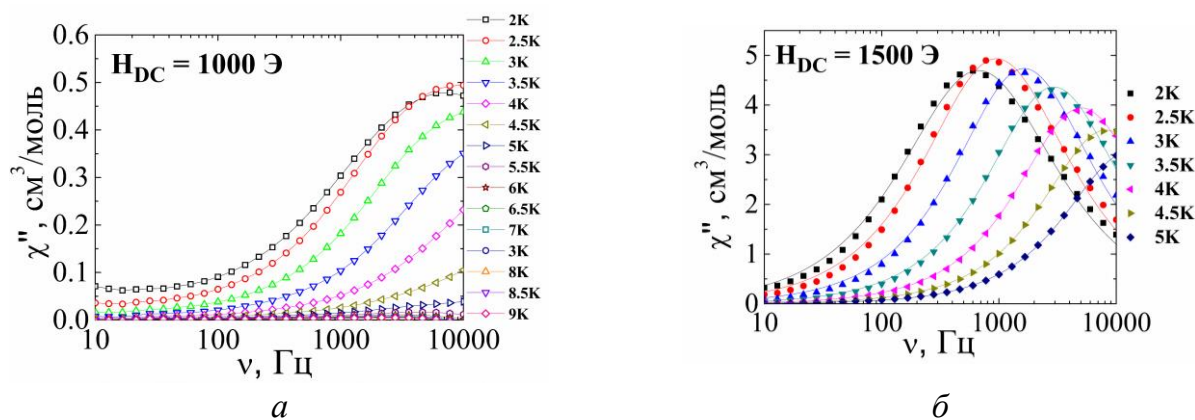


Рисунок 47.3 – Частотные зависимости мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости χ'' для соединений **28.2_{Ть}** (*а*, $T = 2$ –9 К, $H_{dc} = 1000$ Э) и **28.2_{Ду}** (*б*, $T = 3.5$ –7 К, $H_{dc} = 1500$ Э).

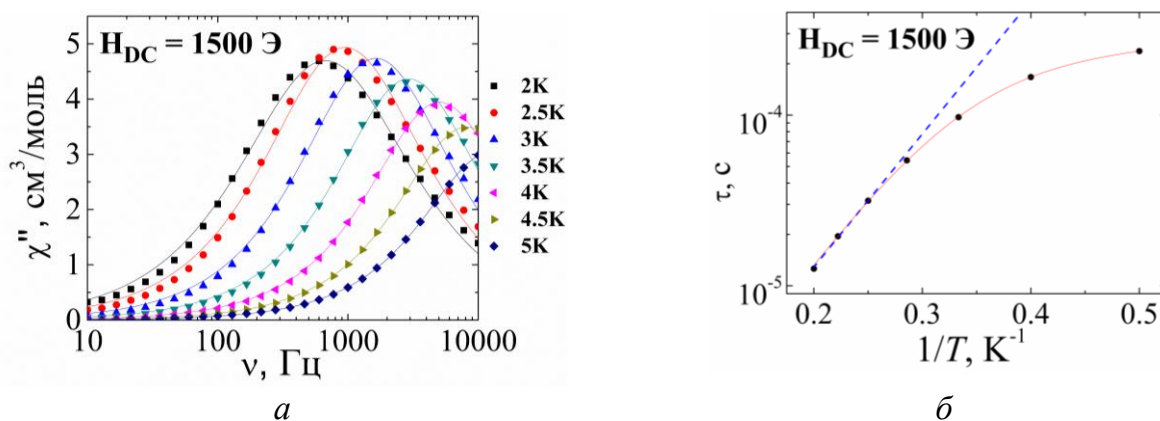


Рисунок 48.3 – Частотные зависимости мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости χ'' (а, ($T = 2\text{--}5\text{ K}$, $H_{dc} = 1500\text{ Э}$) и зависимость τ (T^{-1}) (б, синяя линия – аппроксимация высокотемпературной части по механизму Орбаха, красная линия – аппроксимация всего температурного диапазона суммой релаксационных механизмов Орбаха и Рамана) для **29.2Dy**.

Аппроксимацией полученных частотных зависимостей χ'' с использованием обобщенной модели Дебая были определены времена релаксации и построены зависимости времени релаксации (τ) от обратной температуры ($1/T$) (рис. 48.3 б и 49.3). Величины $\Delta E/k_B$ и предэкспоненциального множителя τ_0 для **28.2Tb**, **28.2Dy** и **29.2Dy** определяли аппроксимацией высокотемпературной части зависимости $\tau(1/T)$ с использованием уравнения Аррениуса, описывающего релаксационный механизм Орбаха: $\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \cdot \exp(-\Delta E/k_B T)$ (таблица 17.3, рис. 48.3 б и 49.3). С целью учета вкладов других механизмов релаксации и для более точного определения значений энергетических барьеров для **28.2Dy** и **29.2Dy** проводили аппроксимацию зависимостей $\tau(1/T)$ во всем температурном диапазоне с использованием уравнений, отвечающих различным совокупностям релаксационных механизмов. Оптимальная аппроксимация для комплексов Dy^{III} была достигнута при использовании суммы прямого ($\tau^{-1} = A_{direct} H^n T$), Орбаховского и Рамановского ($\tau^{-1} = C_{Raman} T^n$) механизмов релаксации – для **28.2Dy** (рис. 49.3 б), Орбаховского и Рамановского – для **29.2Dy** (рис. 48.3 б).

Полученные соединения **28.2Ln** можно рассматривать как аналоги гидратов нитратов лантанидов, в которых сольватные молекулы воды замещены на органический лиганд, в связи с чем целесообразно сравнить релаксационные характеристики комплекса **28.2Dy** с исходным нитратом диспрозия(III). В работе [145] были опубликованы структура и магнитные свойства комплекса $[Dy(NO_3)_3(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$, проявляющего свойства

моноионного магнита (SIM): $\Delta E/k_B = 58$ К; $\tau_0 = 1.38 \cdot 10^{-9}$ с, $C = 0.003$ с⁻¹·К⁻⁹, $H_{dc} = 2000$ Э. При замещении сольватных молекул воды на молекулы L¹ происходит уменьшение координационного числа с 10 до 9, изменение геометрии полиэдра (со сфенокороны на сферическую одношапочную тетрагональную антипризму) и увеличение межатомного расстояния Dy...Dy (с 6.32 до 7.14 Å (для изоструктурного комплекса **28.2_{Gd}**)), и, как результат вышеописанных структурных изменений, наблюдается увеличение значения эффективного барьера с 58 К до 86 К.

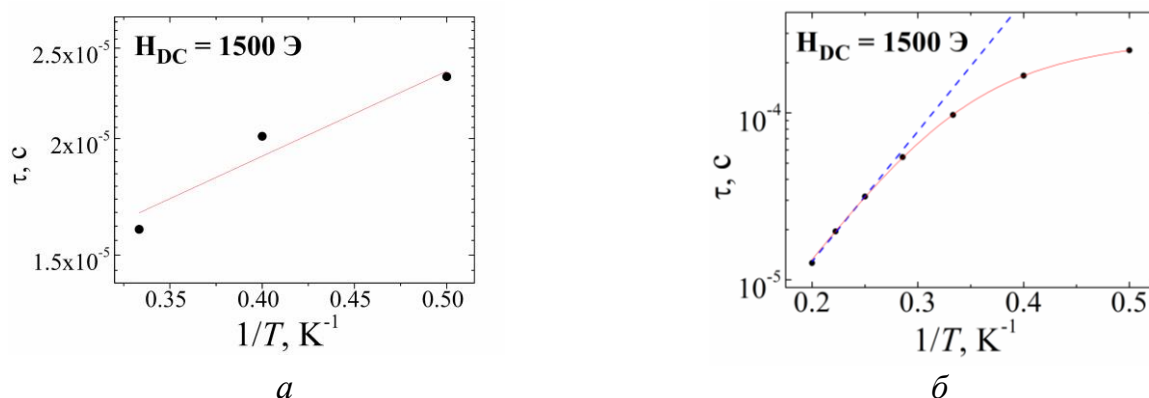


Рисунок 49.3 – Зависимости τ (T⁻¹) для **28.2_{Tb}** (а, $H_{dc} = 1000$ Э) и **28.2_{Dy}** (б, $H_{dc} = 1500$ Э). Красная линия – аппроксимация высокотемпературных данных по механизму Орбаха. Синяя пунктирная линия – аппроксимация всего температурного диапазона суммой прямого, Орбаховского и Рамановского релаксационных механизмов.

Также были проанализированы литературные данные для всех известных диспрозийсодержащих комплексов, где металлоцентр координирует три хелатирующие нитрат-аниона и находится в окружении девяти атомов O [69, 146–154]. Таким образом, среди всех полученных соединений с фрагментом $[Dy(NO_3)_3(O)_3]$, комплекс **28.2_{Dy}** демонстрирует самое большое значение барьера перемагничивания (таблица 3П).

Не смотря на схожее строение молекул **29.2_{Dy}** и **30.2_{Dy}**, комплекс **30.2_{Dy}** не проявил медленную магнитную релаксацию. Возможной причиной различий в магнитном поведении **29.2_{Dy}** и **30.2_{Dy}** могут быть отличия в некоторых геометрических характеристиках их молекулярных и кристаллических структур. Так, анализ структурных данных с помощью программы SHAPE 2.1 показал различия в геометрии координационного окружения атомов лантанида в двух типах биядерных соединений, **29.2_{Ln}** и **30.2_{Ln}** (таблица 14.3). В связи с различной природой гетероциклических

фрагментов при иминовом атоме углерода в лигандах L^1 и HL^{14} комплексы $29.2Dy$ и $30.2Dy$ также отличаются кристаллической упаковкой (рис. 43.3 и рис.44.3).

Для $31.2Dy$ медленная магнитная релаксация наблюдалась уже в нулевом магнитном поле, однако приложение внешнего магнитного поля для $31.2Dy$ позволило значительно повысить наблюдаемое значение эффективного энергетического барьера перемагничивания (таблица 17.3). На частотных зависимостях χ'' для $31.2Dy$ как в нулевом, так и в приложенном внешнем магнитном поле 1000 Э, наблюдались низкочастотные (LF) и высокочастотные (HF) максимумы, что свидетельствует о существовании нескольких процессов релаксации, вероятно, вследствие наличия в структуре $31.2Dy$ двух типов неэквивалентных ионов Dy^{3+} (рис. 50.3 а и 51.3 а). Наилучшая аппроксимация зависимостей $\tau(T^{-1})$ во всем температурном диапазоне была осуществлена с учетом суммы механизмов релаксации: Орбаховского и Рамановского (LF), Рамановского и КТН (HF) при $H_{dc} = 0$, Орбаховского, Рамановского и КТН (LF), Рамановского и КТН (HF) при $H_{dc} = 1000$ Э (рис. 50.3 б и 51.3 б).

Параметры, при которых было достигнуто наилучшее совпадение теоретических кривых с экспериментальными данными, приведены в таблице 17.3.

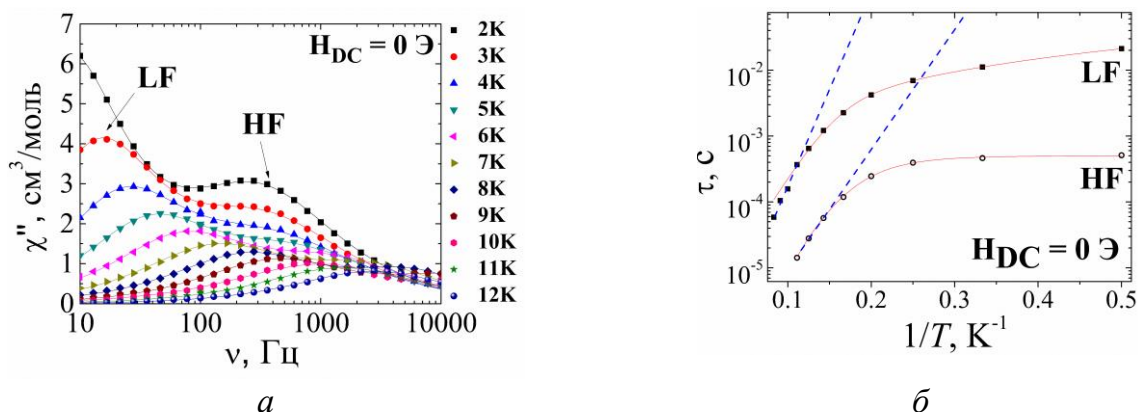


Рисунок 50.3 – Частотные зависимости мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости χ'' (а, $T = 2-12$ К, $H_{dc} = 0$) и зависимости $\tau (T^{-1})$ (б, синяя линия – аппроксимация высокотемпературных данных по механизму Орбаха, красная линия – аппроксимация всего температурного диапазона суммой релаксационных механизмов Орбаха и Рамана для LF и Рамана и КТН для HF) для $31.2Dy$.

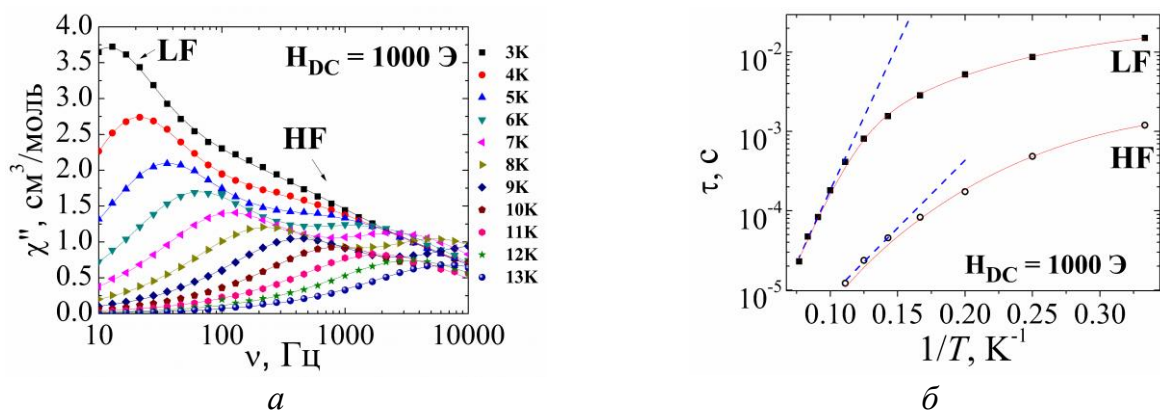


Рисунок 51.3 – Частотные зависимости мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости χ'' (а, $T = 3\text{--}13\text{ K}$, $H_{dc} = 1000\text{ Э}$) и зависимости τ (T^{-1}) (б, синяя линия – аппроксимация высокотемпературных данных по механизму Орбаха.

Красная линия – аппроксимация всего температурного диапазона суммой релаксационных механизмов Орбаха, Рамана и КТН для LF и Рамана и КТН для HF)

для **31.2Dy**

Для анализа влияния координационного окружения, геометрии полиэдра атома Dy и межатомных расстояний на параметры медленной магнитной релаксации был проведен поиск биядерных комплексов диспрозия(III), содержащих структурный фрагмент $[\text{Dy}_2(\text{hfac})_4(\mu\text{-O})_2]$ [155–171] (таблица 4П). Полученное для комплекса **29.2Dy** значение барьера перемагничивания уступает большинству известных соединений, что, предположительно, объясняется неподходящей геометрией полиэдров.

Дополнительно был проведен литературный обзор среди всех комплексов диспрозия(III) с фрагментом $[\text{Dy}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\text{acac})_4]$. Большинство известных соединений, как и комплекс **31.2Dy**, характеризуются несколькими процессами релаксации [164, 172–185] (таблица 5П). Комплекс **31.2Dy** демонстрирует среднее значение барьера перемагничивания среди опубликованных соединений.

Таблица 17.3 – Параметры аппроксимации зависимостей $\tau(1/T)$ для **28.2_{Тб}**, **28.2_{Ду}**, **29.2_{Ду}** и **31.2_{Ду}**.

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

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

Люминесценция ионов лантанидов обусловлена энергетическими переходами внутри частично заполненной f -оболочки, а поскольку она экранирована внешней полностью заполненной d -оболочкой, то окружение может влиять на такие переходы лишь незначительно. Этим объясняются такие особенности люминесценции, как узкие полосы эмиссии, сравнительно длительные времена жизни возбужденного состояния, независимость спектра эмиссии от лигандного окружения. Сами по себе ионы лантанидов обладают слабым поглощением, так как f - f^* переходы запрещены правилами отбора, что приводит к низким значениям коэффициента экстинкции и низкой интенсивности излучения. Для того, чтобы обойти данный запрет, одним из распространенных способов является химическое связывание иона лантанида с лигандом. Лигандное окружение играет роль своеобразной антенны, способной поглощать энергию падающего излучения и передавать ее к центральному иону, который затем и люминесцирует.

С целью оценить вклад полученных азометинов в роли антенны в полученных соединениях лантанидов, были изучены фотофизические свойства соединений **28.2_{Ln}**–**31.2_{Ln}**, содержащих ионы Eu^{3+} и Tb^{3+} .

Как известно из эмпирического правила Латва, для осуществления эффективного переноса энергии с лиганда на ион металла оптимальная величина энергетического зазора между первым возбужденным триплетным уровнем лиганда (T_1) и резонансным уровнем лантанида должна составлять $2500\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ для Eu^{3+} и $2500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ для Tb^{3+} .

Для определения T_1 лиганда L^1 был исследован спектр фосфоресценции комплекса **28.2_{Gd}**. Высокая энергия возбужденного уровня $^5P_{7/2}$ иона Gd^{3+} (32000 см^{-1}) совместно с парамагнитным эффектом приводит к увеличению интенсивности фосфоресценции лиганда и позволяет оценить энергию его триплетного состояния, основываясь на полосе 0-0 фононного перехода (рис. 52.3). Таким образом, было найдено, что энергия T_1 соединения L^1 составляет 20500 см^{-1} . На рис. 53.3. показаны энергетические диаграммы для комплексов **28.2_{Eu}** и **28.2_{Tb}** с L^1 .

Поскольку энергия резонансного уровня 5D_4 иона Tb^{3+} и энергия T_1 практически одинаковы, что обычно приводит к обратному переносу энергии, ожидать эффективной передачи энергии с L^1 на ион металла в комплексе **28.2_{Tb}** не следует. В то же время, комплекс **28.2_{Eu}** должен обладать более эффективной люминесценцией, так как разница энергий между возбужденным состоянием иона Eu^{3+} и T_1 лиганда составляет 3200 см^{-1} .

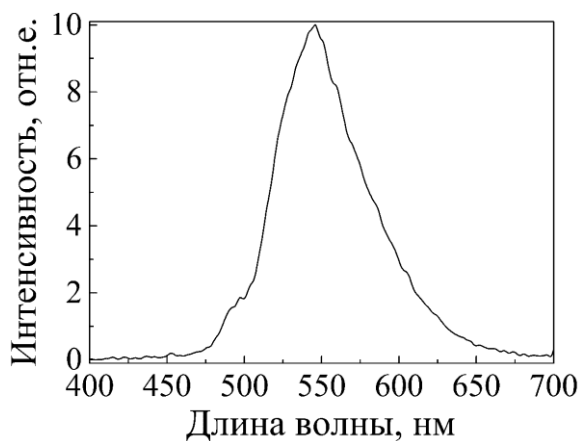


Рисунок 52.3 – Спектр фосфоресценции соединения **28.2Gd**.

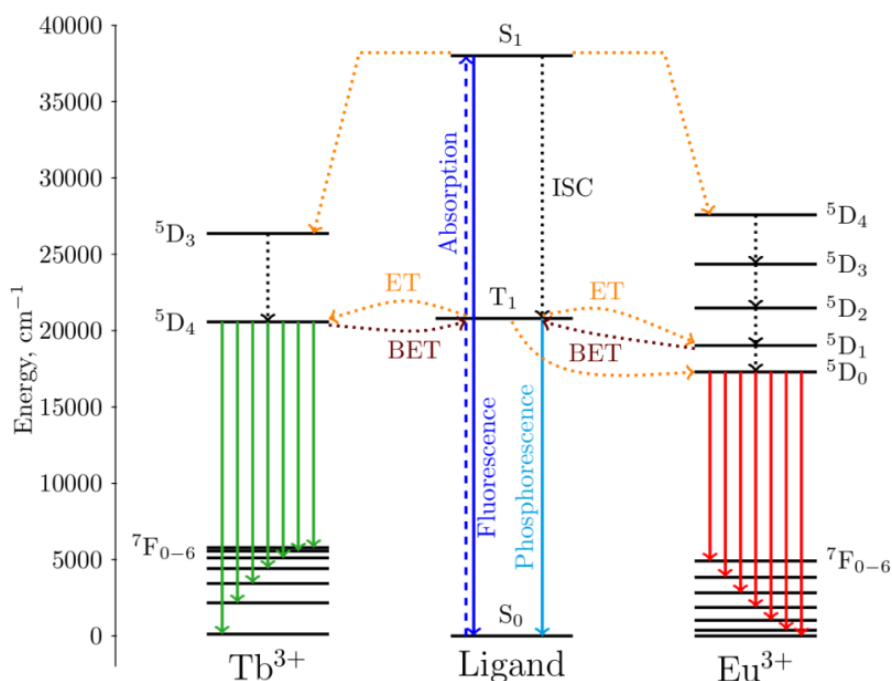


Рисунок 53.3 – Схематическая диаграмма переноса энергии для **28.2Eu** и **28.2Tb**.

(S_1 – первый возбужденный синглетный уровень, T_1 – первый возбужденный триплетный уровень, ISC – внутрисистемный перенос, ET – энергетический перенос, BET – обратный перенос энергии). Сплошные и пунктирные линии обозначают, соответственно, излучательные и безызлучательные переходы.

В спектрах фотолюминесценции соединений **28.2Ln** ($Ln = Eu, Gd, Tb$) наблюдаются широкие полосы эмиссии лиганда L^1 в диапазоне $\lambda = 450-580$ нм с максимумом при $\lambda = 500$ нм, что свидетельствует о неэффективной сенсбилизации иона металла лигандом L^1 . В спектре **28.2Eu** также присутствуют характерные узкие полосы, относящиеся к $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$

($J = 0-4$) переходам Eu^{3+} . Комплекс **28.2Тб** имеет слабую металл-центрированную люминесценцию при $\lambda = 550$ нм, обусловленную переходом ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ в Tb^{3+} (рис. 54.3).

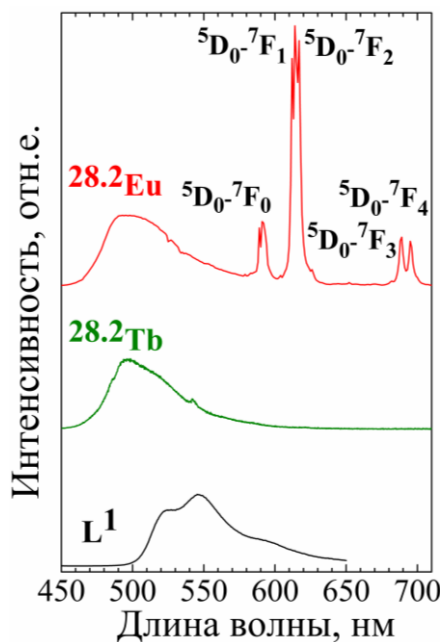


Рисунок 54.3 – Спектры эмиссии соединений **28.2Ln** ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$) и лиганда L^1 ($\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм).

Эффективного усиления люминесценции ионов Eu^{3+} в **28.2Eu** не наблюдается по ряду причин. Во-первых, из-за возможного эффективного обратного переноса энергии вследствие узкого зазора между резонансным уровнем иона металла и триплетным уровнем лиганда (рис. 53.3). Во-вторых, лиганд в полученных соединениях не координирован ионом металла, а, значит, нет эффективного переноса энергии от лиганда к иону металла. И в-третьих, присутствие имеющих высокую энергию колебаний O–H групп ($\nu \sim 3400$ cm^{-1}) в составе молекул воды в координационной сфере иона металла может тушить люминесценцию ионов лантанидов.

Энергии уровней T_1 были оценены как 0-0 фононный переход с помощью метода касательных к краю высокоэнергетической полосы в спектрах фосфоресценции комплексов **29.2Gd** и **30.2Gd**, зарегистрированных при температуре 77 К, и составили 20500 cm^{-1} и 22370 cm^{-1} соответственно (рис. 55.3).

Комплексы европия(III) **29.2Eu** и **30.2Eu** проявляют эффективную ярко-красную ион-центрированную люминесценцию при возбуждении в широком спектральном диапазоне 280–550 нм. При этом широкая полоса в спектрах возбуждения в диапазоне

300–460 нм связана с сенсбилизацией люминесценции через электронные переходы внутри лигандного окружения. Также в спектрах наблюдаются узкие полосы, соответствующие прямому возбуждению иона Eu^{3+} через переходы ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ (464 нм) и ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ (532 нм). Такое поведение указывает на относительно эффективную сенсбилизацию люминесценции именно через лигандное окружение.

