

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.С. КУРНАКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИОНХ РАН)

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

об основных результатах подготовленной научно-квалификационной работы (диссертации)

Тема: Комплексы переходных металлов с полидентатными азометиновыми лигандами на основе 4-амино-1,2,4-триазола

Направление подготовки: 04.06.01 Химические науки

Направленность (профиль): 02.00.01 Неорганическая химия

Форма обучения: Очная

Аспирант _____  /Бовкунова Анна Андреевна/

Научный руководитель _____  /Бажина Евгения Сергеевна, к.х.н./

Зав. НОЦ-зав. аспирантурой _____  /Терехова Анна Николаевна/

Москва
2023 г.

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

Координационные соединения переходных металлов на основе 4-амино-1,2,4-триазола давно являются объектами внимания исследователей благодаря разнообразию проявляемых ими свойств. Менее изученным типом полидентатных лигандов являются азометиновые производные 4-амино-1,2,4-триазола, отличающиеся гетероциклическим фрагментом (R) при атоме углерода иминовой связи (RC=N-). Преимуществом этих соединений является возможность управлять координационными возможностями новой органической молекулы на стадии синтеза, осуществляя подбор альдегида и варьируя функциональный фрагмент R, который впоследствии будет оказывать влияние не только на строение, но и на свойства получаемого координационного соединения.

Известно, что многие триазолсодержащие молекулы проявляют широкий спектр биологической активности, в частности, антимикробные и противогрибковые свойства, и даже составляют основу известных лекарственных препаратов. Их координация ионами жизненно важных 3d-металлов (Mn, Fe, Co, Cu, Zn) позволяет повысить биодоступность образующихся молекул и усилить терапевтический эффект, обусловленный органической частью. При формировании комплексов с парамагнитными ионами переходных металлов, расположение донорных центров во фрагменте 1,2,4-триазола способствует реализации сильных спин-спиновых обменных взаимодействий между парамагнитными центрами за счет «мостиков» M-N-N-M, а также получению соединений с переключаемыми магнитными свойствами.

В комплексах 4f-элементов изучаемые лиганды могут выступать в роли «антенн» и обеспечивать эффективную сенсбилизацию иона лантанида для усиления металл-центрированной люминесценции, а также формировать заданное координационное окружение иона 4f-элемента, влияя на его

магнитную анизотропию, для получения веществ со свойствами мономолекулярных или моноионных магнитов.

Степень разработанности темы исследования

Анализ литературы и Кембриджского банка структурных данных показал, что систематическое исследование строения и свойств соединений *3d*- и *4f*-металлов с азометиновыми лигандами на основе 4-амино-1,2,4-триазола отсутствует. В рамках данной тематики наиболее развитым направлением является изучение комплексов Fe^{II} , для которых наблюдается эффект спин-кроссовера. Соединения лантанидов(III) с 1,2,4-триазолсодержащими азометинами на сегодняшний день представлены узким кругом работ, в которых не описаны исследования их магнитных и/или фотофизических свойств. Примеры *3d-4f* гетерометаллических соединений с данным типом лигандов ранее не были известны.

Цель и задачи

Целью работы было исследование комплексообразования азометиновых производных 4-амино-1,2,4-триазола с ионами переходных металлов и получение координационных соединений, обладающих уникальными магнитными, фотофизическими свойствами и/или биологической активностью.

Для достижения заданной цели были поставлены следующие задачи:

- ✓ Изучение координационных возможностей выбранных лигандов в реакциях с ионами *3d*- и *4f*-металлов;
- ✓ Установление состава и строения выделенных соединений методами рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа;
- ✓ Исследование биологической активности в отношении возбудителей бактериальных и грибковых инфекций для полученных соединений с ионами жизненно важных *3d*-металлов (Mn^{II} , Co^{II} , Cu^{II} , Zn^{II});
- ✓ Изучение магнитных свойств новых соединений с ионами парамагнитных *3d*- и *4f*-металлов методом измерения статической и динамической магнитной восприимчивости;

- ✓ Исследование фотофизических свойств комплексов 4f-металлов (Eu^{III}, Tb^{III}).