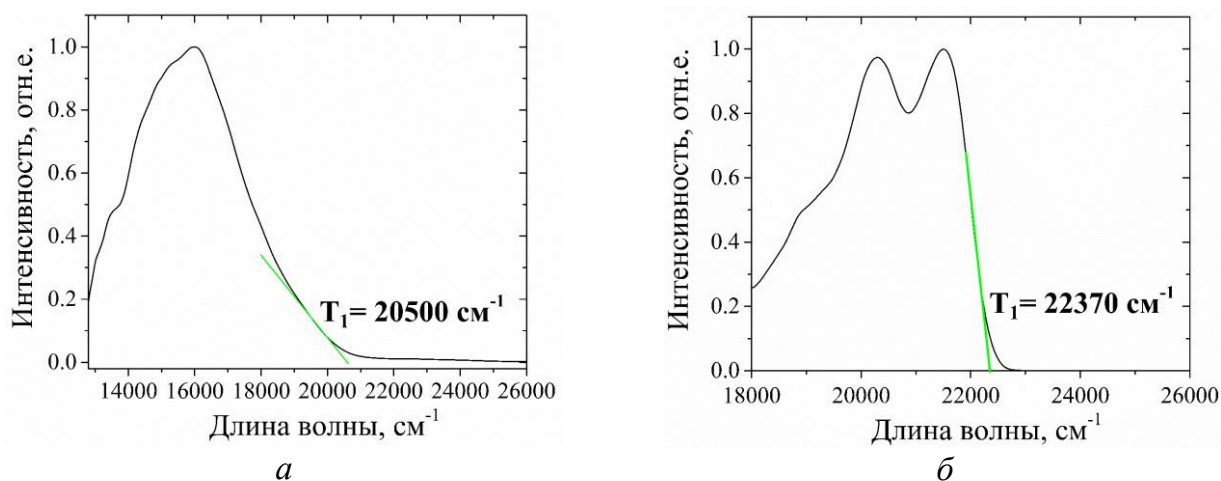


Рисунок 55.3 – Спектры фосфоресценции комплексов **29.2_{Gd}** и **30.2_{Gd}** при 77 К.

В спектрах фотолюминесценции **29.2_{Eu}** и **30.2_{Eu}** наблюдаются узкие полосы, соответствующие электронным переходам иона Eu^{3+} : ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (578—582 нм), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (585—600 нм), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (605—630 нм), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ (645—660 нм), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ (685—710 нм), при этом не наблюдается вкладов со стороны флуоресценции и фосфоресценции лигандного окружения, что указывает на эффективный перенос энергии возбуждения от донора-лиганда на акцептор-ион (рис. 56.3).

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства биядерных соединений тербия(III) **29.2_{Tb}** и **30.2_{Tb}**. При возбуждении в широком спектральном диапазоне от 280 до 370 нм оба соединения демонстрируют ярко-выраженную зеленую эмиссию с наиболее интенсивным максимумом при 545 нм (рис. 57.3). Максимумы эмиссии при 478, 545, 585 и 620 нм связаны с $f^* \rightarrow f$ переходами ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 6, 5, 4, 3$) в ионе Tb^{3+} .

Таким образом, при оптическом возбуждении соединений **29.2_{Tb}** и **30.2_{Tb}** в области поглощения лигандного окружения наблюдается ион-центрированная люминесценция, то есть спектроскопически подтверждено наличие прямого переноса энергии электронного возбуждения от доноров-лигандов к акцепторам-ионам. В спектрах люминесценции при возбуждении на длине волны 320 нм наблюдается слабый вклад в

интенсивность в полосе 400-500 нм со стороны флуоресценции лигандного окружения, что может указывать на относительно эффективную передачу энергии от лиганда к центральному иону.

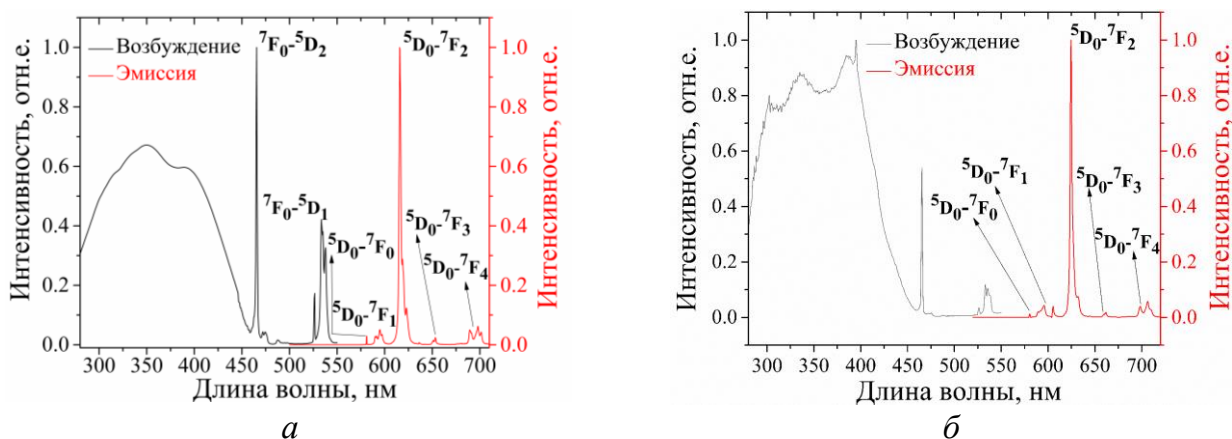


Рисунок 56.3 – Спектры оптического возбуждения и фотолюминесценции комплексов **29.2Eu** ($\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм) и **30.2Eu** ($T = 300$ К) ($\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм).

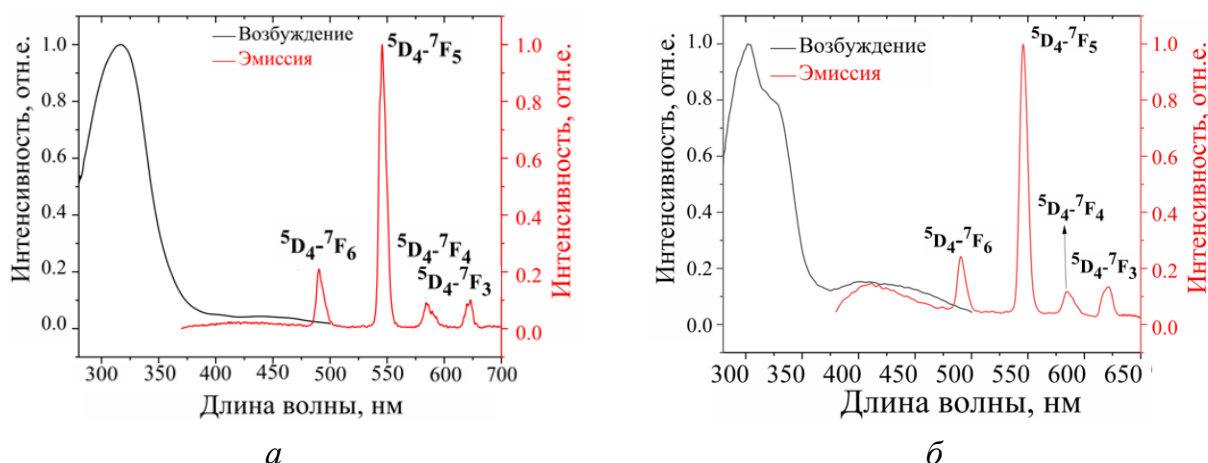


Рисунок 57.3 – Спектры оптического возбуждения и фотолюминесценции комплексов **29.2Tb** и **30.2Tb** ($T = 300$ К) ($\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм).

Также была исследована зависимость вида спектра люминесценции соединений **29.2Tb** и **30.2Tb** от длины волны оптического возбуждения (рис. 58.3). При смещении длины волны оптического возбуждения в длинноволновую область (от 320 до 370 нм) происходит увеличение интенсивности эмиссии в спектральной полосе 400-550 нм (переход $S_1 \rightarrow S_0$ в лиганде), а интенсивность ион-центрированной люминесценции уменьшается. При этом XY-координаты на цветовой диаграмме укладываются в прямую линию, что позволяет предсказывать цвет излучения (от зеленого до синего) люминофора

в зависимости от длины волны возбуждающего излучения в диапазоне от 320 до 370 нм (рис. 59.3).

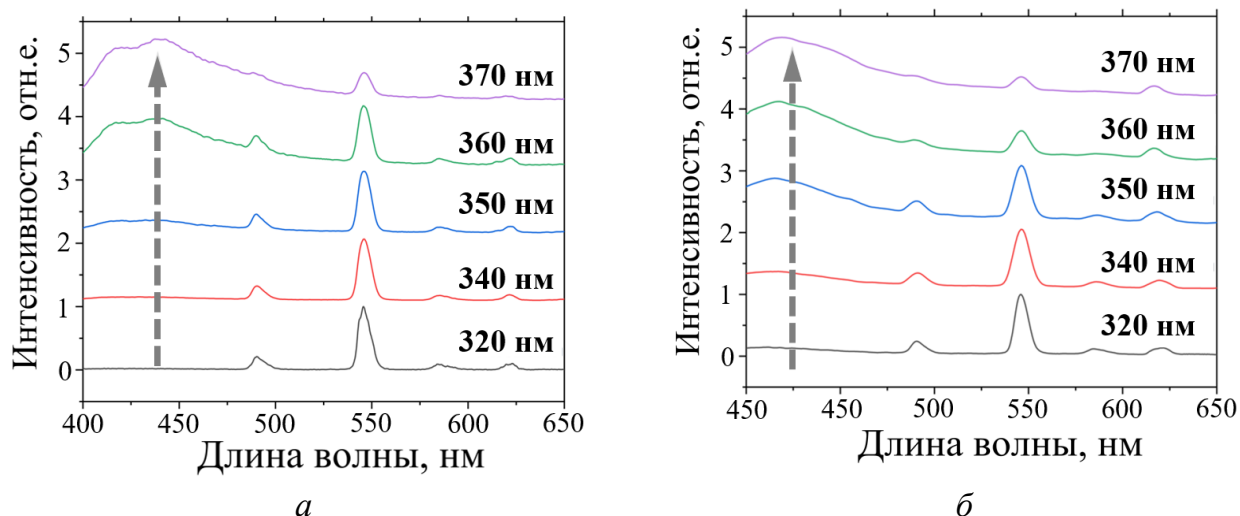


Рисунок 58.3 – Спектры люминесценции **29.2** и **30.2** при различных длинах волн оптического возбуждения ($T = 300$ К).

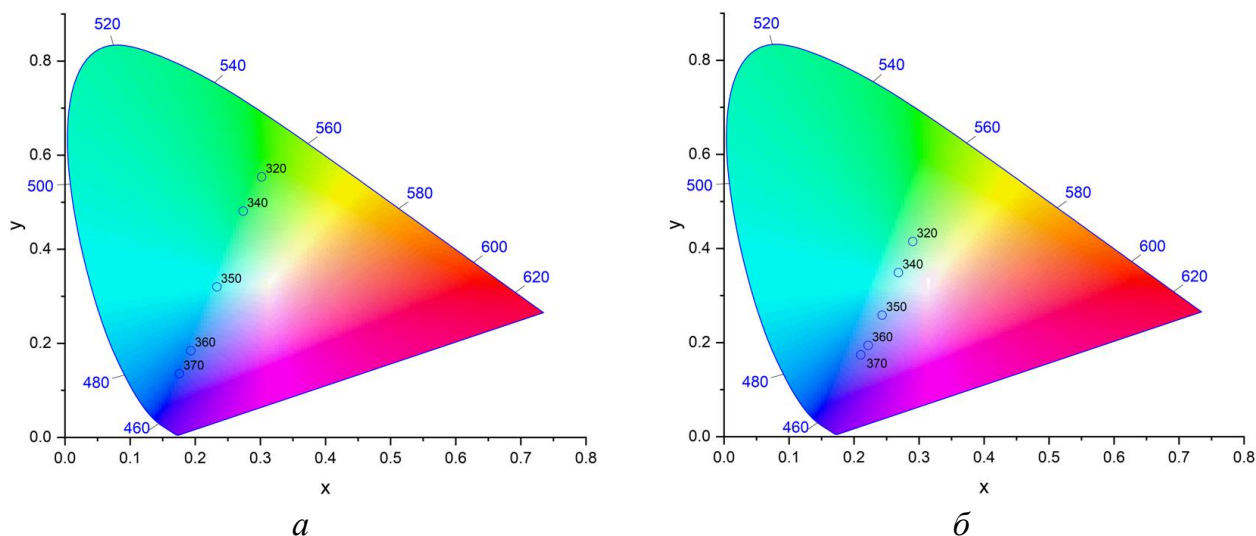


Рисунок 59.3 – Цветовые диаграммы для комплексов **29.2** и **30.2**.

Энергия уровня T_1 лиганда L^{29} в тетрадерных комплексах была оценена по описанной выше методике из спектра фосфоресценции комплекса **31.2Ga**, зарегистрированного при температуре 77 К, и составила 16150 см^{-1} (рис. 60.3).

Для комплекса **31.2Eu** при возбуждении на длинах волн от 300 до 400 нм ионцентрированная люминесценция иона Eu^{3+} не наблюдалась.

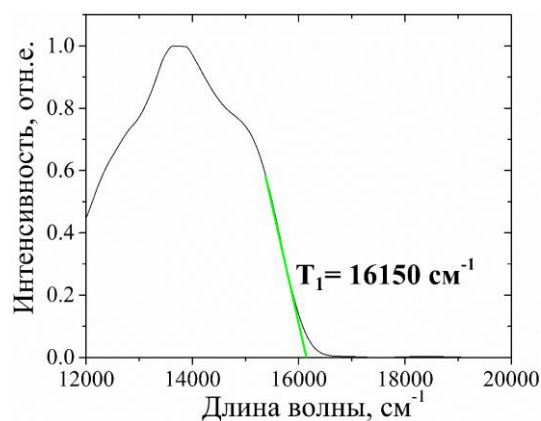


Рисунок 60.3 – Спектр фосфоресценции комплекса **31.2Gd** при 77 К.

Комплекс **31.2Tb** проявляет люминесценцию при оптическом возбуждении в широком спектральном диапазоне от 280 до 500 нм. При оптическом возбуждении на длине волны 320 нм комплекс демонстрирует желтое свечение ион-центрированной люминесценции Tb³⁺ (оптические переходы ⁵D₄→⁷F₆ (491 нм), ⁵D₄→⁷F₅ (547 нм), ⁵D₄→⁷F₄ (585 нм), ⁵D₄→⁷F₃ (622 нм) и ⁵D₄→⁷F₂ (644 нм)) (рис. 61.3 а). При возбуждении в области 390 нм комплекс проявляет только флуоресценцию ($\tau_{\text{набл}} = 7$ нс) и фосфоресценцию ($\tau_{\text{набл}} = 770$ нс и 3.2 мкс) лигандного окружения с оранжевой эмиссией (рис. 61.3 б). На рис. 61.3 а видно, что край коротковолновой полосы фосфоресценции лигандного окружения лежит в области 550 нм, и при этом полоса фосфоресценции спектрально не перекрывается с высокоэнергетической полосой люминесценции иона Tb³⁺ (⁵D₄→⁷F₆ (491 нм)).

Ввиду несоответствия энергий возбужденного триплетного уровня лиганда (16150 см⁻¹) и резонансного уровня ⁵D₄ иона Tb³⁺ (20550 см⁻¹), прямая передача энергии с триплетного уровня невозможна. Однако, поскольку ион-центрированная люминесценция все же наблюдается при возбуждении в дальней УФ области (320 нм) (рис. 61.3 а), можно предположить, что сенсibilизация люминесценции иона Tb³⁺ происходит за счет передачи энергии от высших возбужденных синглетных уровней лиганда к уровню ⁵D₄. Сенсibilизация люминесценции через состояния с переносом заряда с лиганда на ион (LMCT) в данном случае не рассматривается, поскольку ион Tb³⁺ обладает высоким потенциалом восстановления.

Рассчитанные значения фотофизических параметров для всех комплексов европия(III), а также данные для известных в литературе соединений представлены в таблице 18.3.

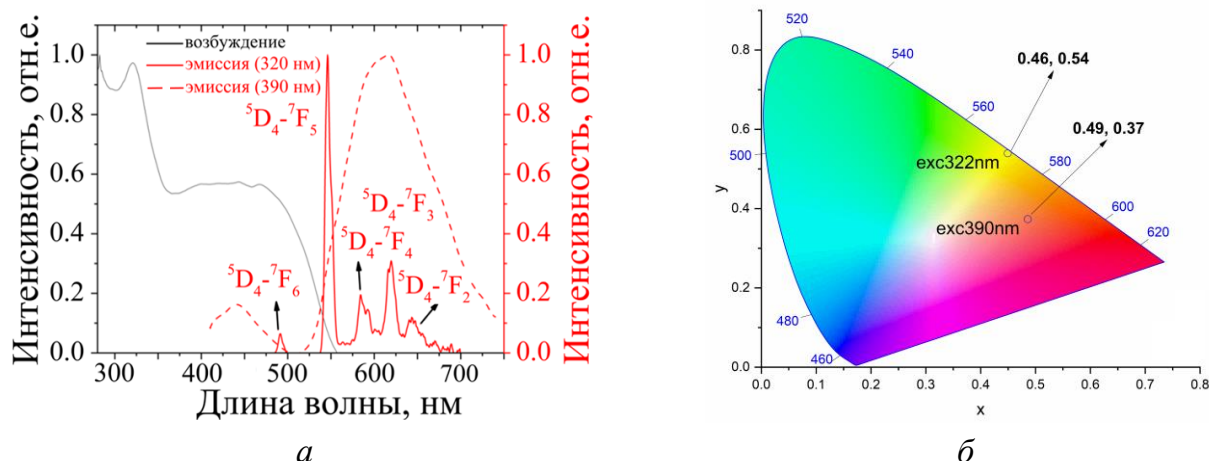


Рисунок 61.3 – Спектры возбуждения и фотолюминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 320, 390 \text{ нм}$) (а) и цветовая диаграмма (б) для комплекса **31.2**_{Eu} ($T = 300 \text{ К}$).

Таблица 18.3 – Фотофизические параметры* комплексов **28.2**_{Eu}–**30.2**_{Eu} и некоторых известных соединений европия(III).

Соединение	E_{T_1} , см^{-1}	k_{grad} , с^{-1}	k_{ngrad} , с^{-1}	$\tau_{\text{набл}}$, мс	Q_{Ln}^{Ln} , %	Q_{Ln}^L , %	η
Eu(NO₃)₃·6H₂O [186]	–	198	1855	0.26	9	–	–
28.2 _{Eu}	20500	290	3710	0.25	7	–	–
[Eu(hfac)₃(H₂O)₂] [187]	22300	–**	–**	0.30	–**	3.96	–**
29.2 _{Eu}	20500	732	630	0.73	53.7	19.4	0.36
30.2 _{Eu}	22370	821	559	0.73	59.5	–	–
[Eu(acac)₃(H₂O)₃] [188]	24800	1127	2523	0.27	31	–	–

* E_{T_1} – энергия триплетного уровня; k_{grad} , k_{ngrad} – константы скорости излучательного и 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; η – коэффициент сенсibilизации.

** не указано

3.7. Заключение

В результате выполненной работы показано, что азометиновые лиганды на основе 4-амино-1,2,4-триазола являются гибкой платформой для синтеза координационных соединений $3d$ - и $4f$ -металлов, обладающих практически значимыми свойствами: магнитными, фотолюминесцентными, биологическими. Варьирование ароматического фрагмента при атоме углерода иминной связи и введение дополнительных донорных

центров можно легко осуществить на стадии синтеза азометина, что позволяет управлять структурой и свойствами координационных соединений, получаемых на основе лигандов данного класса. При этом выбор природы металлоцентра и исходного соединения – источника металла-комплексообразователя позволяет расширить возможности направленного синтеза и задать тип свойств, проявляемых формирующимся соединением.

ВЫВОДЫ

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

изменением вкладов интенсивности ион-центрированной люминесценции и флуоресценции лигандного окружения.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kazeminejad Z. Novel 1, 2, 4-Triazoles as Antifungal Agents / Kazeminejad Z., Marzi M., Shiroudi A., Kouhpayeh S.A., Farjam M., Zarenezhad E. // *BioMed Research International* – 2022. – Vol. 2022 – № 1 – P.4584846.
2. Aggarwal R. An insight on medicinal attributes of 1,2,4-triazoles / Aggarwal R., Sumran G. // *European Journal of Medicinal Chemistry* – 2020. – Vol. 205 – P.112652.
3. Kulkarni A.D. DNA cleavage and antimicrobial investigation of Co(II), Ni(II), and Cu(II) complexes with triazole Schiff bases: synthesis and spectral characterization / Kulkarni A.D., Patil S.A., Naik V.H., Badami P.S. // *Medicinal Chemistry Research* – 2011. – Vol. 20 – № 3 – P.346–354.
4. Chohan Z.H. Design, synthesis, and biological properties of triazole derived compounds and their transition metal complexes / Chohan Z.H., Hanif M. // *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry* – 2010. – Vol. 25 – № 5 – P.737–749.
5. Zafar W. A review: Pharmacological aspects of metal based 1,2,4-triazole derived Schiff bases / Zafar W., Sumrra S.H., Chohan Z.H. // *European Journal of Medicinal Chemistry* – 2021. – Vol. 222 – P.113602.
6. Moneo-Corcuera A. Crystal Structure and Magnetic Properties of Trinuclear Transition Metal Complexes (Mn^{II} , Co^{II} , Ni^{II} and Cu^{II}) with Bridging Sulfonate-Functionalized 1,2,4-Triazole Derivatives / Moneo-Corcuera A., Pato-Doldan B., Sánchez-Molina I., Nieto-Castro D., Galán-Mascarós J.R. // *Molecules* – 2021. – Vol. 26 – № 19 – P.6020.
7. Ouellette W. Solid state coordination chemistry of metal-1,2,4-triazolates and the related metal-4-pyridyltetrazolates / Ouellette W., Jones S., Zubieta J. // *CrystEngComm* – 2011. – Vol. 13 – № 14 – P.4457–4485.
8. Aromí G. Triazoles and tetrazoles: Prime ligands to generate remarkable coordination materials / Aromí G., Barrios L.A., Roubeau O., Gamez P. // *Coordination Chemistry Reviews* – 2011. – Vol. 255 – № 5 – P.485–546.
9. Wu Y. Coligand effects on the architectures and magnetic properties of octahedral cobalt(II) complexes with easy-axis magnetic anisotropy / Wu Y., Xi J., Yang J., Song W., Luo S., Wang Z., Liu X. // *CrystEngComm* – 2020. – Vol. 22 – № 13 – P.2297–2303.
10. Tao Y. Crystal structure, assembly process, and single-molecule magnet behavior of a triangular prismatic $\{Co_9\}$ cluster / Tao Y., Wang L.-N., Li H.-Y., Qin X.-H., Yao D., Huang F.-P. // *Dalton Transactions* – 2022. – Vol. 51 – № 43 – P.16653–16658.

11. Zhang Y.-J. Synthesis, crystal structures, HF-EPR, and magnetic properties of six-coordinate transition metal (Co, Ni, and Cu) compounds with a 4-amino-1,2,4-triazole Schiff-base ligand / Zhang Y.-J., Yin L., Li J., Hu Z.-B., Ouyang Z.-W., Song Y., Wang Z. // *RSC Advances* – 2020. – Vol. 10 – № 22 – P.12833–12840.
12. Bikas R. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of a pentanuclear Mn(III) cluster with 1,2,4-triazole based Schiff base ligand / Bikas R., Mirzakhani P., Noshiranzadeh N., Sanchiz J., Krawczyk M.S., Kalofolias D.A., Lis T. // *Inorganica Chimica Acta* – 2020. – Vol. 505 – P.119461.
13. Baumgartner M. Co-Processing of [Fe(NH₂trz)₃](2ns)₂ and UHMWPE into Materials Combining Spin Crossover and High Mechanical Strength / Baumgartner M., Schaller R., Smith P., Weymuth I., Caseri W. // *Sci* – 2021. – Vol. 3 – № 1 – P.7.
14. Kumar V. Room temperature light induced spin state switching in a Fe^{II} coordination polymer featuring a photo responsive anion / Kumar V., Rotaru A., Garcia Y. // *Journal of Materials Chemistry C* – 2022. – Vol. 10 – № 38 – P.14128–14134.
15. Yuan H. Spin Crossover Behavior of Fe^{II} Complexes Bridged by Thiophene-Functionalized Triazole Ligands with Different Sizes and Rigidities / Yuan H., Wo J.-G., Yue Z., Yu H.-B., Wang W.-P., Wang D. // *European Journal of Inorganic Chemistry* – 2023. – Vol. 26 – № 9 – P.e202200629.
16. Manzur J. Tuning the Emission of Homometallic Dy^{III}, Tb^{III}, and Eu^{III} 1-D Coordination Polymers with 2,6-Di(1H-1,2,4-triazole-1-yl-methyl)-4-R-phenoxo Ligands: Sensitization through the Singlet State / Manzur J., Fuentealba P., Gil Y., Pérez-Obando J., Morales Alfaro J., Vega Carvallo A.I., Aravena D., Santana R.C. de, Carneiro Neto A.N., Spodine E. // *Inorganic Chemistry* – 2023. – Vol. 62 – № 47 – P.19195–19207.
17. Gusev A. Triazole-based lanthanide(III) adducts: Photo- and thermochromic luminescence / Gusev A., Kiskin M., Lutsenko I., Svetogorov R., Veber S., Minakova O., Korshunov V., Taydakov I., Linert W. // *Journal of Luminescence* – 2021. – Vol. 238 – P.118305.
18. Akhtar M.N. Di- and octa-nuclear dysprosium clusters derived from pyridyl-triazole based ligand: {Dy₂} showing single molecule magnetic behaviour / Akhtar M.N., Liao X.-F., Chen Y.-C., Liu J.-L., Tong M.-L. // *Dalton Transactions* – 2017. – Vol. 46 – № 9 – P.2981–2987.
19. Xie S.-F. Structures, Single-Molecule Magnets, and Fluorescent Properties of Four Dinuclear Lanthanide Complexes Based on 4-Azotriazolyl-3-hydroxy-2-naphthoic Acid / Xie S.-F., Huang L.-Q., Zhong L., Lai B.-L., Yang M., Chen W.-B., Zhang Y.-Q., Dong W. //

Inorganic Chemistry – 2019. – Vol. 58 – № 9 – P.5914–5921.

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

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

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

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

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

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

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

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

28. Yeh C.-W. Silver(I) coordination polymers generated from asymmetrical Schiff-base ligands containing triazolyl and pyridyl rings / Yeh C.-W., Tsou C.-H., Lee H.-T., Tsai H.-A., Suen M.-C. // Polyhedron – 2015. – Vol. 92 – P.12–21.

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

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

31. Zhai B. Synthesis, Structures, Magnetic and Luminescent Properties of a Series of Iron(II) and Zinc(II) Coordination Frameworks with Versatile 4-Substitued 1, 2,4-Triazole Ligands / Zhai B., Li Z.-Y., Zhang X.-F., Wu X.-X., Guo J.-H., Huo J.-Z., Ding B. // Zeitschrift für

- anorganische und allgemeine Chemie – 2016. – Vol. 642 – № 3 – P.260–267.
32. Sun X. Poly[[diaqua-{N-[1-(3-pyrid-yl)ethyl-idene]-4H-1,2,4-triazol-4-amine}zinc(II)] bis-(perchlorate)] / Sun X., He X., Wang W., Miao D., Sun Q. // *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* – 2009. – Vol. 65 – № 5 – P.m518–m519.
33. Liu Q. Asymmetric Coordination Toward a Photoinduced Single-Chain Magnet Showing High Coercivity Values / Liu Q., Hu J.-X., Meng Y.-S., Jiang W.-J., Wang J.-L., Wen W., Wu Q., Zhu H.-L., Zhao L., Liu T. // *Angewandte Chemie* – 2021. – Vol. 133 – № 19 – P.10631–10635.
34. Gerloch M. Crystal and molecular structure of μ -oxo-bis-[NN'-ethylenebis(salicylideneiminato)iron(III)]-bispyridine / Gerloch M., D. McKenzie E., C. Towl A.D. // *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* – 1969. – Vol. 0 – № 0 – P.2850–2858.
35. Herchel R. Dinuclear and 1D iron(III) Schiff base complexes bridged by 4-salicylideneamino-1,2,4-triazolate: X-ray structures and magnetic properties / Herchel R., Pavelek L., Trávníček Z. // *Dalton Transactions* – 2011. – Vol. 40 – № 44 – P.11896–11903.
36. Wu T. Chirality Transfer in Magnetic Coordination Complexes Monitored by Vibrational and Electronic Circular Dichroism / Wu T., Zhang X.-P., You X.-Z., Li Y.-Z., Bouř P. // *ChemPlusChem* – 2014. – Vol. 79 – № 5 – P.698–707.
37. Zhang Y. Syntheses, Structure Analyses and Thermal Stabilities of Two Schiff Base Metal Complexes / Zhang Y., Chen S., Fan G., Zhao Z., Gao S. // *Chinese Journal of Chemistry* – 2009. – Vol. 27 – № 9 – P.1697–1702.
38. Garcia Y. Spin Transition Charted in a Fluorophore-Tagged Thermochromic Dinuclear Iron(II) Complex / Garcia Y., Robert F., Naik A.D., Zhou G., Tinant B., Robeyns K., Michotte S., Piraux L. // *Journal of the American Chemical Society* – 2011. – Vol. 133 – № 40 – P.15850–15853.
39. Scott H.S. Spin Crossover in Polymeric Materials Using Schiff Base Functionalized Triazole Ligands / Scott H.S., Ross T.M., Moubaraki B., Murray K.S., Neville S.M. // *European Journal of Inorganic Chemistry* – 2013. – Vol. 2013 – № 5–6 – P.803–812.
40. Wang Y. Tuned Triazolatesilver(I) Luminescent Complexes from Zero- to Three-Dimensionality Based on Bi- to Tetratopic Bridged Ligands / Wang Y., Ding B., Cheng P., Liao D.-Z., Yan S.-P. // *Inorganic Chemistry* – 2007. – Vol. 46 – № 6 – P.2002–2010.
41. Wang Y. Synthesis, Crystal Structure, and Characterization of New Tetranuclear Ag(I)

Complexes with Triazole Bridges / Wang Y., Yi L., Yang X., Ding B., Cheng P., Liao D.-Z., Yan S.-P. // *Inorganic Chemistry* – 2006. – Vol. 45 – № 15 – P.5822–5829.

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

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

44. Zhang H.-Y. A Novel Copper(II) Complex Based on 4-Amino-1,2,4-triazole Schiff-base: Synthesis, Crystal Structure, Spectral Characterization, and Hirshfeld Surface Analysis / Zhang H.-Y., Xiao Y., Zhu Y. – 2017. – Vol. 36 – № 5 – P.848–855.

45. Zhang S.-H. Highly efficient electrochemiluminescence based on 4-amino-1,2,4-triazole Schiff base two-dimensional Zn/Cd coordination polymers / Zhang S.-H., Wang J.-M., Zhang H.-Y., Fan Y.-P., Xiao Y. // *Dalton Transactions* – 2017. – Vol. 46 – № 2 – P.410–419.

46. Zeng Y. Synthesis, crystal structures, fluorescence, electrochemiluminescent properties, and Hirshfeld surface analysis of four Cu/Mn Schiff-base complexes / Zeng Y., Zhang H., Zhang Y., Ji F., Liang J., Zhang S. // *Applied Organometallic Chemistry* – 2020. – Vol. 34 – № 8 – P.e5712.

47. Creaven B.S. Quinolin-2(1*H*)-one-triazole derived Schiff bases and their Cu(II) and Zn(II) complexes: Possible new therapeutic agents / Creaven B.S., Devereux M., Foltyn A., McClean S., Rosair G., Thangella V.R., Walsh M. // *Polyhedron* – 2010. – Vol. 29 – № 2 – P.813–822.

48. Sun Q. Construction of a dinuclear silver(I) coordination complex with a Schiff base containing 4-amino-1,2,4-triazole ligands / Sun Q., Zheng F., Sun X., Wang W. // *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* – 2009. – Vol. 65 – № 3 – P.m283–m284.

49. Bouhidel Z. Synthesis, spectroscopic characterization, crystal structure, Hirshfeld surface analysis and antimicrobial activities of two triazole Schiff bases and their silver complexes / Bouhidel Z., Cherouana A., Durand P., Doudouh A., Morini F., Guillot B., Dahaoui S. // *Inorganica Chimica Acta* – 2018. – Vol. 482 – P.34–47.

50. Carabineiro S.A. Synthesis, Structure and Magnetic Behavior of Five-Coordinate Bis(iminopyrrolyl) Complexes of Cobalt(II) containing PMe₃ and THF Ligands / Carabineiro S.A., Bellabarba R.M., Gomes P.T., Pasco S.I., Veiros L.F., Freire C., Pereira L.C.J., Henriques

- R.T., Oliveira M.C., Warren J.E. // *Inorganic Chemistry* – 2008. – Vol. 47 – № 19 – P.8896–8911.
51. Gomes C.S.B. Further iminopyrrolyl complexes of nickel, cobalt, iron and copper: Synthesis and structural characterisation / Gomes C.S.B., Duarte M.T., Gomes P.T. // *Journal of Organometallic Chemistry* – 2014. – Vol. 760 – P.167–176.
52. Li R. Di- μ -chlorido-bis-({2-[1-(2-pyridyl-ethyl-imino)ethyl]pyrrolato- κ_3 N,N',N''}-copper(II)} / Li R., Zhao P., Tang G., Tang X. // *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* – 2008. – Vol. 64 – № 10 – P.m339–m341.
53. Wansapura C.M. From Planar Toward Tetrahedral Copper(II) Complexes: Structural and Electron Paramagnetic Resonance Studies of Substituent Steric Effects in an Extended Class of Pyrrolate-Imine Ligands / Wansapura C.M., Juyoung C., Simpson J.L., Szymanski D., Eaton G.R., Eaton S.S., Fox S. // *Journal of Coordination Chemistry* – 2003. – Vol. 56 – № 11 – P.975–993.
54. Li A.-M. Abrupt Spin Crossover Behavior in a Linear *N1,N2*-Triazole Bridged Trinuclear Fe(II) Complex / Li A.-M., Hochdörffer T., Wolny J.A., Schünemann V., Rentschler E. // *Magnetochemistry* – 2018. – Vol. 4 – № 3 – P.34.
55. Li A.-M. 1,2,4-Triazole Schiff base directed synthesis of polynuclear iron complexes: Investigating the magnetic properties going from a dimer to a 1D chain to a 3D framework / Li A.-M., Rentschler E. // *Polyhedron* – 2018. – Vol. 154 – P.364–372.
56. Fernandez-Bartolome E. A robust and unique iron(II) mosaic-like MOF / Fernandez-Bartolome E., Santos J., Khodabakhshi S., McCormick L.J., Teat S.J., Pipaon C.S. de, Galan-Mascarós J.R., Martín N., Costa J.S. // *Chemical Communications* – 2018. – Vol. 54 – № 44 – P.5526–5529.
57. Zhou A.-J. Effect of the Schiff-base-containing triazole ligand and counter anion on the construction of dimeric silver and polynuclear copper complexes / Zhou A.-J., Li M., Liang J.-J., Chen J.-C., Zhang J.-H., Ding S., Tong M.-L. // *Polyhedron* – 2012. – Vol. 48 – № 1 – P.117–124.
58. Klein Y.M. Structure and Magnetic Properties of the Spin Crossover Linear Trinuclear Complex $[\text{Fe}_3(\text{furtrz})_6(\text{ptol})_2(\text{MeOH})_4] \cdot 4(\text{ptol}) \cdot 4(\text{MeOH})$ (furtrz: furanylidene-4*H*-1,2,4-triazol-4-amine ptol: p-tolylsulfonate) / Klein Y.M., Sciortino N.F., Housecroft C.E., Kepert C.J., Neville S.M. // *Magnetochemistry* – 2016. – Vol. 2 – № 1 – P.7.
59. Zaiter S. Heteroatom substitution effects in spin crossover dinuclear complexes / Zaiter S.,

- Kirk C., Taylor M., Klein Y.M., Housecroft C.E., Sciortino N.F., Clements J.E., Cooper R.I., Kepert C.J., Neville S.M. // Dalton Transactions – 2019. – Vol. 48 – № 21 – P.7337–7343.
60. Drabent K. New porous crystals of Cu(I) complexes with Schiff-base-containing triazole ligands / Drabent K., Białońska A., Ciunik Z. // Inorganic Chemistry Communications – 2004. – Vol. 7 – № 2 – P.224–227.
61. Drabent K. Synthesis, Crystallographic and Spectroscopic Studies of Dimeric CuI Complexes with Schiff-Base-Containing Triazole Ligands / Drabent K., Ciunik Z., Chmielewski P.J. // European Journal of Inorganic Chemistry – 2003. – Vol. 2003 – № 8 – P.1548–1554.
62. Białońska A. Reversible guest vapour sorption in breathing crystals of a discrete ionic binuclear Cu(I) complex / Białońska A., Drabent K., Filipowicz B., Siczek M. // CrystEngComm – 2013. – Vol. 15 – № 46 – P.9859–9862.
63. Drabent K. X-ray Crystal Structures, Electron Paramagnetic Resonance, and Magnetic Studies on Strongly Antiferromagnetically Coupled Mixed μ -Hydroxide- μ - N^1,N^2 -Triazole-Bridged One Dimensional Linear Chain Copper(II) Complexes / Drabent K., Ciunik Z., Ozarowski A. // Inorganic Chemistry – 2008. – Vol. 47 – № 8 – P.3358–3365.
64. Drabent K. Copper(I) Complexes with N^4 -Functionalized-1,2,4-Triazole and Bidentate Spacer Ligands: From One- to Three-Dimensional Architecture / Drabent K., Ciunik Z. // Crystal Growth & Design – 2009. – Vol. 9 – № 8 – P.3367–3375.
65. Białońska A. 1-D linear coordination polymers of Cu(II) with N^4 -substituted 1,2,4-triazoles and 4,4'-bipyridine / Białońska A., Ciunik Z., Drabent K. // Journal of Molecular Structure – 2010. – Vol. 970 – № 1 – P.111–116.
66. Zhang Y. Syntheses and structure analyses of one triazole schiff base manganic complex / Zhang Y., Fan G. – 2011. – Vol. 27 – № 10 – P.2039–2044.
67. Roubeau O. Dinuclear Complexes with a Triple $N1,N2$ -Triazole Bridge That Exhibit Partial Spin Crossover and Weak Antiferromagnetic Interactions / Roubeau O., Gamez P., Teat S.J. // European Journal of Inorganic Chemistry – 2013. – Vol. 2013 – № 5–6 – P.934–942.
68. Cheng X. Thermal and light induced spin crossover behavior of a dinuclear Fe(II) compound / Cheng X., Yang Q., Gao C., Wang B.-W., Shiga T., Oshio H., Wang Z.-M., Gao S. // Dalton Transactions – 2015. – Vol. 44 – № 25 – P.11282–11285.
69. Wang J.-L. Synergic on/off Photoswitching Spin State and Magnetic Coupling between Spin Crossover Centers / Wang J.-L., Liu Q., Meng Y.-S., Zheng H., Zhu H.-L., Shi Q., Liu T. // Inorganic Chemistry – 2017. – Vol. 56 – № 17 – P.10674–10680.

70. Лидер Е.В. Синтез и исследование N-(1-фенилэтилиден)-N-(4H-1,2,4-триазол-4-ил)аминa, N'-(4H-1,2,4-триазол-4-ил)бензамидина и комплексных соединений кобальта(II), никеля(II), меди(II) на их основе / Лидер Е.В., Пересыпкина Е.В., Волкова К.А., Абрамова Е.В., Шведенков Ю.Г., Икорский В.Н., Шелудякова Л.А., Смоленцев А.И., Лавренива Л.Г. // Известия Академии Наук. Серия Химическая – 2008. – № 9 – P.1897–1908.
71. Li P. Recent progress in the lanthanide-complexes based luminescent hybrid materials / Li P., Li H. // Coordination Chemistry Reviews – 2021. – Vol. 441 – P.213988.
72. Long J. Luminescent Schiff-Base Lanthanide Single-Molecule Magnets: The Association Between Optical and Magnetic Properties / Long J. // Frontiers in Chemistry – 2019. – Vol. 7.
73. Hua L. Manipulating a series of Ln-based helix chains or dinuclear complexes by designing two types of Schiff-based ligands: Structure and magnetic properties / Hua L., Zheng F.-W., Chen H.-T., Wang L., Li D.-J., Yang L., Han F.-J., Duan X.-Y., Liu T.-T., Wang W.-X. // Journal of Solid State Chemistry – 2021. – Vol. 303 – P.122463.
74. Long J. Recent advances in luminescent lanthanide based Single-Molecule Magnets / Long J., Guari Y., Ferreira R.A.S., Carlos L.D., Larionova J. // Coordination Chemistry Reviews – 2018. – Vol. 363 – P.57–70.
75. Sun Q. Bis{4-[(4H-1,2,4-triazol-4-yl)iminomethyl]pyridinium} diaquapentanitratocerate(III) / Sun Q., Zheng F., Sun X., Wang W. // Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online – 2009. – Vol. 65 – № 1 – P.m124–m124.
76. Zhao Q. Synthesis and Fluorescence Property of New La³⁺ Complex / Zhao Q., Mao J., Zhou H., Hu Q., Liu W. // Spectroscopy and Spectral Analysis – 2009. – Vol. 29 – № 12 – P.3332–3334.
77. Abu-Yamin A.-A. Synthesis, characterization, and crystal structure of Ln^{III} – (1E,2E)-3-(furan-2-yl)-N-(4H-1,2,4-triazol-4-yl)prop-2-en-1-imine / Abu-Yamin A.-A. // Journal of Coordination Chemistry – 2022. – Vol. 75 – № 3–4 – P.401–412.
78. Hayami S. Spin-state switches in molecular materials chemistry / Hayami S., M. Holmes S., A. Halcrow M. // Journal of Materials Chemistry C – 2015. – Vol. 3 – № 30 – P.7775–7778.
79. Лавренива Л.Г. Спин-кроссовер в новых комплексах железа(II) с 2,6-бис(бензимидазол-2-ил)пиридином / Лавренива Л.Г., Дюкова И.И., Коротаев Е.В., Шелудякова Л.А., Варнек В.А. // Журнал Неорганической Химии – 2020. – Vol. 65 – № 1 – P.34–39.

80. Lavrenova L.G. Spin Crossover and Thermochromism of Iron(II) Coordination Compounds with 1,2,4-Triazoles and Tris(pyrazol-1-yl)methanes / Lavrenova L.G., Shakirova O.G. // European Journal of Inorganic Chemistry – 2013. – Vol. 2013 – № 5–6 – P.670–682.
81. Dîrtu M.M. Two-Step Spin Transition in a 1D Fe^{II} 1,2,4-Triazole Chain Compound / Dîrtu M.M., Schmit F., Naik A.D., Rusu I., Rotaru A., Rackwitz S., Wolny J.A., Schünemann V., Spinu L., Garcia Y. // Chemistry – A European Journal – 2015. – Vol. 21 – № 15 – P.5843–5855.
82. F. Sciortino N. Four-step iron(II) spin state cascade driven by antagonistic solid state interactions / F. Sciortino N., A. Zenere K., E. Corrigan M., J. Halder G., Chastanet G., Létard J.-F., J. Kepert C., M. Neville S. // Chemical Science – 2017. – Vol. 8 – № 1 – P.701–707.
83. Ezzedinloo L. Hierarchical Spin-Crossover Cooperativity in Hybrid 1D Chains of Fe^{II}-1,2,4-Triazole Trimers Linked by [Au(CN)₂]⁻ Bridges / Ezzedinloo L., Zenere K.A., Xie Z., Ahmed M., Scottwell S., Bhadbhade M., Brand H.E.A., Clegg J.K., Hua C., Sciortino N.F., Parker L.C., Powell B.J., Kepert C.J., Neville S.M. // Chemistry – A European Journal – 2021. – Vol. 27 – № 16 – P.5136–5141.
84. Klein Y.M. Spin crossover intermediate plateau stabilization in a flexible 2-D Hofmann-type coordination polymer / Klein Y.M., Sciortino N.F., Ragon F., Housecroft C.E., Kepert C.J., Neville S.M. // Chemical Communications – 2014. – Vol. 50 – № 29 – P.3838–3840.
85. Sciortino N.F. Exploiting Pressure To Induce a “Guest-Blocked” Spin Transition in a Framework Material / Sciortino N.F., Ragon F., Zenere K.A., Southon P.D., Halder G.J., Chapman K.W., Piñeiro-López L., Real J.A., Kepert C.J., Neville S.M. // Inorganic Chemistry – 2016. – Vol. 55 – № 20 – P.10490–10498.
86. Murphy M.J. Guest Programmable Multistep Spin Crossover in a Porous 2-D Hofmann-Type Material / Murphy M.J., Zenere K.A., Ragon F., Southon P.D., Kepert C.J., Neville S.M. // Journal of the American Chemical Society – 2017. – Vol. 139 – № 3 – P.1330–1335.
87. A. Zenere K. Increasing spin crossover cooperativity in 2D Hofmann-type materials with guest molecule removal / A. Zenere K., G. Duyker S., Trzop E., Collet E., Chan B., W. Doheny P., J. Kepert C., M. Neville S. // Chemical Science – 2018. – Vol. 9 – № 25 – P.5623–5629.
88. Dong Y.-N. Spin crossover of a dinuclear Fe(II) complex in the *trans*-isomeric structure / Dong Y.-N., Xue J.-P., Yu M., Tao J. // Inorganic Chemistry Communications – 2022. – Vol. 140 – P.109475.
89. Robert F. Engineering Solid-State Molecular Switches: *N*-Salicylidene *N*-Heterocycle

- Derivatives / Robert F., Naik A.D., Hidara F., Tinant B., Robiette R., Wouters J., Garcia Y. // *European Journal of Organic Chemistry* – 2010. – Vol. 2010 – № 4 – P.621–637.
90. Safin D.A. 1,2,4-Triazole-based molecular switches: crystal structures, Hirshfeld surface analysis and optical properties / Safin D.A., Robeyns K., Garcia Y. // *CrystEngComm* – 2016. – Vol. 18 – № 38 – P.7284–7296.
91. Bovkunova A.A. Two types of Ln_2Cu_2 hydroxo-trimethylacetate complexes with 0D and 1D motifs: synthetic features, structural differences, and slow magnetic relaxation / Bovkunova A.A., Vazhina E.S., Evstifeev I.S., Nelyubina Y.V., Shmelev M.A., Babeshkin K.A., Efimov N.N., Kiskin M.A., Eremenko I.L. // *Dalton Transactions* – 2021. – Vol. 50 – № 35 – P.12275–12286.
92. Троянов С.И. Кристаллическое строение карбоксилатов меди(II): безводного $\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_9\text{COO})_4$ и аддукта $\text{Cu}_2(\text{Me}_3\text{CCOO})_4 \cdot 2\text{Me}_3\text{CCOOH}$ / Троянов С.И., Ильина Е.Г., Дунаева К.М. – 1991. – Vol. 17 – P.1692–1697.
93. Фомина И.Г. Синтез, структура и термическое поведение полимерного пивалата цинка(II) / Фомина И.Г., Чернышев В.В., Великодный Ю.А., Быков М.А., Малкерова И.П., Алиханян А.С., Заворотный Ю.С., Доброхотова (Грановская) Ж.В., Еременко И.Л. // *Известия Академии Наук. Серия Химическая* – 2013. – № 2 – P.429.
94. Xu H.-B. Syntheses, structures and photophysical properties of heterotrinnuclear Zn_2Ln clusters ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Yb}$) / Xu H.-B., Zhong Y.-T., Zhang W.-X., Chen Z.-N., Chen X.-M. // *Dalton Transactions* – 2010. – Vol. 39 – № 24 – P.5676–5682.
95. Илюхин А.Б. Новые сольватные полиморфы трис-ацетилацетонатов лантанидов. Кристаллическая структура $[\text{Ln}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \text{Solv}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}$; $\text{Solv} = \text{Thf}, \text{H}_2\text{O} + \text{EtOH}, \text{MeOH}$) / Илюхин А.Б., Гавриков А.В., Доброхотова (Грановская) Ж.В., Новоторцев В.М. // *Журнал Неорганической Химии* – 2018. – Vol. 63 – № 9 – P.1161–1166.
96. SMART (control) and SAINT (integration) Software // – 1997.
97. Sheldrick G.M. SADABS // – 1997.
98. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL / Sheldrick G.M. // *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry* – 2015. – Vol. 71 – № 1 – P.3–8.
99. Dolomanov O.V. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program / Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J. a. K., Puschmann H. // *Journal of Applied Crystallography* – 2009. – Vol. 42 – № 2 – P.339–341.
100. Alvarez S. Continuous symmetry measures of penta-coordinate molecules: Berry and non-

Berry distortions of the trigonal bipyramid / Alvarez S., Llundell M. // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions – 2000. – № 19 – P.3288–3303.

101. Casanova D. The rich stereochemistry of eight-vertex polyhedra: a continuous shape measures study / Casanova D., Llundell M., Alemany P., Alvarez S. // Chemistry (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany) – 2005. – Vol. 11 – № 5 – P.1479–1494.

102. Almansori A.K. Magnetic Exchange Coupling in Macrocyclic Cobalt(II) Complexes: The Influence of Bridging Ligands and Choice of the Computational Methodologies / Almansori A.K., Al-Ameed K., Obies M., Abd-Suhail F.S. // ChemistrySelect – 2023. – Vol. 8 – № 41 – P.e202302629.

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

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

105. Alemón-Medina R. Induction of oxidative damage by copper-based antineoplastic drugs (Casiopéinas[®]) / Alemón-Medina R., Breña-Valle M., Muñoz-Sánchez J.L., Gracia-Mora M.I., Ruiz-Azuara L. // Cancer Chemotherapy and Pharmacology – 2007. – Vol. 60 – № 2 – P.219–228.

106. Salih B.D. Biological activity and laser efficacy of new Co (II), Ni (II), Cu (II), Mn (II) and Zn (II) complexes with phthalic anhydride / Salih B.D., Dalaf A.H., Alheety M.A., Rashed W.M., Abdullah I.Q. // Materials Today: Proceedings – 2021. – Vol. 43 – P.869–874.

107. Enamullah M. Copper(II)-salicylaldehyde/-methoxy(pyridine-2-yl)methanolate complexes *via* in-situ hydrolysis of Schiff bases / Enamullah M., Chamayou A.-C., Banu K.S., Kautz A.C., Janiak C. // Inorganica Chimica Acta – 2017. – Vol. 464 – P.186–194.

108. Mukherjee P. Anion-Directed Template Synthesis and Hydrolysis of Mono-Condensed Schiff Base of 1,3-Pentanediamine and *o*-Hydroxyacetophenone in Ni(II) and Cu(II) Complexes / Mukherjee P., Drew M.G.B., Ghosh A. // European Journal of Inorganic Chemistry – 2008. – Vol. 2008 – № 21 – P.3372–3381.

109. Naiya S. Carbonyl compound dependent hydrolysis of mono-condensed Schiff bases: A

- trinuclear Schiff base complex and a mononuclear mixed-ligand ternary complex of copper(II) / Naiya S., Sarkar B., Song Y., Ianelli S., Drew M.G.B., Ghosh A. // *Inorganica Chimica Acta* – 2010. – Vol. 363 – № 11 – P.2488–2495.
110. Cruz C. Novel Linear Trinuclear Cu^{II} Compound with Trapped Chiral Hemiaminal Ligand: Magnetostructural Study / Cruz C., Audebrand N., Páez-Hernández D., Paredes-García V. // *Magnetochemistry* – 2023. – Vol. 9 – № 7 – P.175.
111. Sarkar B. Trinuclear Cu(II) complexes containing peripheral ketonic oxygen bridges and a μ_3 -OH core: Steric influence on their structures and existence / Sarkar B., Sinha Ray M., Drew M.G.B., Figuerola A., Diaz C., Ghosh A. // *Polyhedron* – 2006. – Vol. 25 – № 16 – P.3084–3094.
112. Das G. Syntheses and X-ray Structures of Mixed-Ligand Salicylaldehyde Complexes of Mn(III), Fe(III), and Cu(II) Ions: Reactivity of the Mn(III) Complex toward Primary Monoamines and Catalytic Epoxidation of Olefins by the Cu(II) Complex / Das G., Shukla R., Mandal S., Singh R., Bharadwaj P.K., Hall J. van, Whitmire K.H. // *Inorganic Chemistry* – 1997. – Vol. 36 – № 3 – P.323–329.
113. Mandal D. Self-Assembly of an Azido-Bridged [Ni^{II}₆] Cluster Featuring Four Fused Defective Cubanes / Mandal D., Bertolasi V., Ribas-Ariño J., Aromí G., Ray D. // *Inorganic Chemistry* – 2008. – Vol. 47 – № 9 – P.3465–3467.
114. Dîrtu M.M. New Mononuclear Cu(II) Complexes and 1D Chains with 4-Amino-4H-1,2,4-triazole / Dîrtu M.M., Boland Y., Gillard D., Tinant B., Robeyns K., Safin D.A., Devlin E., Sanakis Y., Garcia Y. // *International Journal of Molecular Sciences* – 2013. – Vol. 14 – № 12 – P.23597–23613.
115. Senapati T. Metalation Studies of Carbophosphazene-Based Coordination Ligands: Metallacages to Polymeric Networks / Senapati T., Dey A., Kumar V., Chandrasekhar V. // *Crystal Growth & Design* – 2020. – Vol. 20 – № 4 – P.2660–2669.
116. Rocco D. Single and Double-Stranded 1D-Coordination Polymers with 4'-(4-Alkyloxyphenyl)-3,2':6',3''-terpyridines and {Cu₂(μ -OAc)₄} or {Cu₄(μ_3 -OH)₂(μ -OAc)₂(μ_3 -OAc)₂(AcO- κ O)₂} Motifs / Rocco D., Manfroni G., Prescimone A., Klein Y.M., Gawryluk D.J., Constable E.C., Housecroft C.E. // *Polymers* – 2020. – Vol. 12 – № 2 – P.318.
117. Nijs T. The Different Faces of 4'-Pyrimidinyl-Functionalized 4,2':6',4''-Terpyridines: Metal–Organic Assemblies from Solution and on Au(111) and Cu(111) Surface Platforms / Nijs T., Klein Y.M., Mousavi S.F., Ahsan A., Nowakowska S., Constable E.C., Housecroft C.E.,

Jung T.A. // Journal of the American Chemical Society – 2018. – Vol. 140 – № 8 – P.2933–2939.

118. Bezuidenhout C.X. Solvatochromism as a probe to observe the solvent exchange process in a 1-D porous coordination polymer with 1-D solvent accessible channels / Bezuidenhout C.X., Esterhuysen C., Barbour L.J. // Chemical Communications – 2017. – Vol. 53 – № 41 – P.5618–5621.

119. Zhou J.-H. Syntheses, Structures, and Magnetic Properties of Unusual Nonlinear Polynuclear Copper(II) Complexes Containing Derivatives of 1,2,4-Triazole and Pivalate Ligands / Zhou J.-H., Cheng R.-M., Song Y., Li Y.-Z., Yu Z., Chen X.-T., Xue Z.-L., You X.-Z. // Inorganic Chemistry – 2005. – Vol. 44 – № 22 – P.8011–8022.

120. Polunin R.A. Synthesis, structures, sorption and magnetic properties of coordination polymers based on 3d metal pivalates and polydentate pyridine-type ligands / Polunin R.A., Burkovskaya N.P., Kolotilov S.V., Kiskin M.A., Bogomyakov A.S., Sotnik S.A., Eremenko I.L. // Russian Chemical Bulletin – 2014. – Vol. 63 – № 1 – P.252–266.

121. Back O. Photochemistry and Redox Chemistry of an Unsymmetrical Bimetallic Copper(I) Complex / Back O., Leppin J., Förster C., Heinze K. // Inorganic Chemistry – 2016. – Vol. 55 – № 19 – P.9653–9662.

122. Caovilla A. Zinc bis-pyrrolide-imine complexes: Synthesis, structure and application in ring-opening polymerization of *rac*-lactide / Caovilla A., Penning J.S., Pinheiro A.C., Hild F., Stieler R., Dagorne S., Casagrande O.L., Gil M.P. // Journal of Organometallic Chemistry – 2018. – Vol. 863 – P.95–101.

123. Tabatabaee M. 1,3-Sigmatropic Hydrogen Shift in 3-Amino-1H-1,2,4-Triazole During the Complexation of this Ligand with Cobalt (II) Ion, Single Crystal Structure of a New Trinuclear Co(II) 1,2,4-Triazole Complex / Tabatabaee M., Sharif M.A., Ghassemzadeh M., Shahriyari M. // Journal of Chemical Crystallography – 2011. – Vol. 41 – № 2 – P.127–131.

124. Zhong G. Understanding polymorphism formation in electrospun fibers of immiscible Poly(vinylidene fluoride) blends / Zhong G., Zhang L., Su R., Wang K., Fong H., Zhu L. // Polymer – 2011. – Vol. 52 – № 10 – P.2228–2237.

125. Savard D. Gradual spin crossover behaviour in a linear trinuclear FeII complex / Savard D., Cook C., Enright G.D., Korobkov I., Burchell T.J., Murugesu M. // CrystEngComm – 2011. – Vol. 13 – № 16 – P.5190–5197.

126. Li J. Triazole-directed fabrication of polyoxovanadate-based metal–organic frameworks as

efficient multifunctional heterogeneous catalysts for the Knoevenagel condensation and oxidation of alcohols / Li J., Wei C., Han Y., Mei Y., Cheng X., Huang X., Hu C. // Dalton Transactions – 2021. – Vol. 50 – № 29 – P.10082–10091.

127. Torzilli M.A. The interconversion of dichlorobis(*N-n*-propylsalicylaldimine)zinc(II) and bis(*N-n*-propylsalicylaldiminato)zinc(II) / Torzilli M.A., Colquhoun S., Doucet D., Beer R.H. // Polyhedron – 2002. – Vol. 21 – № 7 – P.697–704.

128. Yunusova S.N. Solid-state fluorescent 1,2,4-triazole zinc(II) complexes: Self-organization via bifurcated (NH)₂···Cl contacts / Yunusova S.N., Novikov A.S., Khoroshilova O.V., Kolesnikov I.E., Demakova M.Ya., Bolotin D.S. // Inorganica Chimica Acta – 2020. – Vol. 510 – P.119660.

129. Benaissa H. Syntheses, Crystal Structures, Luminescent Properties, and Electrochemical Synthesis of Group 12 Element Coordination Polymers with 4-Substituted 1,2,4-Triazole Ligands / Benaissa H., Wolff M., Robeyns K., Knör G., Van Hecke K., Campagnol N., Fransaer J., Garcia Y. // Crystal Growth & Design – 2019. – Vol. 19 – № 9 – P.5292–5307.

130. Klapötke T.M. Synthesis and Characterization of Tetrahedral Zinc(II) Complexes with 3,6,7-Triamino-7*H*-[1,2,4]triazolo[4,3-*b*][1,2,4]triazole as Nitrogen-Rich Ligand / Klapötke T.M., Schmid P.C., Stierstorfer J., Szimhardt N. // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie – 2016. – Vol. 642 – № 5 – P.383–389.

131. Chitrabalam S. Synthesis, Hirshfeld surface analysis, laser damage threshold, third-order nonlinear optical property and DFT computation studies of Dichlorobis(DL-valine)zinc(II): A spectroscopic approach / Chitrabalam S., Manimaran D., Hubert Joe I., Rastogi V.K., Ul Hassan I. // Optical Materials – 2018. – Vol. 75 – P.285–296.

132. Qiao D. Aggregation-induced emission enhancement and reversible mechanochromic luminescence of quinoline-based zinc(II)–Schiff base complexes / Qiao D., Wang J.-Y., Zhang L.-Y., Dai F.-R., Chen Z.-N. // Dalton Transactions – 2019. – Vol. 48 – № 29 – P.11045–11051.

133. González D. Homoleptic Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}, and Zn^{II} Complexes Based on 8-Hydroxyquinoline Schiff Base Derivative: a Combined Synthetic, Spectral, Structural, and Magnetic Study / González D., Arrué R., Matamala-Cea E., Arancibia R., Hamon P., Cador O., Roisnel T., Hamon J.-R., Novoa N. // European Journal of Inorganic Chemistry – 2018. – Vol. 2018 – № 43 – P.4720–4730.

134. Sheng L.-B. Heteronuclear and homonuclear Ni(II) complexes constructed based on 8-hydroxyquinoline-2-carbaldehyde oxime: Structure and its behavior in solution / Sheng L.-B.,

- Zhang F.-X., Liu M.-Q., Chen M.-S. // *Polyhedron* – 2019. – Vol. 173 – P.114108.
135. Rogolino D. Anti-proliferative effects of copper(II) complexes with hydroxyquinoline-thiosemicarbazone ligands / Rogolino D., Cavazzoni A., Gatti A., Tegoni M., Pelosi G., Verdolino V., Fumarola C., Cretella D., Petronini P.G., Carcelli M. // *European Journal of Medicinal Chemistry* – 2017. – Vol. 128 – P.140–153.
136. Chilton N.F. PHI: A powerful new program for the analysis of anisotropic monomeric and exchange-coupled polynuclear d- and f-block complexes / Chilton N.F., Anderson R.P., Turner L.D., Soncini A., Murray K.S. // *Journal of Computational Chemistry* – 2013. – Vol. 34 – № 13 – P.1164–1175.
137. Polunin R.A. Topology Control of Porous Coordination Polymers by Building Block Symmetry / Polunin R.A., Kolotilov S.V., Kiskin M.A., Cador O., Mikhalyova E.A., Lytvynenko A.S., Golhen S., Ouahab L., Ovcharenko V.I., Eremenko I.L., Novotortsev V.M., Pavlishchuk V.V. // *European Journal of Inorganic Chemistry* – 2010. – Vol. 2010 – № 32 – P.5055–5057.
138. Zhao X.-J. Structural Transformation from a Discrete Cu^{II}_4 Cluster to Two Extended $\text{Cu}^{\text{II}}_4 + \text{Cu}^{\text{II}}_1$ Chain-Based Three-Dimensional Frameworks by Changing the Spacer Functionality: Synthesis, Crystal Structures, and Magnetic Properties / Zhao X.-J. – 2016.
139. Yang E.-C. Structural diversity directed by switchable coordination of substitute groups in a ternary Cu^{II} -triazole-sulfoisophthalate self-assembly system: synthesis, crystal structures and magnetic behavior / Yang E.-C., Liu Z.-Y., Zhang C.-H., Yang Y.-L., Zhao X.-J. // *Dalton Transactions* – 2013. – Vol. 42 – № 5 – P.1581–1590.
140. Ю.В. РАКИТИН, В.Т. КАЛИННИКОВ. Современная магнетохимия. / Ю.В. РАКИТИН, В.Т. КАЛИННИКОВ.
141. Vos G. Linear trinuclear coordination compounds with 4-ethyl-1,2,4-triazole. Structure and magnetic properties / Vos G., Haasnoot J.G., Verschoor G.C., Reedijk J., Schaminee P.E.L. // *Inorganica Chimica Acta* – 1985. – Vol. 105 – № 1 – P.31–39.
142. Li M. Slow magnetic relaxation in two mononuclear trigonal antiprismatic $\text{Co}(\text{II})$ complexes / Li M., Zhao Q., Gao L., Zhang J., Zhai L., Niu X., Hu T. // *Polyhedron* – 2019. – Vol. 166 – P.1–6.
143. Ma X.-F. Solvent-Induced Structural Diversity and Magnetic Research of Two Cobalt(II) Complexes / Ma X.-F., Wang H.-L., Zhu Z.-H., Zou H.-H., Liu B., Wang Z., Ouyang Z.-W., Liang F.-P. // *ACS Omega* – 2019. – Vol. 4 – № 25 – P.20905–20910.

144. Kahn O. *Molecular Magnetism* // VCH Publishers. Inc. New York. –1993. – P. 380.
145. Mamontova E. Magneto-Luminescence Correlation in the Textbook Dysprosium(III) Nitrate Single-Ion Magnet / Mamontova E., Long J., Ferreira R.A.S., Botas A.M.P., Luneau D., Guari Y., Carlos L.D., Larionova J. // *Magnetochemistry* – 2016. – Vol. 2 – № 4 – P.41.
146. Kong M. Switchable slow relaxation of magnetization in photochromic dysprosium(III) complexes manipulated by a dithienylethene ligand / Kong M., Feng X., Li J., Wang J., Zhang Y.-Q., Song Y. // *New Journal of Chemistry* – 2020. – Vol. 44 – № 46 – P.20129–20136.
147. Yang H. Magnetic properties and theoretical calculations of mononuclear lanthanide complexes with a Schiff base coordinated to Ln(III) ion in a monodentate coordination mode / Yang H., Liu S.-S., Meng Y.-S., Zhang Y.-Q., Pu L., Yu X.-Q. // *Inorganica Chimica Acta* – 2019. – Vol. 494 – P.8–12.
148. Al Hareri M. Dual-Property Supramolecular H-Bonded 15-Crown-5 Ln(III) Chains: Joint Magneto-Luminescence and *ab Initio* Studies / Al Hareri M., Ras Ali Z., Regier J., Gavey E.L., Carlos L.D., Ferreira R.A.S., Pilkington M. // *Inorganic Chemistry* – 2017. – Vol. 56 – № 13 – P.7344–7353.
149. Maniaki D. Slow magnetic relaxation and luminescence properties in lanthanide(III)/anil complexes / Maniaki D., Mylonas-Margaritis I., Mayans J., Savvidou A., Raptopoulou C.P., Bekiari V., Psycharis V., Escuer A., Perlepes S.P. // *Dalton Transactions* – 2018. – Vol. 47 – № 34 – P.11859–11872.
150. Langley S.K. Mononuclear Dysprosium(III) Complexes with Triphenylphosphine Oxide Ligands: Controlling the Coordination Environment and Magnetic Anisotropy / Langley S.K., Vignesh K.R., Holton K., Benjamin S., Hix G.B., Phonsri W., Moubaraki B., Murray K.S., Rajaraman G. // *Inorganics* – 2018. – Vol. 6 – № 2 – P.61.
151. Huang X.-D. Interplay of anthracene luminescence and dysprosium magnetism by steric control of photodimerization / Huang X.-D., Jia J.-G., Kurmoo M., Bao S.-S., Zheng L.-M. // *Dalton Transactions* – 2019. – Vol. 48 – № 36 – P.13769–13779.
152. Fondo M. Field-Induced Single Molecule Magnets of Phosphine- and Arsine-Oxides / Fondo M., Corredoira-Vázquez J., García-Deibe A.M., Sanmartín-Matalobos J., Herrera J.M., Colacio E. // *Frontiers in Chemistry* – 2018. – Vol. 6.
153. Huang X.-D. Reversible SC-SC Transformation involving [4+4] Cycloaddition of Anthracene: A Single-Ion to Single-Molecule Magnet and Yellow-Green to Blue-White Emission / Huang X.-D., Xu Y., Fan K., Bao S.-S., Kurmoo M., Zheng L.-M. // *Angewandte*

Chemie International Edition – 2018. – Vol. 57 – № 28 – P.8577–8581.

154. Sun G.-B. Polar Lanthanide Anthracene Complexes Exhibiting Magnetic, Luminescent and Dielectric Properties / Sun G.-B., Huang X.-D., Shang T., Yan S., Bao S.-S., Lu X.-M., Zhang Y.-Q., Zheng L.-M. // *European Journal of Inorganic Chemistry* – 2021. – Vol. 2021 – № 40 – P.4207–4215.

155. Wang J. Enhancing the energy barrier of dysprosium(III) single-molecule magnets by tuning the magnetic interactions through different N-oxide bridging ligands / Wang J., Yang M., Sun J., Li H., Liu J., Wang Q., Li L., Ma Y., Zhao B., Cheng P. // *CrystEngComm* – 2019. – Vol. 21 – № 41 – P.6219–6225.

156. Cimatti I. Chemical tailoring of Single Molecule Magnet behavior in films of Dy(III) dimers / Cimatti I., Yi X., Sessoli R., Puget M., Guennic B.L., Jung J., Guizouarn T., Magnani A., Bernot K., Mannini M. // *Applied Surface Science* – 2018. – Vol. 432 – P.7–14.

157. Yi X. A Luminescent and Sublimable Dy(III)-Based Single-Molecule Magnet / Yi X., Bernot K., Pointillart F., Poneti G., Calvez G., Daiguebonne C., Guillou O., Sessoli R. // *Chemistry – A European Journal* – 2012. – Vol. 18 – № 36 – P.11379–11387.

158. Zhang L. Double and triple pyridine-*N*-oxide bridged dinuclear Dysprosium(III) dimers and single-molecule magnetic properties / Zhang L., Ma H., Wang Z.-Q., Tian Y.-M., Zhang Y.-Q., Sun W.-B. // *Journal of Molecular Structure* – 2019. – Vol. 1175 – P.686–697.

159. Yi X. Influence of ferromagnetic connection of Ising-type Dy^{III}-based single ion magnets on their magnetic slow relaxation / Yi X., Bernot K., Cador O., Luzon J., Calvez G., Daiguebonne C., Guillou O. // *Dalton Transactions* – 2013. – Vol. 42 – № 19 – P.6728–6731.

160. Wong H.-Y. Assembly of Lanthanide(III) Cubanes and Dimers with Single-Molecule Magnetism and Photoluminescence / Wong H.-Y., Chan W.T.K., Law G.-L. // *Inorganic Chemistry* – 2018. – Vol. 57 – № 12 – P.6893–6902.

161. Shen H.-Y. Luminescence, magnetocaloric effect and single-molecule magnet behavior in lanthanide complexes based on a tridentate ligand derived from 8-hydroxyquinoline / Shen H.-Y., Wang W.-M., Bi Y.-X., Gao H.-L., Liu S., Cui J.-Z. // *Dalton Transactions* – 2015. – Vol. 44 – № 43 – P.18893–18901.

162. Zhang W.-Y. A series of dinuclear Dy(III) complexes bridged by 2-methyl-8-hydroxyquinoline: replacement on the periphery coordinated β -diketonate terminal leads to different single-molecule magnetic properties / Zhang W.-Y., Tian Y.-M., Li H.-F., Chen P., Sun W.-B., Zhang Y.-Q., Yan P.-F. // *Dalton Transactions* – 2016. – Vol. 45 – № 9 – P.3863–

3873.

163. Yi X. Rational Organization of Lanthanide-Based SMM Dimers into Three-Dimensional Networks / Yi X., Calvez G., Daiguebonne C., Guillou O., Bernot K. // *Inorganic Chemistry* – 2015. – Vol. 54 – № 11 – P.5213–5219.

164. Wang W.-M. Modulating the single-molecule magnet behaviour in phenoxo-O bridged Dy₂ systems via subtle structural variations / Wang W.-M., Zhao X.-Y., Qiao H., Bai L., Han H.-F., Fang M., Wu Z.-L., Zou J.-Y. // *Journal of Solid State Chemistry* – 2017. – Vol. 253 – P.154–160.

165. Xue Y.-S. Ligand field tuning single-molecule magnet behaviors of two dysprosium dinuclear compounds / Xue Y.-S., Bian J.-C., Wu M.-M., Cheng P.-Y., Wang W.-M., Wu Z.-L., Fang M. // *Polyhedron* – 2017. – Vol. 138 – P.306–311.

166. Sun G.-F. Dinuclear lanthanide complexes based on amino alcoholate ligands: Structure, magnetic and fluorescent properties / Sun G.-F., Zhang C.-M., Guo J.-N., Yang M., Li L.-C. // *Journal of Molecular Structure* – 2017. – Vol. 1135 – P.106–111.

167. Wang W.-M. Ligand Field Affected Single-Molecule Magnet Behavior of Lanthanide(III) Dinuclear Complexes with an 8-Hydroxyquinoline Schiff Base Derivative as Bridging Ligand / Wang W.-M., Zhang H.-X., Wang S.-Y., Shen H.-Y., Gao H.-L., Cui J.-Z., Zhao B. // *Inorganic Chemistry* – 2015. – Vol. 54 – № 22 – P.10610–10622.

168. Wang S.-Y. Seven phenoxido-bridged complexes encapsulated by 8-hydroxyquinoline Schiff base derivatives and β-diketone ligands: single-molecule magnet, magnetic refrigeration and luminescence properties / Wang S.-Y., Wang W.-M., Zhang H.-X., Shen H.-Y., Jiang L., Cui J.-Z., Gao H.-L. // *Dalton Transactions* – 2016. – Vol. 45 – № 8 – P.3362–3371.

169. Wang W.-M. Two phenoxo-O bridged Dy₂ complexes based on 8-hydroxyquinolin derivatives with different magnetic relaxation features / Wang W.-M., Wang S., Wu Z.-L., Ran Y.-G., Ren Y.-H., Zhang C.-F., Fang M. // *Inorganic Chemistry Communications* – 2017. – Vol. 76 – P.48–51.

170. Chu X.-Y. A series of Ln₂ complexes based on an 8-hydroxyquinoline derivative: slow magnetization relaxation and photo-luminescence properties / Chu X.-Y., Zhang H.-X., Chang Y.-X., Nie Y.-Y., Cui J.-Z., Gao H.-L. // *New Journal of Chemistry* – 2018. – Vol. 42 – № 8 – P.5688–5697.

171. Wang W.-M. Lanthanide dinuclear complexes constructed by 8-hydroxyquinoline Schiff base showing magnetic refrigeration and slow magnetic relaxation / Wang W.-M., Ren Y.-H.,

Wang S., Zhang C.-F., Wu Z.-L., Zhang H., Fang M. // *Inorganica Chimica Acta* – 2016. – Vol. 453 – P.452–456.

172. Gou J. Tetranuclear rare-earth complexes: energy barrier enhancement and two-step slow magnetic relaxation activated by ligand substitution / Gou J., Liu S., Wang Y.-J., Li L., Ren P., Gao H.-L., Cui J.-Z. // *Inorganic Chemistry Frontiers* – 2019. – Vol. 6 – № 3 – P.756–764.

173. Wang W.-M. Structures, fluorescence properties and magnetic properties of a series of rhombus-shaped Ln^{III}₄ clusters: magnetocaloric effect and single-molecule-magnet behavior / Wang W.-M., Zhang L., Li X.-Z., He L.-Y., Wang X.-X., Shi Y., Wang J., Dong J., Wu Z.-L. // *New Journal of Chemistry* – 2019. – Vol. 43 – № 33 – P.12941–12949.

174. Gao H.-L. Fine-tuning the magnetocaloric effect and SMMs behaviors of coplanar RE₄ complexes by β -diketonate coligands / Gao H.-L., Wang N.-N., Wang W.-M., Shen H.-Y., Zhou X.-P., Chang Y.-X., Zhang R.-X., Cui J.-Z. // *Inorganic Chemistry Frontiers* – 2017. – Vol. 4 – № 5 – P.860–870.

175. Gao H.-L. Multiple magnetic relaxation processes, magnetocaloric effect and fluorescence properties of rhombus-shaped tetranuclear rare earth complexes / Gao H.-L., Jiang L., Liu S., Shen H.-Y., Wang W.-M., Cui J.-Z. // *Dalton Transactions* – 2015. – Vol. 45 – № 1 – P.253–264.

176. Chu J. Syntheses, structure and single-molecule magnet behavior of a rhombus shaped Dy₄ cluster / Chu J., Li C., Yuan W., Liu P. // *Inorganica Chimica Acta* – 2019. – Vol. 487 – P.92–96.

177. Zhang Y.-X. A series of planar tetranuclear lanthanide complexes: axial ligand modulated magnetic dynamics in Dy₄ species / Zhang Y.-X., Li M., Liu B.-Y., Wu Z.-L., Wei H.-Y., Wang W.-M. // *RSC Advances* – 2017. – Vol. 7 – № 87 – P.55523–55535.

178. Gao H.-L. A Dy₄ single-molecule magnet and its Gd(III), Tb(III), Ho(III), and Er(III) analogues encapsulated by an 8-hydroxyquinoline Schiff base derivative and β -diketonate coligand / Gao H.-L., Zhou X.-P., Bi Y.-X., Shen H.-Y., Wang W.-M., Wang N.-N., Chang Y.-X., Zhang R.-X., Cui J.-Z. // *Dalton Transactions* – 2017. – Vol. 46 – № 14 – P.4669–4677.

179. Wang B. Structures, fluorescent properties and single-molecule-magnet behavior of two Ln₄ (Ln^{III} = Tb and Dy) clusters / Wang B., Wei C.-Y. // *Journal of Molecular Structure* – 2020. – Vol. 1216 – P.128241.

180. Wang W.-M. Butterfly-shaped tetranuclear Ln₄ clusters showing magnetic refrigeration and single molecule-magnet behavior / Wang W.-M., Han T.-L., Shao Y.-L., Qiao X.-Y., Wu Z.-L.,

- Wang Q.-L., Shi P.F., Gao H.-L., Cui J.-Z. // *New Journal of Chemistry* – 2018. – Vol. 42 – № 18 – P.14949–14955.
181. Wang W.-M. Structures, magnetic refrigeration and single molecule-magnet behavior of five rhombus-shaped tetranuclear Ln(III)-based clusters / Wang W.-M., Huai L., Wang X.-W., Jiang K.-J., Shen H.-Y., Gao H.-L., Fang M., Cui J.-Z. // *New Journal of Chemistry* – 2020. – Vol. 44 – № 25 – P.10266–10274.
182. Zhang D. A family of tetranuclear quinolinolate Dy(III)-based single-molecule magnets: effects of periphery ligand replacement on their magnetic relaxation / Zhang D., Tian Y.-M., Sun W.-B., Li H.-F., Chen P., Zhang Y.-Q., Yan P.-F. // *Dalton Transactions* – 2016. – Vol. 45 – № 6 – P.2674–2680.
183. Wang Q.-L. A series of rhombus-shaped Ln₄ clusters: Syntheses, structures, luminescence properties and the SMM behavior of the Dy₄ analogue / Wang Q.-L., Wu R.-F., Cai C.-Z., Yue R.-X., Gao Y., Shi P.-F., Wang W.-M. // *Polyhedron* – 2018. – Vol. 150 – P.92–96.
184. Yan P.-F. Planar Tetranuclear Dy(III) Single-Molecule Magnet and Its Sm(III), Gd(III), and Tb(III) Analogues Encapsulated by Salen-Type and β -Diketonate Ligands / Yan P.-F., Lin P.-H., Habib F., Aharen T., Murugesu M., Deng Z.-P., Li G.-M., Sun W.-B. // *Inorganic Chemistry* – 2011. – Vol. 50 – № 15 – P.7059–7065.
185. Sun W.-B. Series of dinuclear and tetranuclear lanthanide clusters encapsulated by salen-type and β -diketonate ligands: single-molecule magnet and fluorescence properties / Sun W.-B., Han B.-L., Lin P.-H., Li H.-F., Chen P., Tian Y.-M., Murugesu M., Yan P.-F. // *Dalton Transactions* – 2013. – Vol. 42 – № 37 – P.13397–13403.
186. Харчева А.В. Люминесценция органо- и водорастворимых комплексов европия с N-гетероциклическими лигандами / Харчева А.В. – 2019.
187. Li Y. Crystal structures and solid-state luminescent properties of Eu(III), Gd(III) and Tb(III) complexes with hexafluoroacetylacetone and 4'-substituted terpyridine ligands / Li Y., Yu C., Wang Y., Sun T., Wang K., Xian S., Liu Y. // *Polyhedron* – 2023. – Vol. 246 – P.116666.
188. Kovacs T.A. Synthesis and photoluminescence properties of [Eu(dbm)₃·PX] and [Eu(acac)₃·PX] complexes / Kovacs T.A., Felinto M.C.F.C., Paolini T.B., Ali B., Nakamura L.K.O., Teotonio E.E.S., Brito H.F., Malta O.L. // *Journal of Luminescence* – 2018. – Vol. 193 – P.98–105.

ПРИЛОЖЕНИЕ

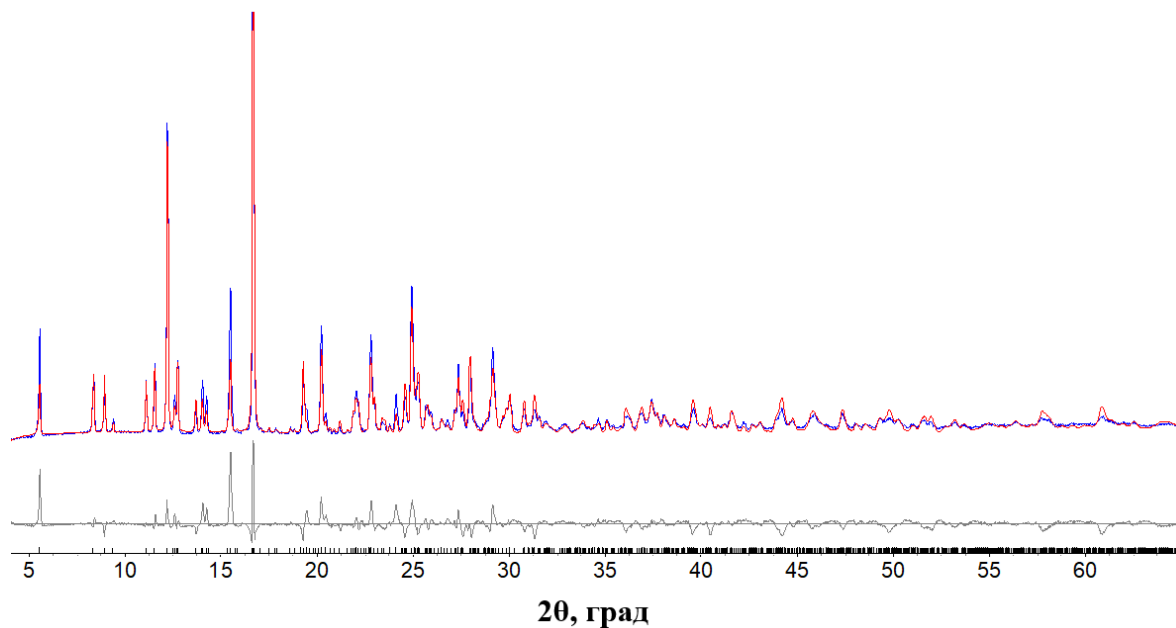


Рисунок 1П – Экспериментальная дифрактограмма соединения **2.2** (синяя линия), ее сравнение с расчетными данными (красная линия) и их разность (серая линия). Черные штрихи на оси абсцисс обозначают расчетные положения пиков.

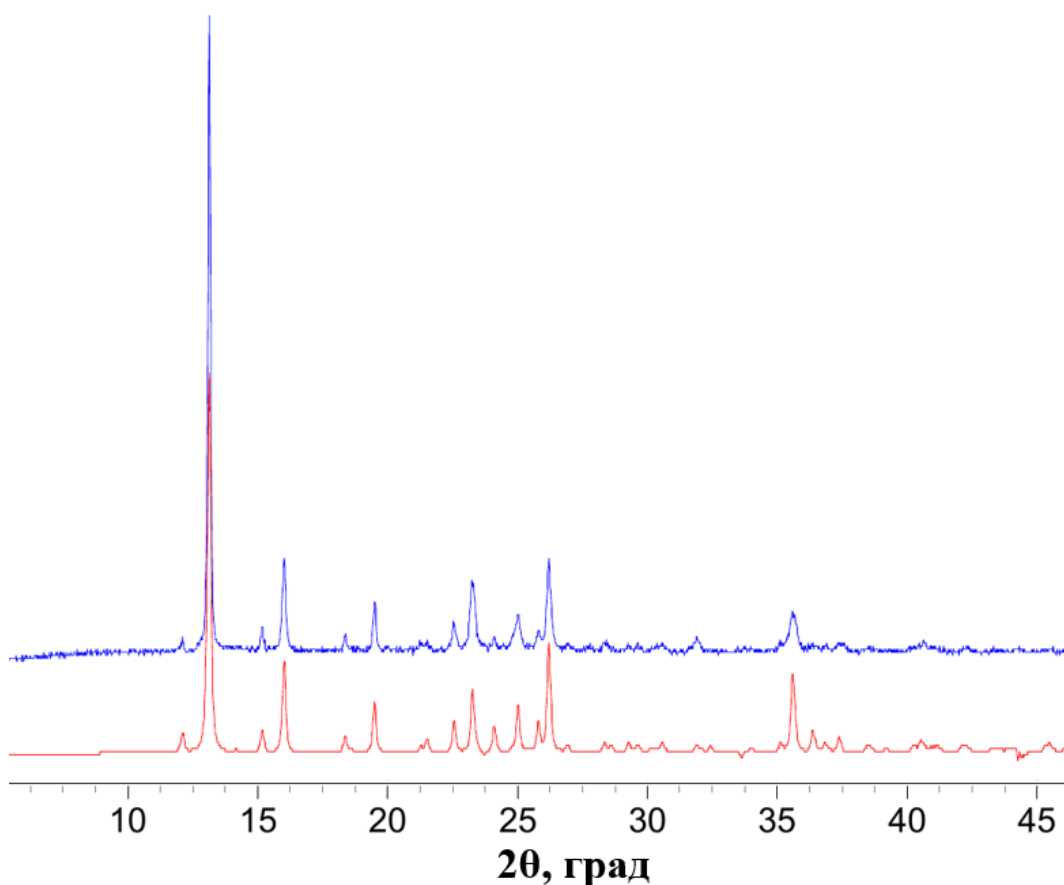


Рисунок 2П – Экспериментальная дифрактограмма соединения **4.2** (синяя линия) и ее сравнение с расчетными данными (красная линия).

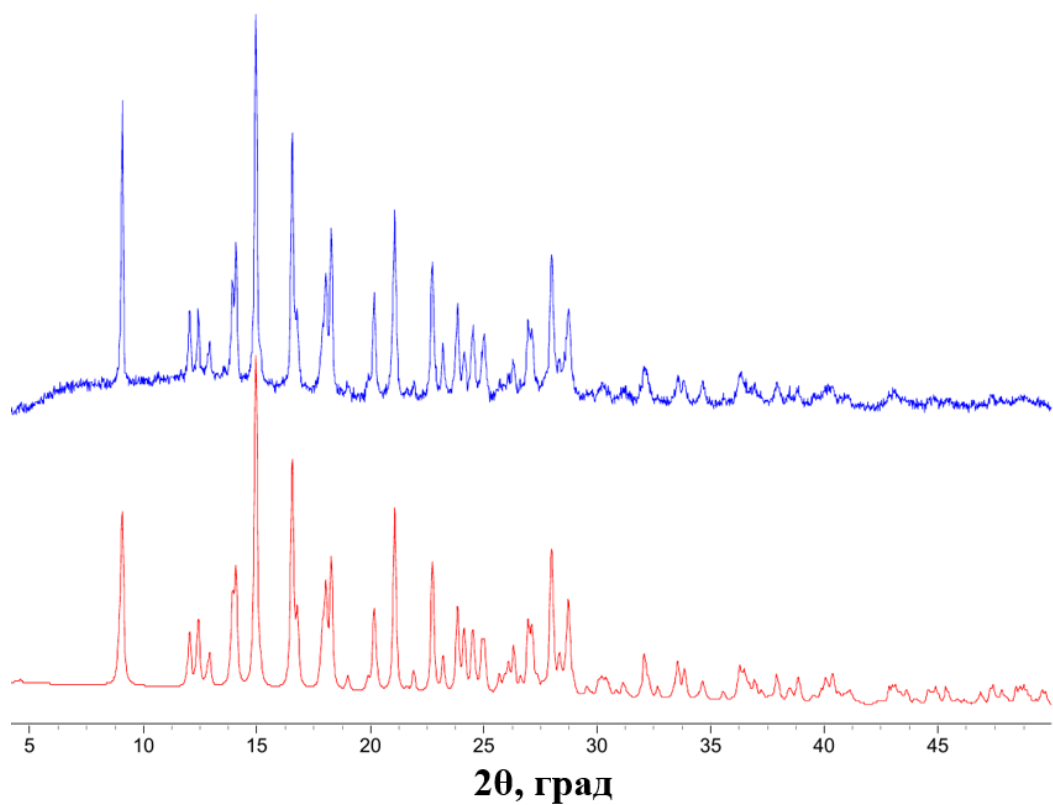


Рисунок 3П – Экспериментальная дифрактограмма соединения **5.2** (синяя линия) и ее сравнение с расчетными данными (красная линия).

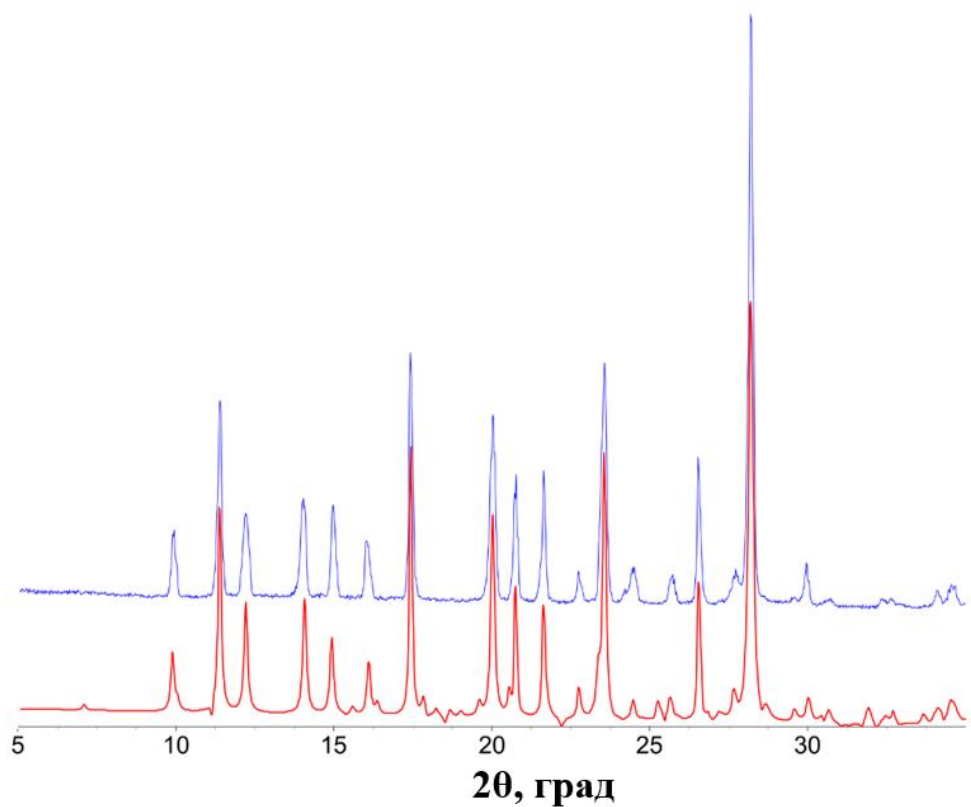


Рисунок 4П – Экспериментальная дифрактограмма соединения **6.2** (синяя линия) и ее сравнение с расчетными данными (красная линия).

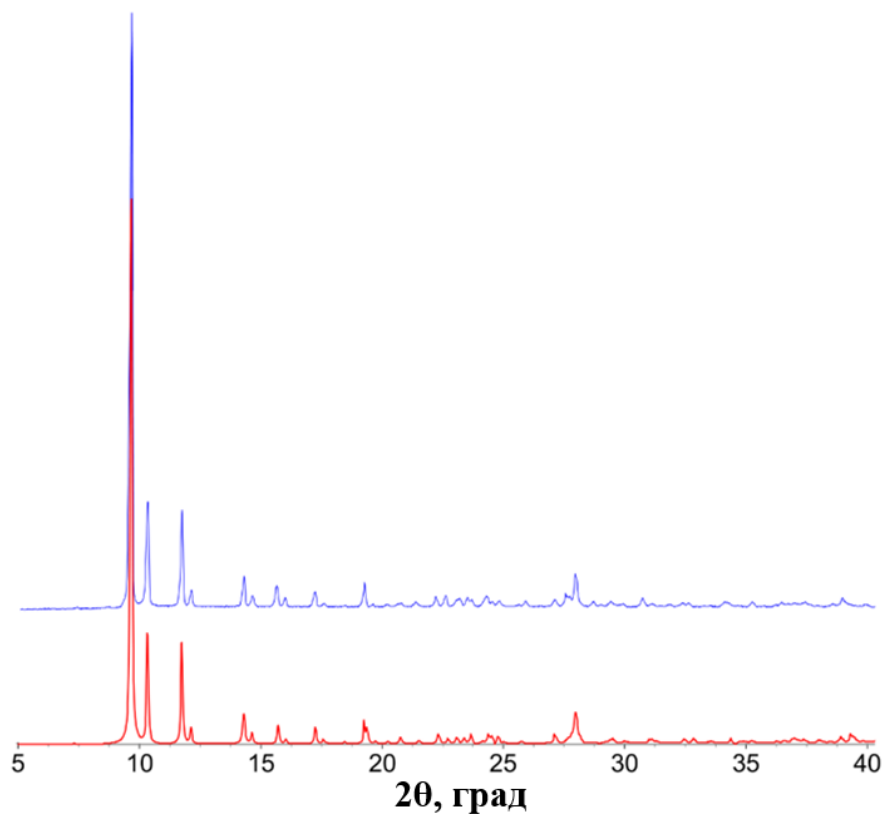


Рисунок 5П – Экспериментальная дифрактограмма соединения **8.2** (синяя линия) и ее сравнение с расчетными данными (красная линия).

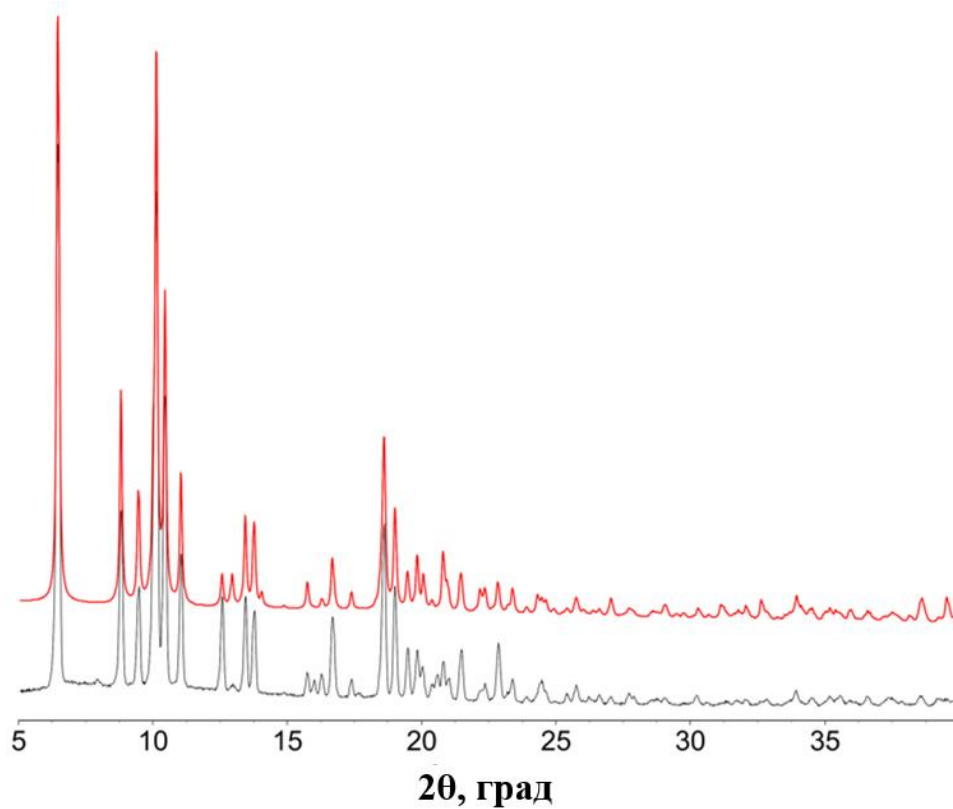


Рисунок 6П – Экспериментальная дифрактограмма соединения **10.2** (красная линия) и ее сравнение с расчетными данными (черная линия).

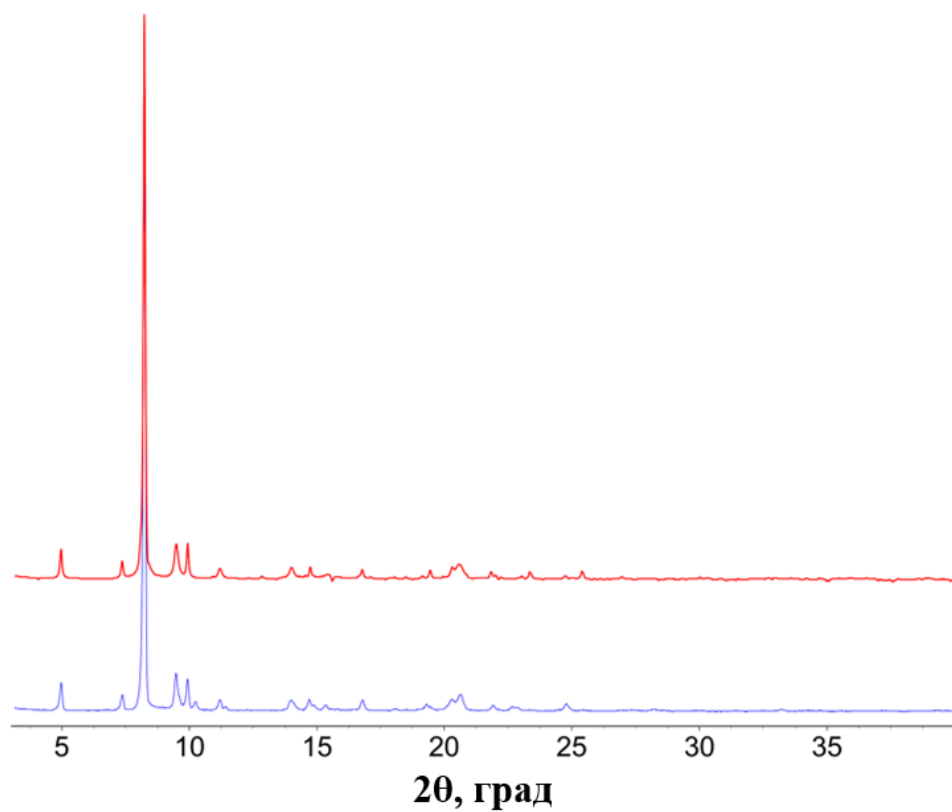


Рисунок 7П – Экспериментальная дифрактограмма соединения **11.2** (синяя линия) и ее сравнение с расчетными данными (красная линия).

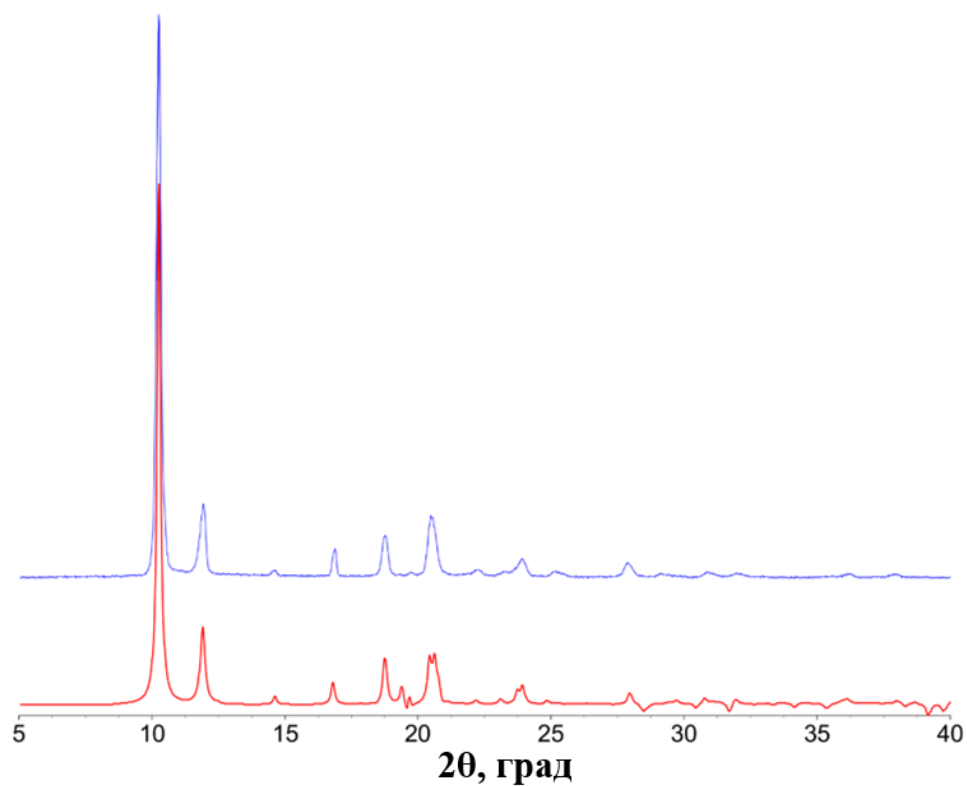


Рисунок 8П – Экспериментальная дифрактограмма соединения **14.2** (синяя линия) и ее сравнение с расчетными данными (красная линия).

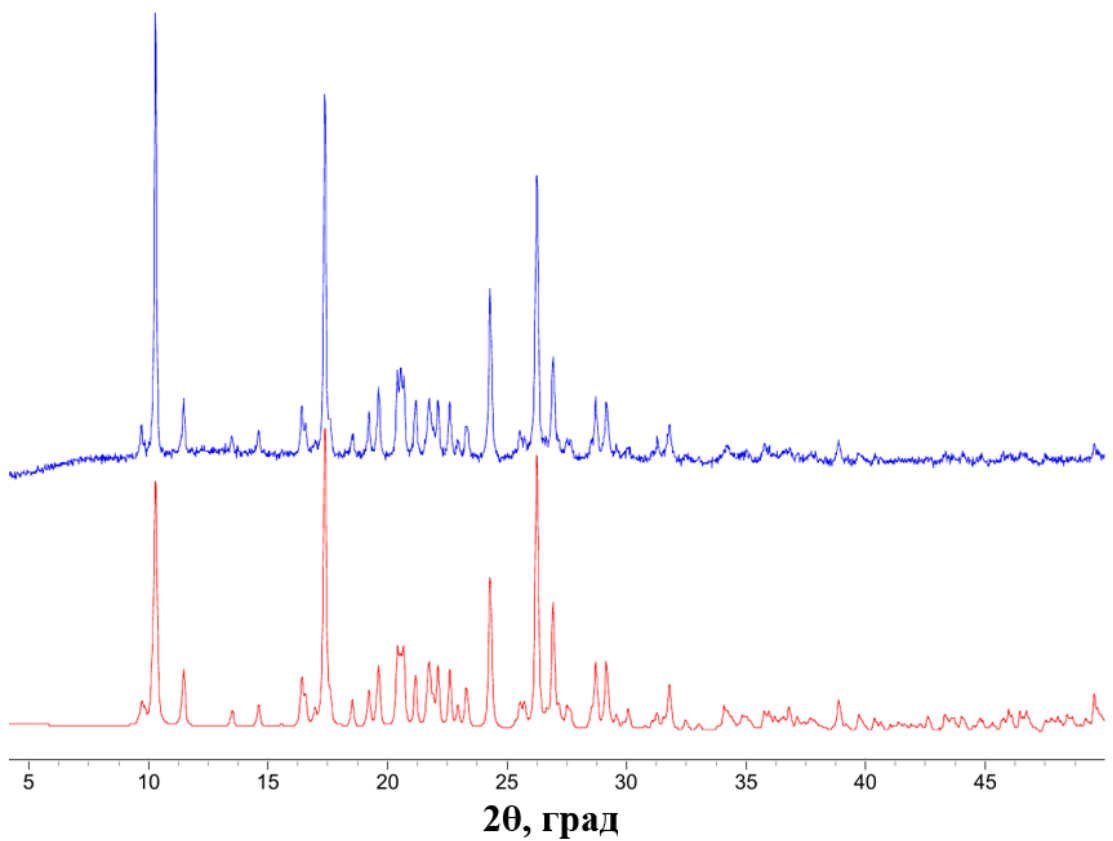


Рисунок 9П – Экспериментальная дифрактограмма соединения **16.2** (синяя линия) и ее сравнение с расчетными данными (красная линия).

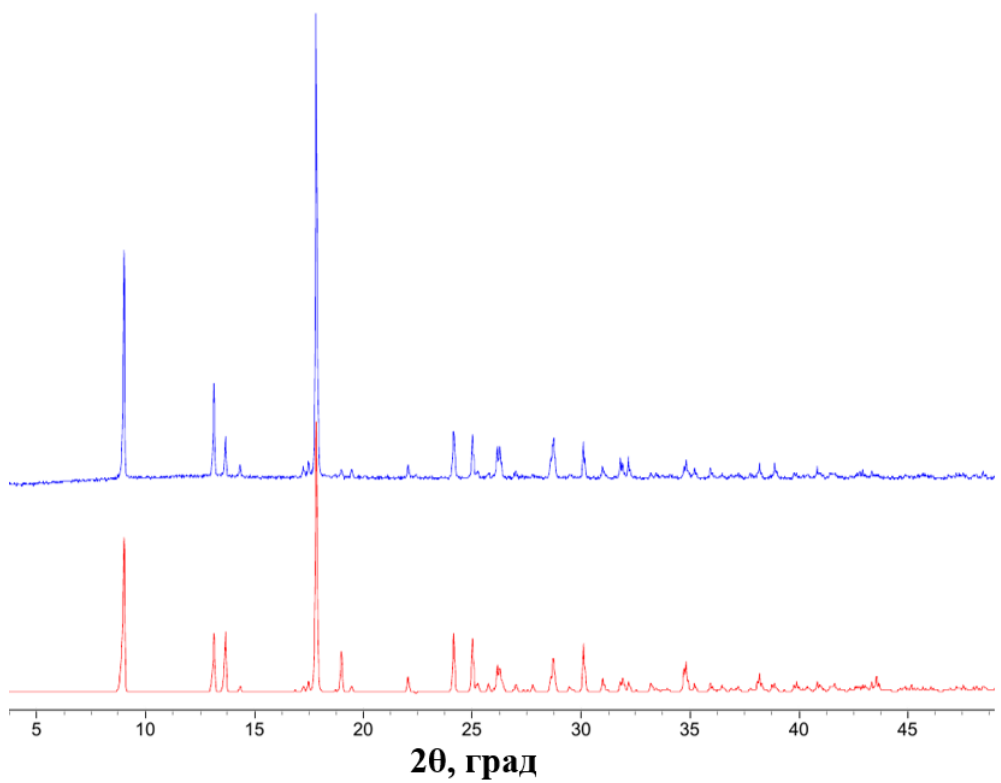


Рисунок 10П – Экспериментальная дифрактограмма соединения **19.2** (синяя линия) и ее сравнение с расчетными данными (красная линия).

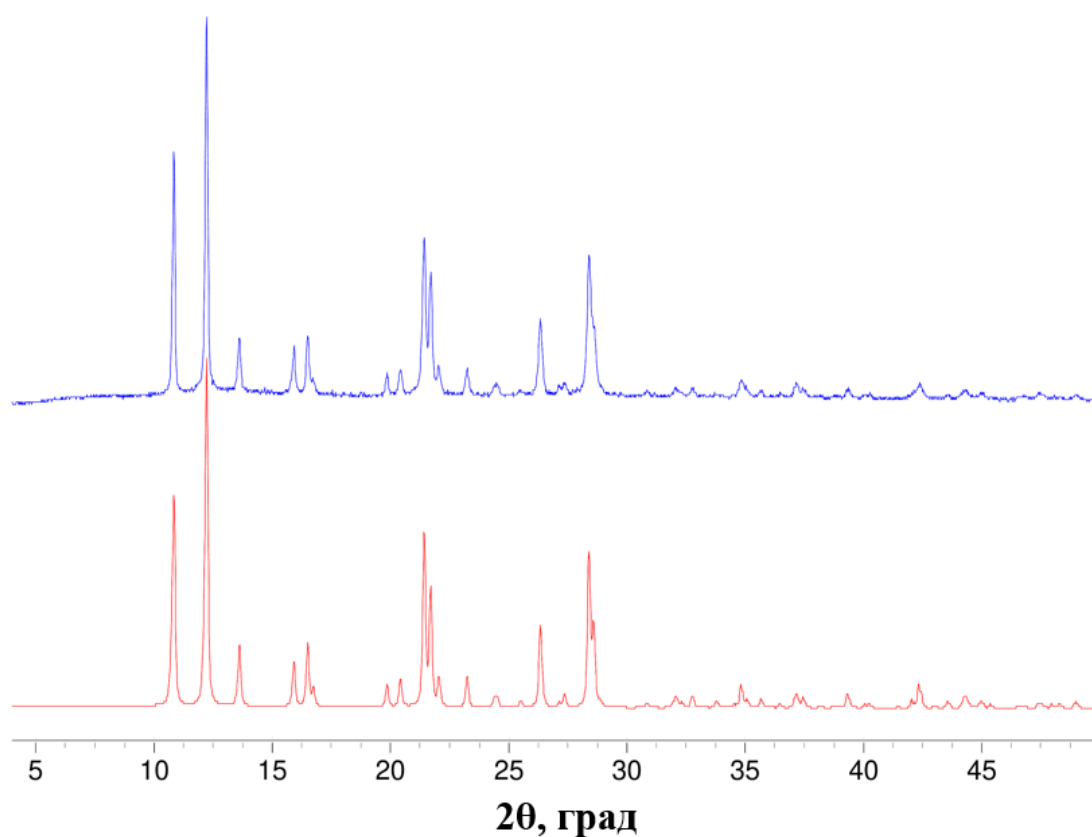


Рисунок 11П – Экспериментальная дифрактограмма соединения **21.2** (синяя линия) и ее сравнение с расчетными данными (красная линия).

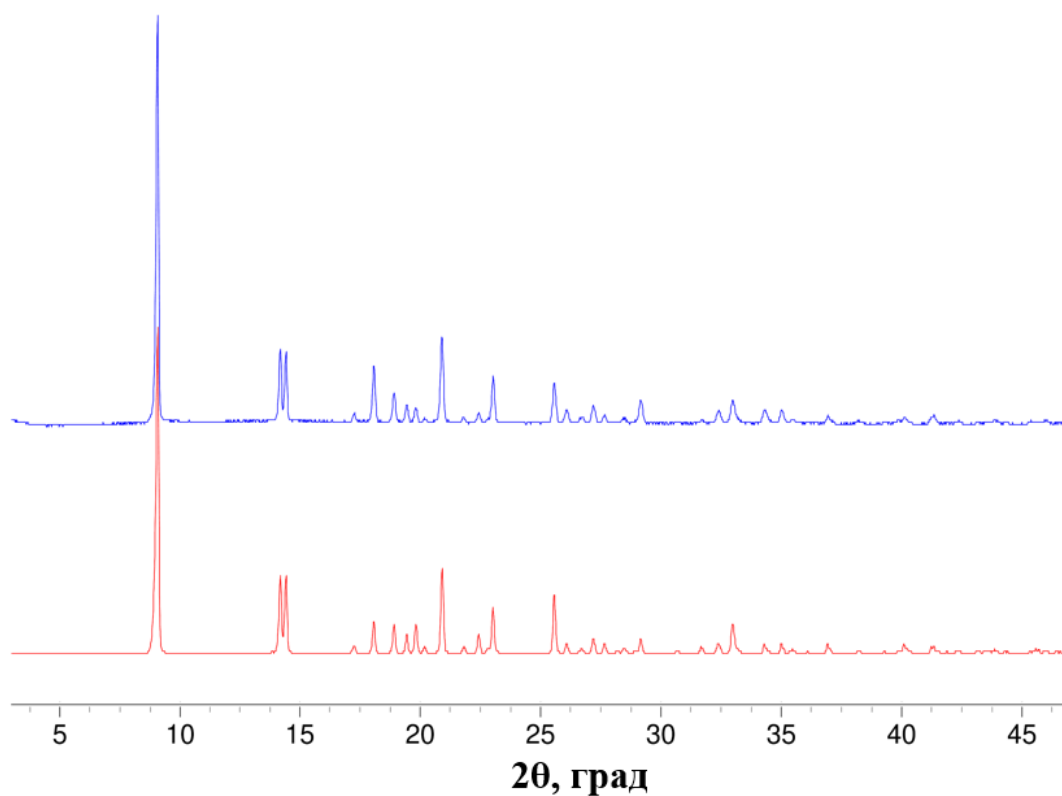


Рисунок 12П – Экспериментальная дифрактограмма соединения **22.2** (синяя линия) и ее сравнение с расчетными данными (красная линия).

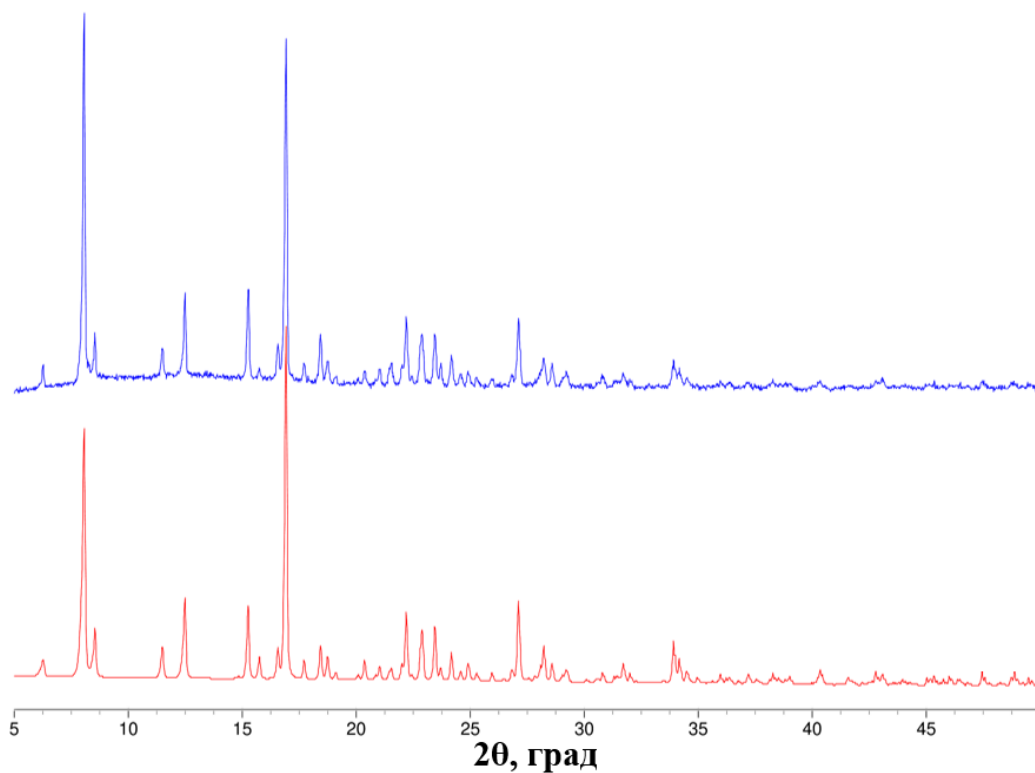


Рисунок 13П – Экспериментальная дифрактограмма соединения **23.2** (синяя линия) и ее сравнение с расчетными данными (красная линия).

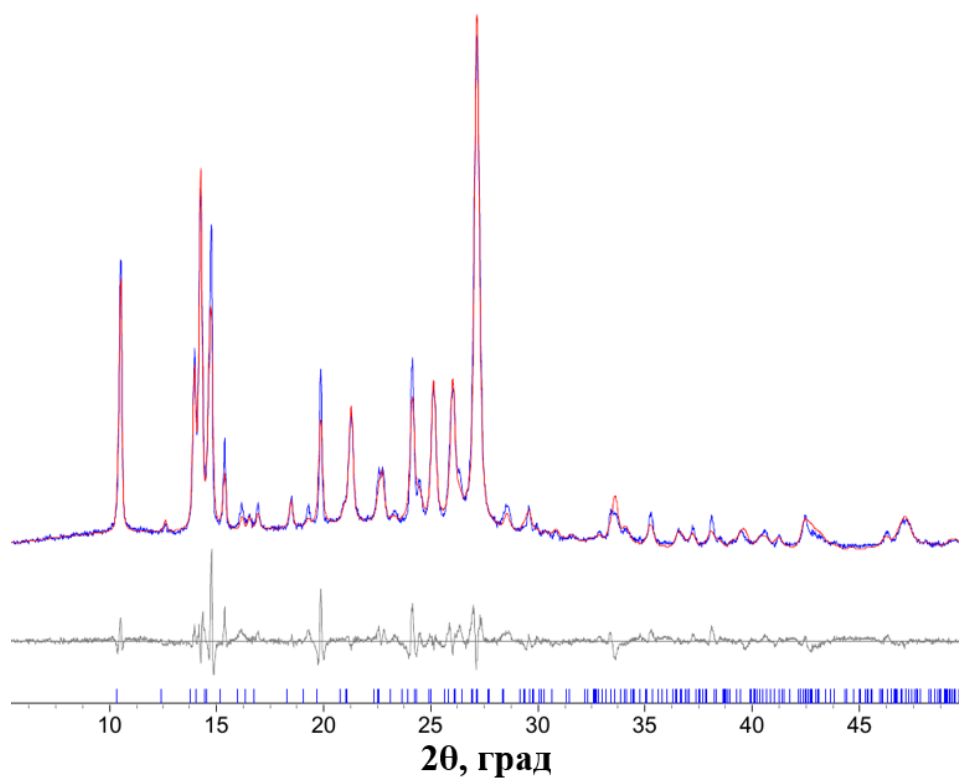


Рисунок 14П – Экспериментальная дифрактограмма соединения **24.2** (синяя линия), ее сравнение с расчетными данными (красная линия) и их разность (серая линия). Синие штрихи на оси абсцисс обозначают расчетные положения пиков.

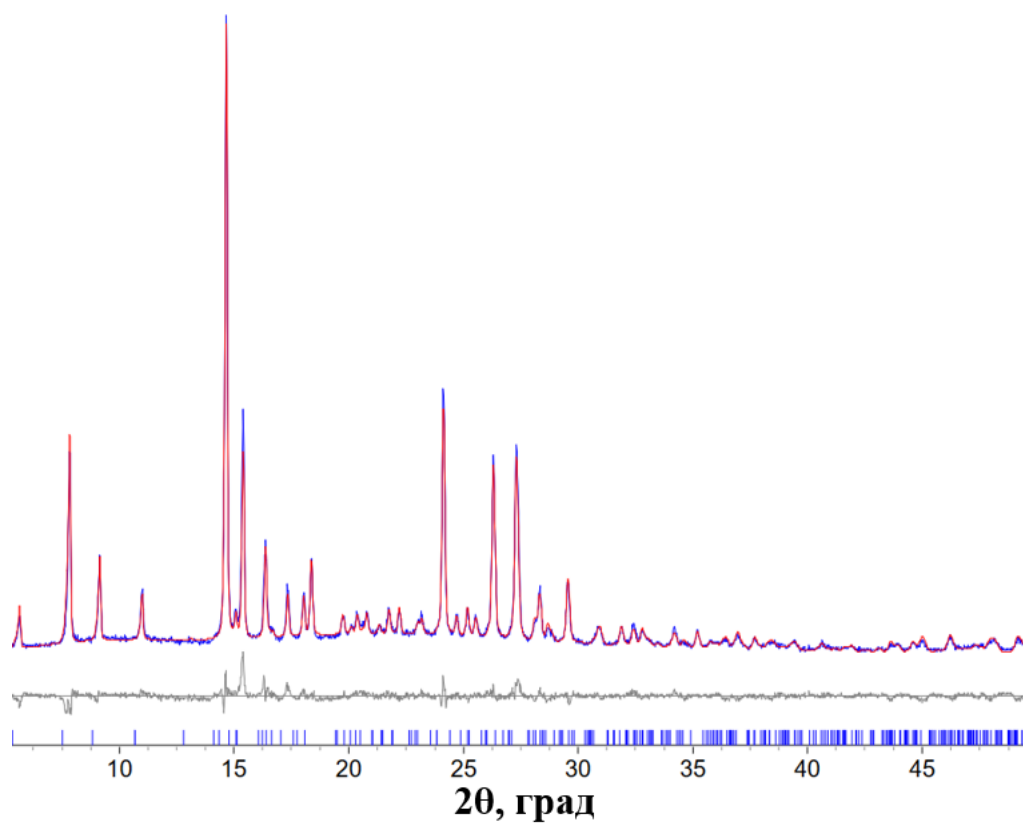


Рисунок 15П – Экспериментальная дифрактограмма соединения **25.2** (синяя линия), ее сравнение с расчетными данными (красная линия) и их разность (серая линия). Синие штрихи на оси абсцисс обозначают расчетные положения пиков.

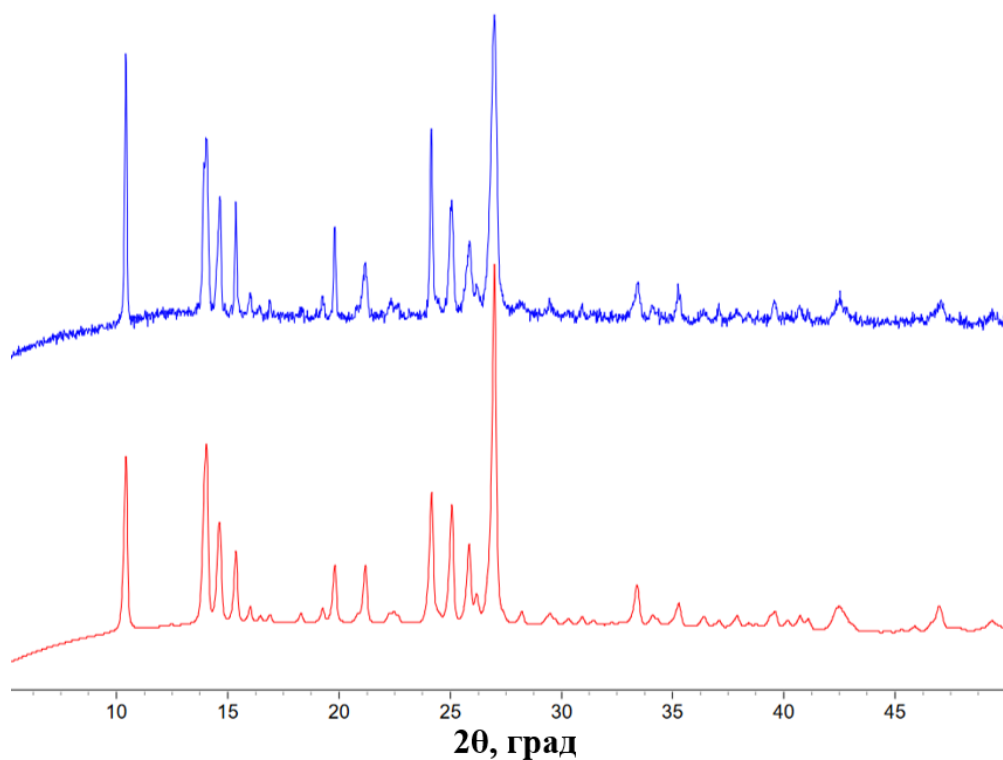


Рисунок 16П – Экспериментальная дифрактограмма соединения **26.2** (синяя линия) и ее сравнение с расчетными данными (красная линия).

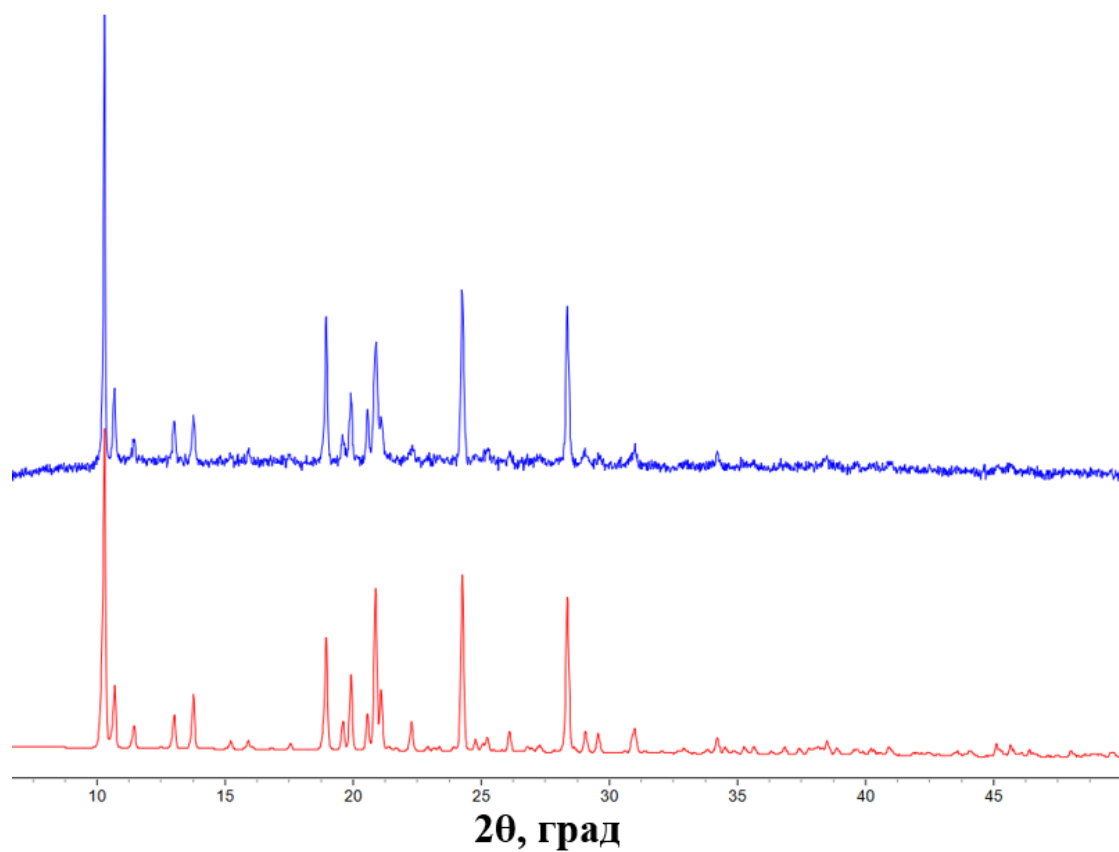


Рисунок 17П – Экспериментальная дифрактограмма соединения **27.2** (синяя линия) и ее сравнение с расчетными данными (красная линия).

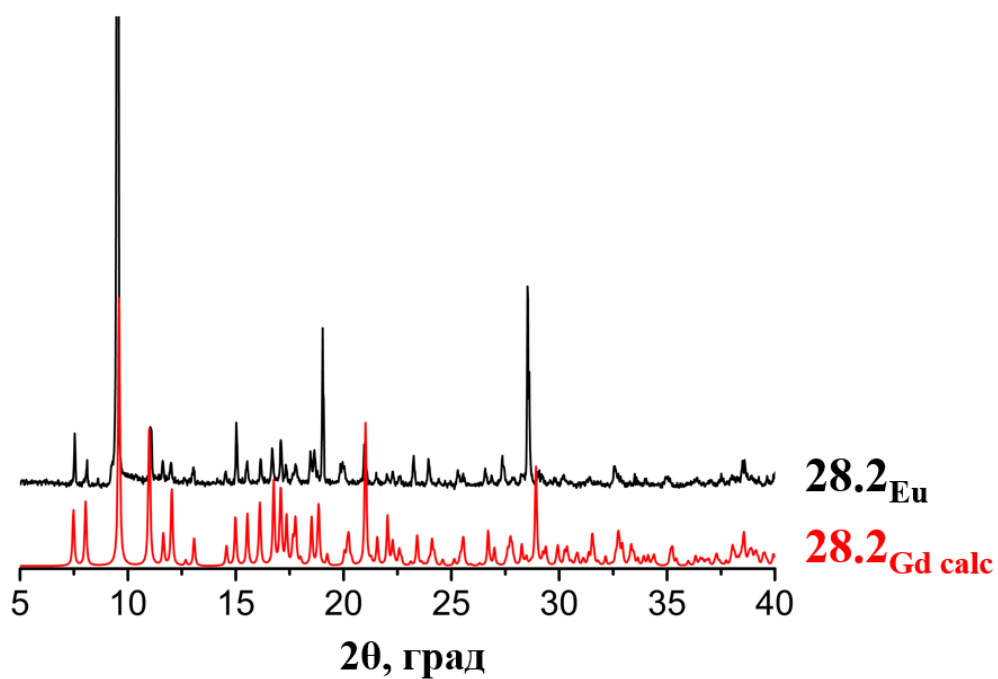


Рисунок 18П – Экспериментальная дифрактограмма соединения **28.2_{Eu}** (черная линия) и ее сравнение с расчетными данными для соединения **28.2_{Gd}** (красная линия).

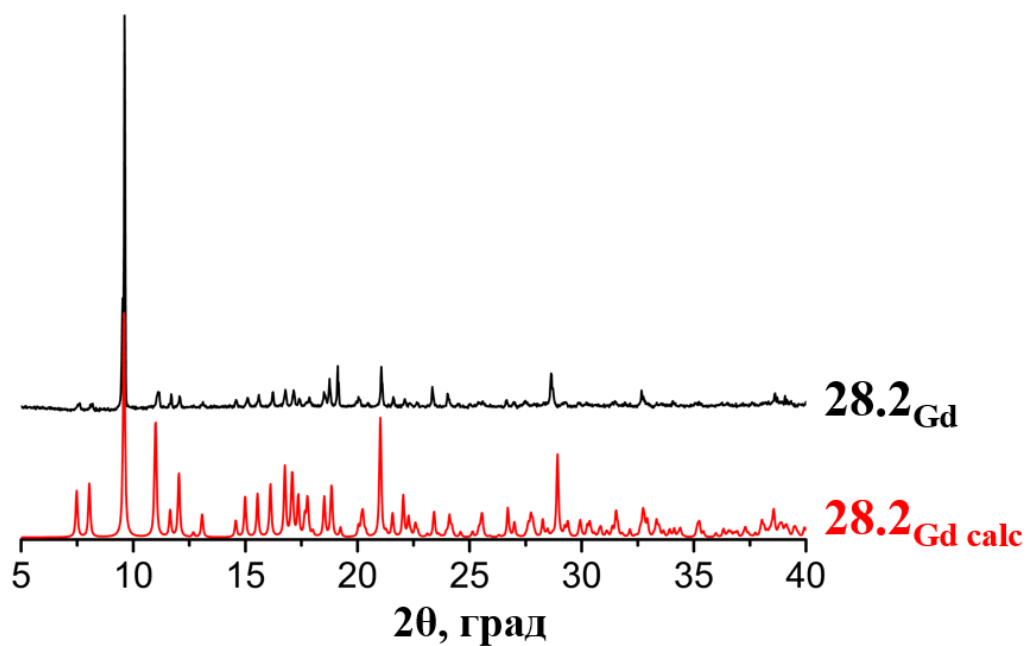


Рисунок 19П – Экспериментальная дифрактограмма соединения 28.2_{Gd} (черная линия) и ее сравнение с расчетными данными для соединения 28.2_{Gd} (красная линия).

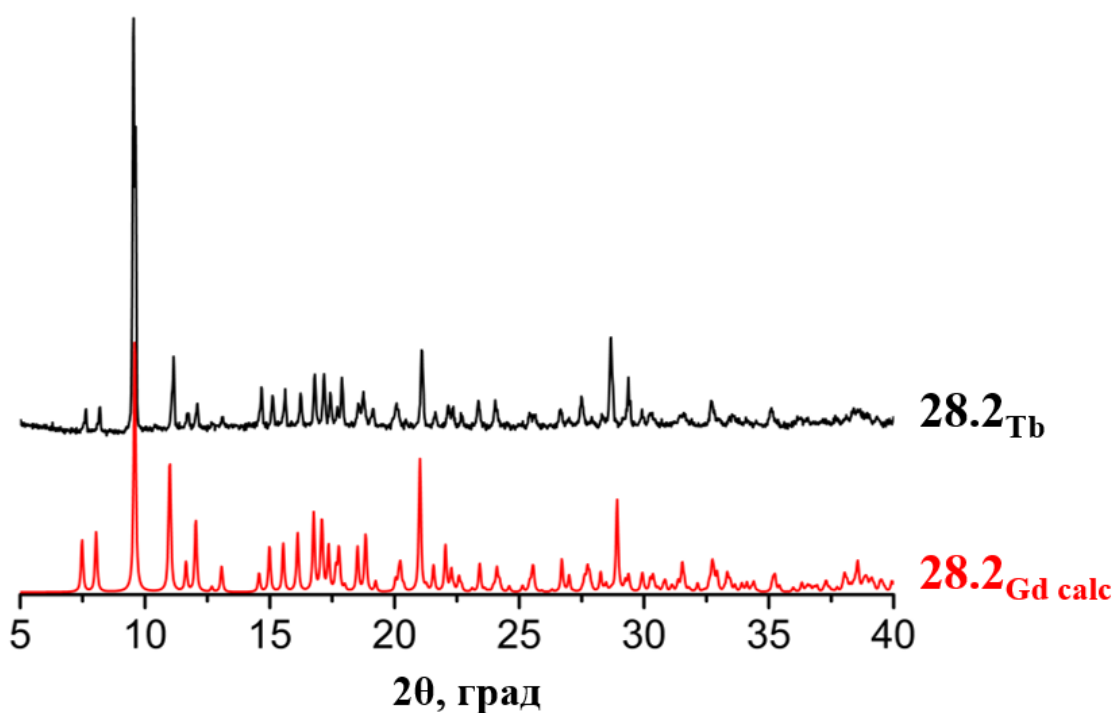


Рисунок 20П – Экспериментальная дифрактограмма соединения 28.2_{Tb} (черная линия) и ее сравнение с расчетными данными для соединения 28.2_{Gd} (красная линия).

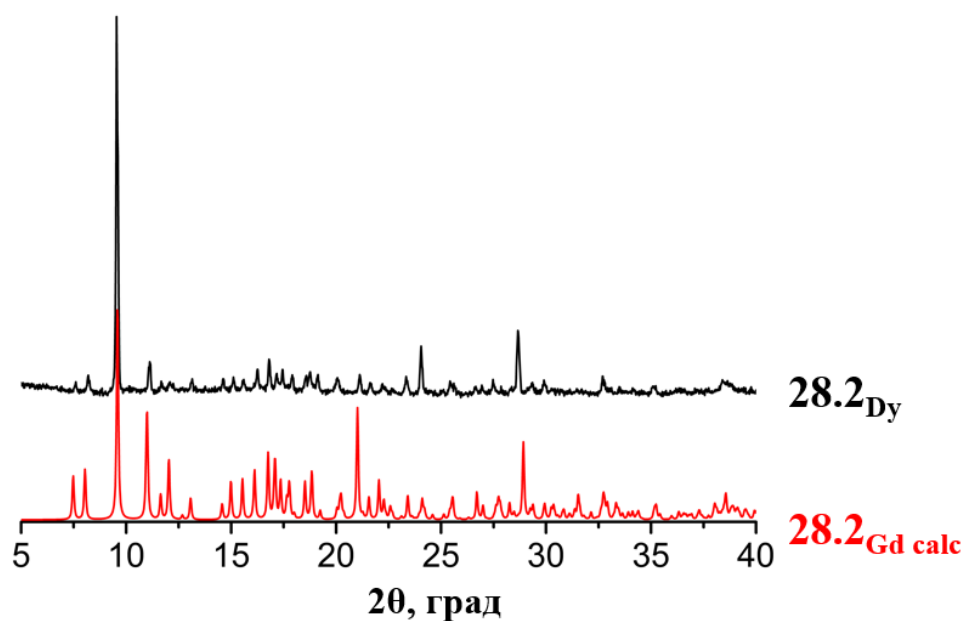


Рисунок 21П – Экспериментальная дифрактограмма соединения 28.2_{Dy} (черная линия) и ее сравнение с расчетными данными для соединения 28.2_{Gd} (красная линия).

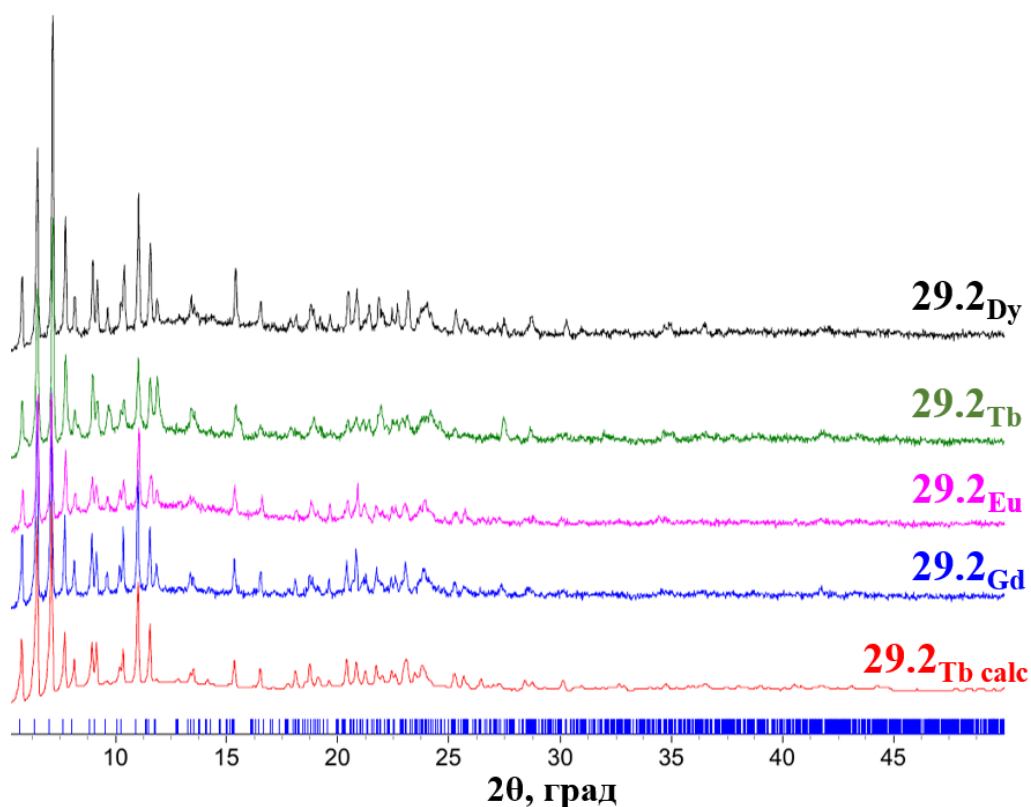


Рисунок 22П – Экспериментальные дифрактограммы соединений 29.2_{Ln} и их сравнение с расчетными данными для соединения 29.2_{Tb} (красная линия). Синие штрихи на оси абсцисс обозначают расчетные положения пиков.

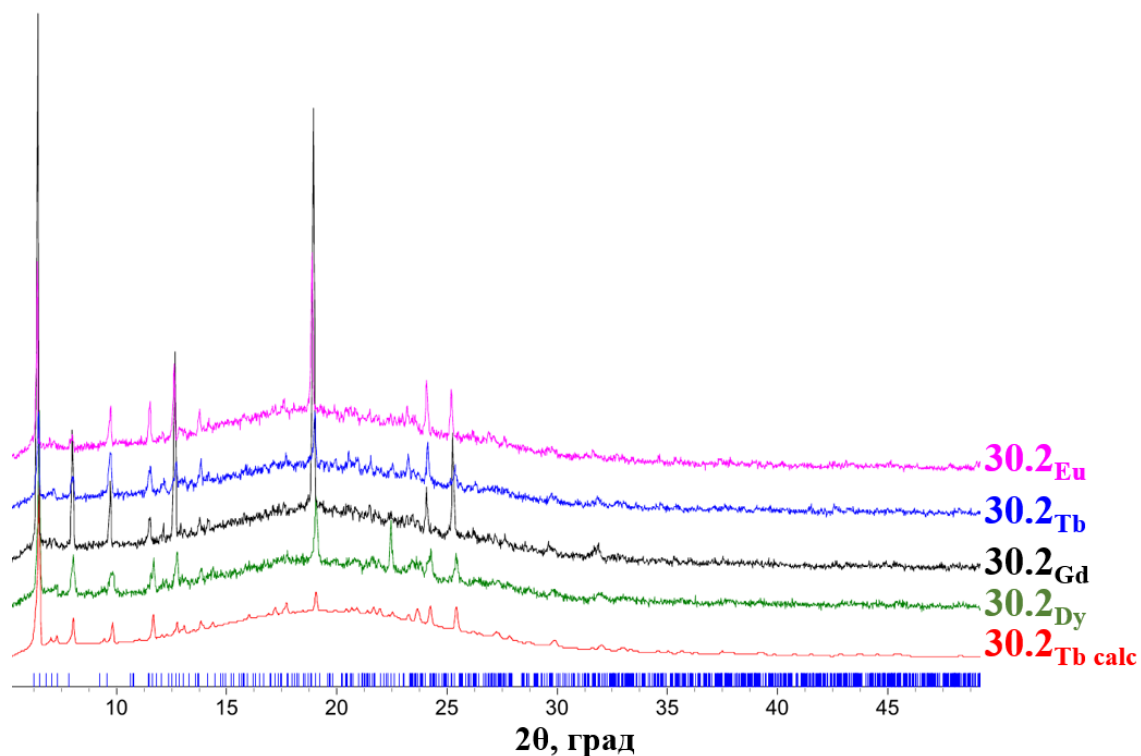


Рисунок 23П – Экспериментальные дифрактограммы соединений 30.2_{Ln} и их сравнение с расчетными данными для соединения 30.2_{Tb} (красная линия). Синие штрихи на оси абсцисс обозначают расчетные положения пиков.

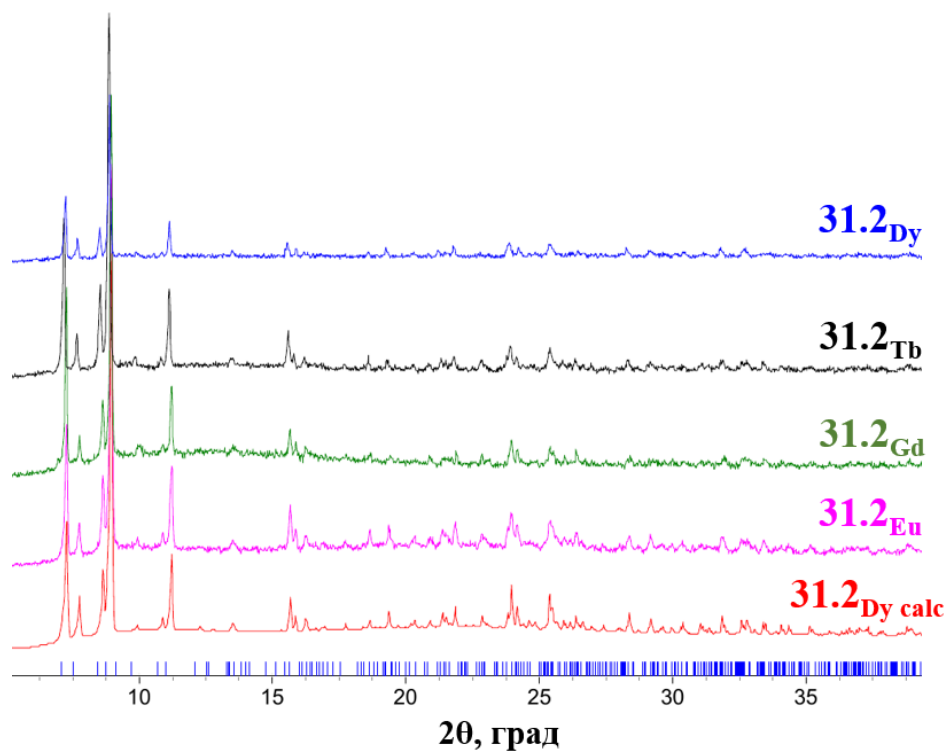


Рисунок 24П – Экспериментальные дифрактограммы соединений 31.2_{Ln} и их сравнение с расчетными данными для соединения 31.2_{Dy} (красная линия). Синие штрихи на оси абсцисс обозначают расчетные положения пиков.

Таблица 1П – Магнето-структурные корреляции для известных соединений, содержащих фрагмент $\{\text{Cu}_4(\mu_3\text{-OH})_2\}$ с –O–C–O– и –N–N– мостиками.

Соединение	Угол Cu-O-Cu (°)	Угол Cu-N-N (°)	J (см ⁻¹)	Лит.
$[\text{Cu}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\text{tbtrz})_2(\text{piv})_2(\text{piv})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	123.33	120.6, 119.7	$J_1 = -259.8$	[119]
$\text{Cu}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\text{atr})_2(\text{piv})_4(\text{piv})_2] \cdot 2\text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	123.72	125.0, 119.1	$J_1 = -216.4$	[119]
$\{[\text{Cu}_6(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{L}^2)_2(\text{ROH})_2] \cdot 4\text{ROH}\}_n$ (12.2)	126.0, 100.9, 93.8	120.5, 120.8	$J_1 = -202, J_2 = -23, J_3 = 18$	Данная работа
$[\text{Cu}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\text{atr})_2(\text{nb})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	122.6, 94.4, 97.5	120.8, 120.5	$J_1 = -206, J_2 = -21.4, J_3 = 3.2$	[138]
$\{[\text{Cu}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\text{atr})_2(\text{sip})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$	121.6, 100.2, 97.5	120.0	$J_1 = -134.4, J_2 = -15.1, J_3 = 5.26$	[139]

Аббревиатуры лигандов:

tbtrz – 4-*tert*-бутил-1,2,4-триазол;

atr – 4-амино-1,2,4-триазол;

nb⁻ – 4-нитробензоат-анион

sip³⁻ – 5-сульфогалат-анион.

Таблица 2П – Геометрические характеристики и параметры медленной магнитной релаксации известных моноядерных комплексов Co^{II} с лигандами, содержащими гидроксихинолиновый фрагмент.

Комплекс	Co–O (Å)	Co–N (НQ) (Å)	Co–N (Å)	Co···Co (Å)	КП	механизмы релаксации	$\Delta E/k_B, \text{Hdc}$	τ_0 (с)	Лит.
$[\text{Co}(\text{CHQ})_2\text{Py}_2]$	2.009	2.229	2.209	9.06	CoN_4O_2 ОС-6	сумма прямого, Орбаховского, Рамановского	60 К , 800 Э	$3.83 \cdot 10^{-8}$	[142]
$[\text{Co}(\text{NHQ})_2\text{Py}_2]$	2.054	2.129	2.224	9.13	CoN_4O_2 ОС-6	сумма прямого, Орбаховского, Рамановского	56 К , 1000 Э	$2.82 \cdot 10^{-8}$	[142]
$\{[\text{Co}(\text{L}^{29})_2] \cdot 2\text{DMSO}\}_n$ (27.2)	2.013	2.203, 2.088	2.167	9.43	CoN_4O_2 ОС-6	Орбаховский	54 К , 1000 Э	$1.31 \cdot 10^{-10}$	Данная работа
$[\text{Co}(\text{HQOMe})_2(\text{SCN})_2]$	2.309, 2.371	2.08	1.999, 2.004	7.54	CoN_4O_2 ОС-6	Орбаховский	35 К , 2000 Э	$4.8 \cdot 10^{-8}$	[143]

Аббревиатуры полиэдров:

ОС-6 – октаэдр;

Аббревиатуры лигандов:

CHQ – 2-метил-8-гидроксихинолин,

NHQ – 2-амино-8-гидроксихинолин,

HQOMe – 8-гидроксихинолин,

Таблица 3П – Геометрические и характеристики и параметры медленной магнитной релаксации известных соединений с фрагментом $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3(\text{O})_3]$.

Комплекс	Dy–O (Å)	Dy···Dy (Å)	КП	механизмы релаксации	$\Delta E/\text{кВ}, \text{H}_{\text{dc}}$	τ_0 (с)	Лит.
$[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{L}^1$ (28.2_{Dy})	2.314–2.508*	7.14*	CSAPR-9*	Орбаховский	72 К , 1500 Э	$3.1 \cdot 10^{-10}$	Данная работа
				сумма прямого, Орбаховского, Рамановского	86 К , 1500 Э	$5.1 \cdot 10^{-11}$	
$[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3(\text{diarylethene})_2(\text{MeOH})]$	2.226–2.455	7.74	CSAPR-9	Орбаховский	66 К , 800 Э	$1.2 \cdot 10^{-8}$	[146]
				сумма прямого, Орбаховского, Рамановского и КТН	68 К , 800 Э	$1.7 \cdot 10^{-8}$	
$[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3(\text{BrPhNaphone})_2(\text{MeOH})]$,	2.293–2.501	6.56	ТСТPR-9, MFF-9	Орбаховский	67 К , 1000 Э	$9 \cdot 10^{-8}$	[147]
$\{[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MeOH})] \cdot 15\text{C}5 \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$	2.329–2.480	8.81	Dy1 CSAPR-9; Dy2 CSAPR-9	Орбаховский	26 К , 2000 Э	$4.10 \cdot 10^{-7}$	[148]
				сумма Орбаховского, и КТН	41 К , 2000 Э	$1.35 \cdot 10^{-8}$	
$[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3(\text{BrsalanH})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeCN}$	2.295–2.516	10.43	CSAPR-9	Орбаховский	39 К** , 1000 Э	$2.5 \cdot 10^{-6}$	[149]
$[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3(\text{OPPh}_3)_3] \cdot 2\text{Me}_2\text{CO}$	2.278–2.513	11.04	SAPR-9	Орбаховский	22 К , 2000 Э	$1.66 \cdot 10^{-7}$	[150]
				сумма Орбаховского, Рамановского и КТН	37 К , 1000 Э	$4.8 \cdot 10^{-6}$	
$[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3(\text{depma})_3]$	2.314–2.510	9.36	CSAPR-9	сумма прямого, Орбаховского, Рамановского	35 К , 1000 Э	$3.84 \cdot 10^{-8}$	[151]
$[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3(\text{depma})(\text{tipmdp})]$	2.270–2.502	9.84	CSAPR-9, MFF-9	Орбаховский	34 К , 1000 Э	$3.3 \cdot 10^{-8}$	[151]
				сумма Орбаховского, и Рамановского	35 К , 1000 Э	$3.1 \cdot 10^{-8}$	

[Dy(NO ₃) ₃ (OPPh ₃) ₃]·MeCN	2.260–2.519	11.09	CSAPR-9, MFF-9	Орбаховский	29 К, 1000 Э	1.47·10 ⁻⁷	[152]
				сумма Орбаховского, Рамановского	32 К, 1000 Э	8.56·10 ⁻⁸	
[Dy(NO ₃) ₃ (dmpma)(temdp)]	2.302–2.491	8.89	CSAPR-9, MFF-9	Орбаховский	24 К, 1000 Э	5.2·10 ⁻¹⁰	[151]
[Dy(NO ₃) ₃ (depma)(hmpa) ₂]	2.373–2.625	9.34	MFF-9, CSAPR-9	Орбаховский	20 К, 500 Э	1.5·10 ⁻⁸	[153]
[Dy(NO ₃) ₃ (depma)(temdp)]	2.269–2.503	8.95	CSAPR-9, MFF-9	Орбаховский	17 К, 750 Э	4.2·10 ⁻⁸	[151]
[Dy(NO ₃) ₃ (2-deap) ₃]	2.274–2.499	9.78	MFF-9, CSAPR-9	Орбаховский	6 К, 750 Э	1.67·10 ⁻⁵	[154]
[Dy(NO ₃) ₃ (dmpma)(tipmdp)]	2.283–2.502	8.49	CSAPR-9, MFF-9	Орбаховский	5 К, 750 Э	2.6·10 ⁻⁵	[151]
[Dy(NO ₃) ₃ (diarylethene) ₃]	2.273–2.502	8.95	CSAPR-9	отсутствуют отчетливые максимумы на χ''(ν)			[146]
[Dy(NO ₃) ₃ (EtOH)(OAsPh ₃) ₂]	2.223–2.523	7.20	MFF-9, CSAPR-9	слабый магнитный отклик			[152]

* данные для изоструктурного **28.2Ga**

** 1.44 К = 1 см⁻¹; 1 Тл = 10000 Оэ

Аббревиатуры полиэдров:

CSAPR-9 – одношапочная квадратная антипризма;

СТPR-9 – сферическая трехшапочная тригональная призма;

MFF-9 – маффин;

Аббревиатуры лигандов:

BrsalanH – N-(5-бромсалициден) анилин;

depma – 9-диэтилфосфонометилантрацен;

hmpa – гексаметилфосфортриамид;

diarylethene – 4,5-бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-1,3-диметил-1,3-дигидро-2H-имидазол-2-он;

BrPhNaphone – 1-[N-(4-бромфенил)] аминометилиден-2(1H)нафталенон;

15C5 – 15-Краун-5 эфир;

tipmdp – тетраизопропилметилендифосфонат;

temdp – тетраэтилметилендифосфонат;

dmpma – 9-диметилфосфонометилантрацен;

2-deap – диэтилантрацен-2-ил-фосфонат.

Таблица 4П – Геометрические характеристики и параметры медленной магнитной релаксации известных соединений с фрагментом $[\text{Dy}_2(\text{hfac})_4(\mu\text{-O})_2]$.

Комплекс	$\text{Ln}\cdots\text{Ln}$ (Å); < Ln-O-Ln (°)	КП	механизмы релаксации	$\Delta E/\text{кВ}$, H_{dc}	τ_0 (с)	Лит.
$[\text{Dy}_2(\text{hfac})_6(\text{PzNO})_2]$	4.11; 116.93	DyO_8 TDD-8, SAPR-8	сумма Орбаховского, Рамановского и КТН	227 К , 0 Э	$1.01 \cdot 10^{-10}$	[155]
$[\text{Dy}_2(\text{hfac})_6(2\text{-NO}_2\text{-PyNO})_2]$	4.07; 116.21	DyO_8 SAPR-8	сумма Орбаховского, Рамановского	204 К , 0 Э	$3.1 \cdot 10^{-10}$	[156]
$[\text{Dy}_2(\text{hfac})_6(\text{PyNO})_2]$	4.07;	DyO_8 SAPR-8	Орбаховский	167 К , 0 Э	$5.62 \cdot 10^{-11}$	[157]
$[\text{Dy}_2(\text{hfac})_6(4\text{-Me-PyNO})_2]$	4.08; 116.89	DyO_8 SAPR-8	Орбаховский	106.5 К , 0 Э	$1.42 \cdot 10^{-8}$	[158]
			сумма Орбаховского и Рамановского	143 К , 0 Э	$6.08 \cdot 10^{-10}$	
			Орбаховский	106 К , 1500 Э	$1.42 \cdot 10^{-8}$	
			сумма Орбаховского, Рамановского и КТН	154 К , 1500 Э	$2.01 \cdot 10^{-10}$	
$[\text{Dy}_2(\text{hfac})_6(4\text{-CN-PyNO})_2]$	4.04, 4.07; 116.07, 114.32	DyO_8 CSAPR-8, SAPR-8	Орбаховский	41 К (LF) , 0 Э 78 К (HF) , 0 Э	$2.26 \cdot 10^{-6}$ $4.13 \cdot 10^{-7}$	[158]
			сумма Орбаховского и Рамановского	38 К (LF) , 0 Э 139 К (HF) , 0 Э	$6.69 \cdot 10^{-6}$ $7.23 \cdot 10^{-9}$	
			Орбаховский	39 К (LF) , 1500 Э	$1.85 \cdot 10^{-6}$	
			сумма Орбаховского, Рамановского и КТН	24 К (LF) , 1500 Э	$6.76 \cdot 10^{-5}$	
$\{[\text{Dy}_2(\text{hfac})_6(\text{H}_2\text{O})_2](4\text{-styr})_2\}$	3.78;	DyO_8 SAPR-8	Орбаховский	92 К , 0 Э	$2.21 \cdot 10^{-9}$	[159]
$[\text{Dy}_2(\text{hfac})_4(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	3.67; 110.10	DyO_6N_2 BTPR-8	сумма Орбаховского, Рамановского и КТН	83 К , 0 Э	$1.73 \cdot 10^{-7}$	[160]
$[\text{Dy}_2(\text{hfac})_4(\text{HQOBzthiaz})_2]$	3.77 107.80	DyO_6N_2 TDD-8	Орбаховский	50 К , 0 Э	$1.05 \cdot 10^{-8}$	[161]

[Dy ₂ (hfac) ₆ (HMQ) ₂]	3.87; 110.75	DyO ₈ CSAPR-8	Орбаховский	9 К, 0 Э	1.7·10 ⁻⁵	[162]
			Орбаховский	26 К, 1500 Э	5.3·10 ⁻⁷	
			сумма Орбаховского и Рамановского	27 К, 1500 Э	4.7·10 ⁻⁷	
[Dy ₂ (hfac) ₆ (PyNO) ₃]	3.86; 104.63,105.03, 104.11	DyO ₉ SAPR-9	Орбаховский	24 К, 1900 Э	3.18·10 ⁻⁶	[163]
[Dy ₂ (hfac) ₄ (HQMeAniline) ₂]	3.79; 108.522	DyO ₆ N ₂ TDD-8	Орбаховский	20.5 К, 0 Э	2.71·10 ⁻⁶	[164]
[Dy ₂ (hfac) ₄ (OAc) ₂ (L ²) ₂ (H ₂ O)]·MeCN (29.2Dy)	4.06; 111.45, 112.26*	Dy1 (DyO ₇ N ₂) CSAPR-9 Dy2 (DyO ₈ N) CTPR-9	Орбаховский	18 К, 1500 Э	3.5·10 ⁻⁷	Данная работа
			сумма Орбаховского и Рамановского	19.5 К, 1500 Э	2.9·10 ⁻⁷	
[Dy ₂ (hfac) ₄ (HQPh) ₂]	3.78; 108.30	DyO ₆ N ₂ TDD-8	Орбаховский	16 К, 0 Э	1.89·10 ⁻⁶	[165]
[Dy ₂ (hfac) ₆ (amphet) ₂]	3.76; 108.1, 108.5	DyO ₈ TDD-8 BTPR-8	Орбаховский	12.5 К, 0 Э	7.0·10 ⁻⁶	[166]
[Dy ₂ (hfac) ₆ (4-merpyNO) ₃]	3.87; 108.58, 105.30	Dy1 (DyO ₉) CSAPR-9	Орбаховский	11 К, 1300 Э	1.37·10 ⁻⁵	[158]
			сумма Орбаховского, Рамановского и КТН	12 К, 1300 Э	1.16·10 ⁻⁵	
[Dy ₂ (hfac) ₄ (HQ(Me) ₂ Aniline) ₂]	3.77; 107.80	DyO ₆ N ₂ TDD-8	Орбаховский	10 К, 0 Э	1.99·10 ⁻⁶	[164]
[Dy ₂ (hfac) ₄ (HQFPh) ₂]	3.76; 107.572	DyO ₆ N ₂ TDD-8	Орбаховский	7 К, 0 Э	9.12·10 ⁻⁶	[167]
[Dy ₂ (hfac) ₄ (HQCIPh) ₂]	3.76; 107.71	DyO ₆ N ₂ TDD-8	Орбаховский	7 К, 0 Э	5.3·10 ⁻⁶	[168]
[Dy ₂ (hfac) ₆ (HQThioph) ₂]·n-heptane	3.84; 110.41	DyO ₈ SAPR-8	Орбаховский	7 К, 0 Э	2.56·10 ⁻⁵	[169]
[Dy ₂ (hfac) ₆ (4-CN-PyNO) ₃]·4H ₂ O	3.93; 105.6, 105.0, 106.4	DyO ₉ CSAPR-9	Орбаховский	7 К, 1700 Э	5.02·10 ⁻⁵	[158]
			сумма Орбаховского и Рамановского	7 К, 1700 Э	5.59·10 ⁻⁵	

$[\text{Dy}_2(\text{hfac})_4(\text{HQBrPh})_2]$	3.77; 107.96	DyO_6N_2 TDD-8	Орбаховский	4 К, 0 Э	$6.55 \cdot 10^{-6}$	[170]
$[\text{Dy}_2(\text{hfac})_6(\text{HQMeBz})_2] \cdot 0.5n\text{-heptane}$	3.87; 111.71	DyO_8 TDD-8	Орбаховский	3 К, 0 Э	$3.26 \cdot 10^{-5}$	[171]
$[\text{Dy}_2(\text{hfac})_6(\text{HQOMeBz})_2] \cdot n\text{-heptane}$	3.84; 110.54	DyO_8 SAPR-8	Орбаховский	1 К, 0 Э	$6.28 \cdot 10^{-5}$	[169]
$[\text{Dy}_2(\text{hfac})_4(\text{OAc})_2(\text{HL}^{14})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeCN}$ (30.2_{Dy})	4.04; 110.12**	Dy1 (DyO_7N_2) CSAPR-9 Dy2 (DyO_8N) CSAPR-9	медленная магнитная релаксация отсутствует			Данная работа

* данные для изоструктурного **29.2**ть

** данные для изоструктурного **30.2**ть

HF – высокочастотные пики (быстрая релаксация)
LF – низкочастотные пики (медленная релаксация)

Аббревиатуры полиэдров:

SAPR-8 – квадратная антипризма;
VTPR-8 – двухшапочная тригональная призма;
TDD-8 – додекаэдр с треугольными гранями;

Аббревиатуры лигандов:

2-NO₂-PyNO – N-оксид 4-нитропиридин;
PyNO – N-оксид пиридин;
HQFPh – 2-[[[(4-фторфенил)имино] метил]-8-гидроксихиолин];
HQCIPh – 2-[[[(4-хлорфенил)имино] метил]-8-гидроксихиолин];
HQIPh – 2-[[[(4-иодфенил)имино] метил]-8-гидроксихиолин];
PzNO – N-оксид пиразин;
HMQ – 2-метил-8-гидроксихиолин;
amphet – ((R)-2-амино-2-фенилэтанол);
HQBrPh – 2-[(4-бром-фенилимино)-метил]-хиолин-8-ол;
HQMeAniline – 2-[4-метиланилин-имино]метил]-8-гидроксихиолин;
HQ(Me)₂Aniline – 2-[(3,4-диметиланилин)-имино]метил]-8-гидроксихиолин);
4-CN-PyNO – N-оксид 4-цианопиридин;
4-Me-PyNO – N-оксид 4-метилпиридин;
HQMeBz – 5-(4-метилбензилиден)-8-гидроксихиолин;
HQThioph – 5-(2-тенилиден)-8-гидроксихиолин;
HQOMeBz – 5-(4-метоксилбензилиден)-8-гидроксихиолин;
HQOBzthiaz – 2-(2'-бензотиазол)-8-гидроксихиолин);
HQMeBz – 5-(4-метилбензилиден)-8-гидроксихиолин;
4-styr – 4-стирилпиридин;

Таблица 5П – Геометрические характеристики и параметры медленной магнитной релаксации известных соединений с фрагментом $[\text{Dy}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\text{acac})_4]$.

Комплекс	кратчайшее Dy...Dy (Å); < Dy-Dy-Dy (°)	КП	механизмы релаксации	$\Delta E/\text{кВ}, \text{H}_{\text{dc}}$	τ_0 (с)	Лит.
$[\text{Dy}_4(\text{OH})_2(\text{acac})_4(\text{HQFur})_6] \cdot 2\text{MeCN}$	3.55 (Dy1...Dy2) 61.998, 118.002	Dy1 (DyO ₇ N) Dy2 (DyO ₆ N ₂) SAPR-8	сумма Орбаховского и Рамановского	HF: 162 К, 0 Э	$8.53 \cdot 10^{-11}$	[172]
				LF: 165 К, 0 Э	$1.14 \cdot 10^{-9}$	
$[\text{Dy}_4(\text{OH})_2(\text{acac})_4(\text{HQEtBzen})_6] \cdot 2\text{MeCN}$	3.55 (Dy1...Dy2) 61.998, 118.002	Dy1 (DyO ₆ N ₂) Dy2 (DyO ₇ N) SAPR-8	Орбаховский	HF: 125 К, 0 Э	$1.12 \cdot 10^{-8}$	[173]
				LF: 39.5 К, 0 Э	$6.95 \cdot 10^{-7}$	
$[\text{Dy}_4(\text{OH})_2(\text{acac})_4(\text{HQMeTioph})_6] \cdot 4\text{MeCN}$	3.57 (Dy1...Dy2) 61.998, 118.002	Dy1 (DyO ₆ N ₂) JBTPR-8 Dy2 (DyO ₇ N) SAPR-8	сумма Орбаховского, прямого, Рамановского и КТН	HF: 37 К, 0 Э	$7.73 \cdot 10^{-6}$	[174]
				LF: 90 К, 0 Э	$5.56 \cdot 10^{-7}$	
				116 К, 1500 Э	$5.18 \cdot 10^{-8}$	
$[\text{Dy}_4(\text{OH})_2(\text{acac})_8(\text{HQFPh})_6]$	3.57 (Dy1...Dy1) 98.28–112.55	Dy1 (DyO ₇ N) Dy2 (DyO ₆ N ₂) SAPR-8	Орбаховский	LF: 121 К, 0 Э	$2.8 \cdot 10^{-8}$	[175]
				HF: 48 К, 0 Э	$2.2 \cdot 10^{-7}$	
$[\text{Dy}_4(\text{OH})_2(\text{acac})_4(\text{HQOHMePh})_6] \cdot 4\text{MeCN}$	3.55 (Dy2...Dy2) 96.41–108.5	Dy1 (DyO ₆ N ₂) Dy2 (DyO ₇ N) SAPR-8	Орбаховский	LF: 106 К, 0 Э	$4.36 \cdot 10^{-8}$	[176]
				HF: 38 К, 0 Э	$8.19 \cdot 10^{-7}$	
$[\text{Dy}_4(\text{OH})_2(\text{acac})_4(\text{HQOMeBzen})_6] \cdot 2.5\text{MeCN}$	3.52 (Dy1...Dy2) 98.40–111.30	Dy1 (DyO ₇ N) Dy2 (DyO ₆ N ₂) JBTPR-8	Орбаховский	99 К, 0 Э	$1.65 \cdot 10^{-9}$	[177]
$[\text{Dy}_4(\text{OH})_2(\text{acac})_4(\text{HQBzen})_6] \cdot \text{MeCN} \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$	3.54 (Dy1...Dy2) 98.40–111.30	Dy1 (DyO ₈) Dy2 (DyO ₆ N ₂) SAPR-8	Орбаховский	86 К, 0 Э	$2.99 \cdot 10^{-8}$	[178]

[Dy ₄ (OH) ₂ (acac) ₈ (L ²⁹) ₂]·2MeCN (31.2Ln)	3.60 (Dy1···Dy2) 61.82–118.93	Dy1 (DyO ₇ N) Dy2 (DyO ₈) SAPR-8	Орбаховский	LF: 68 К, 0 Э	2·10 ⁻⁷	Данная работа
				HF: 42 К, 0 Э	1.4·10 ⁻⁷	
			сумма Орбаховского и Рамановского	LF: 47 К, 0 Э	2.4·10 ⁻⁶	
			сумма Орбаховского, Рамановского и КТН	LF: 85 К, 1000 Э	4·10 ⁻⁸	
				HF: 39 К, 1000 Э	1.7·10 ⁻⁷	
[Dy ₄ (OH) ₂ (acac) ₄ (HQMeBzen) ₆]·4MeOH	3.53 (Dy1···Dy2) 95.0–107.9	Dy1 (DyO ₇ N) Dy2 (DyO ₆ N ₂) SAPR-8	Орбаховский	82 К, 0 Э	6.34·10 ⁻⁸	[179]
[Dy ₄ (OH) ₂ (acac) ₄ (HQOEtBzen) ₆]	3.57 (Dy1···Dy2) 61.752, 118.248	Dy1 (DyO ₇ N) SAPR-8 Dy2 (DyO ₆ N ₂) JBTPR-8	Орбаховский	HF: 31 К, 0 Э	3.1·10 ⁻⁶	[164]
				LF: 82 К, 0 Э	2.3·10 ⁻⁷	
[Dy ₄ (OH) ₂ (acac) ₄ (HQBiph) ₆]	3.5579 (Dy1···Dy2) 62.374, 117.626	Dy1 (DyO ₇ N) Dy2 (DyO ₆ N ₂) SAPR-8	Орбаховский	79 К, 0 Э	5.82·10 ⁻⁸	[180]
[Dy ₄ (OH) ₂ (acac) ₄ (HQTioph) ₆]·MeCN	3.54 (Dy1···Dy2) 61.822, 118.178	Dy1 (DyO ₆ N ₂) Dy2 (DyO ₇ N) SAPR-8	Орбаховский	75 К, 0 Э	1.57·10 ⁻⁷	[181]
[Dy ₄ (OH) ₂ (acac) ₄ (HQ) ₆]·4CH ₂ Cl ₂	3.54 (Dy1···Dy2) 102.09–109.69	Dy1 (DyO ₇ N) SAPR-8 Dy2 (DyO ₆ N ₂) TDD-8	Орбаховский	54 К, 0 Э	–	[182]
				50 К, 0 Э	2.7·10 ⁻⁶	
сумма Орбаховского и Рамановского			64 К, 600 Э	9.6·10 ⁻⁷		
[Dy ₄ (OH) ₂ (acac) ₄ (HQOHBzen) ₆]	3.58 (Dy1···Dy2)	Dy1 (DyO ₈) Dy2 (DyO ₆ N ₂) SAPR-8	Орбаховский	55 К, 0 Э	8.19·10 ⁻⁷	[183]
[Dy ₄ (OH) ₂ (acac) ₆ (SalHex) ₂]·2H ₂ SalH·2MeCN	3.60 (Dy1···Dy2) 102.09–109.69	Dy1 (DyO ₈) Dy2 (DyO ₆ N ₂) SAPR-8	Орбаховский	22 К, 1400 Э	3.66·10 ⁻⁶	[184]

[Dy ₄ (OH) ₂ (acac) ₆ (Salen) ₂]·2MeCN	3.60 (Dy1···Dy2) 100.49–111.52	Dy1 (DyO ₈) Dy2 (DyO ₆ N ₂) SAPR-8	Орбаховский	14 К, 0 Э	5.01·10 ⁻⁶	[185]
---	--------------------------------------	---	-------------	------------------	-----------------------	-------

HF – высокочастотные пики (быстрая релаксация)

LF – низкочастотные пики (медленная релаксация)

Аббревиатуры полиэдров:

SAPR-8 – квадратная антипризма;

ВTPR-8 – двухшапочная тригональная призма;

TDD-8 – додекаэдр с треугольными гранями;

Аббревиатуры лигандов:

HQFPh – 2-[[4-фторфенил)имино] метил]-8-гидроксихиолин;

HQOHMePh – 5-(2-гидрокси-5-метилбензилиден)-8-гидроксихиолин;

HQOMeBzen – 5-((4-метилбензилиден)амино)хиолин-8-ол);

bis(salicylidene) – 1,2-этендиамин;

SalHex – N, N'-бис(салицилиден)-1,2-циклогексендиамин;

HQ – 8-гидроксихиолин;

HQOHVzen 5-(2-о-гидроксибензилиден)-8-гидроксихиолин;

HQBzen – 5-(бензилиден)амино-8-гидроксихиолин;

HQBiph – 5-(бисфенил)-8-гидроксихиолин;

HQMeTioph – 5-[(3-метил-2-тиофенформальдегид)-амино]-8-гидроксихиолин;

HQFur 5-(2-фуранимино)-8-гидроксихиолин;

HQEtBzen 5-(4-этилбензилиден)-8-гидроксихиолин);

HQTioph – 5-(2-тенилиден)-8-гидроксихиолин);