Научная новизна и практическая значимость работы

- ✓ Разработаны методики синтеза новых координационных соединений 3d- и 4f-металлов с азометиновыми производными 4-амино-1,2,4-триазола, исследовано влияние гетероциклического фрагмента при атоме углерода иминовой связи на состав и строение формирующихся координационных соединений.
- ✓ Получен ряд комплексов меди(II) и цинка(II), проявляющих ярко выраженную антибактериальную и противогрибковую активность в отношении штаммов бактерий *S. aureus*, *E. coli* и грибов рода *Candida*.
- ✓ Найдены подходы к конструированию мономолекулярных магнитов на основе кобальта(II) и диспрозия(III) с 1,2,4-триазолсодержащими азометиновыми лигандами.
- ✓ На примере полученных соединений тербия(III) показана возможность умного управления цветом эмиссии при вариации длины волны оптического возбуждения.
- ✓ Найден пример редко встречаемой сенсбилизации ион-центрированной люминесценции тербия(III) за счет прямой передачи энергии излучения от первого возбужденного синглетного уровня лигандного окружения.

Методология и методы исследования

Для получения новых соединений в виде монокристаллов использовались известные синтетические методы: растворение реагентов в одном или нескольких растворителях, смешивание полученных растворов, кристаллизация путем медленного испарения растворителя и концентрирование реакционных растворов при пониженном давлении; для малорастворимых и высокорстворимых соединений применялся метод медленной диффузии паров летучего растворителя в реакционный раствор; в некоторых случаях выполнялась перекристаллизация.

Строение полученных координационных соединений было установлено с помощью монокристалльного рентгеноструктурного анализа (РСА), состав дополнительно подтвержден методами инфракрасной спектроскопии и элементного CHN-анализа, чистота и однофазность образцов новых комплексов были доказаны методом рентгенофазового анализа (РФА). Для подтверждения строения и чистоты лигандов использовался метод спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Для исследования магнитного поведения комплексов парамагнитных металлов проводились измерения магнитной восприимчивости в статическом (постоянное поле $H = 5000$ Э) и динамическом режиме (переменное поле напряженностью 1-5 Э, изменяющееся с частотой 10-10000 Гц в постоянных магнитных полях от 0 до 5000 Э). Активность полученных соединений в отношении грамположительных (*E. faecium*, *S. aureus*) и грамотрицательных (*P. aeruginosa*, *E. coli*) бактерий, а также грибов рода *Candida* оценивали методами серийных разведений (EUCAST) и диско-диффузионным методом (метод стандартных дисков). Исследования оптических и фотофизических характеристик синтезированных соединений в растворе и в кристаллическом состоянии проводились с помощью УФ-видимой и фотолюминесцентной спектроскопии соответственно.

Положения, выносимые на публичное представление:

1. Разработка методик синтеза 40 новых координационных соединений 3d- и 4f-металлов с азометиновыми лигандами на основе 4-амино-1,2,4-триазола.
2. Анализ влияния геометрических характеристик исследуемых органических лигандов, исходных солей металлов и условий проведения реакций на строение формирующихся комплексов.
3. Результаты исследования физико-химических свойств и биологической активности полученных соединений.

Степень достоверности и апробация результатов

Результаты работы представлены на шести Конференциях молодых ученых по общей и неорганической химии (г. Москва, 2017-2022 гг.), 27й и

28й Международной Чугаевской конференции по координационной химии (г. Н. Новгород, 2017 г. и г. Туапсе, 2021 г.), Всероссийской конференции «IV Российский день редких земель (г. Москва, 2018 г.), Всероссийском кластере конференций по неорганической химии «Inorgchem 2018» (г. Астрахань, 2018 г.), The 1st Asian Conference on Molecular Magnetism (онлайн, 2020 г.), IX International Conference «High-Spin Molecules and Molecular Magnets (онлайн, 2021 г.), Школе-конференции молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» (г. Новосибирск, 2022 г.), IX Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров (г. Н. Новгород, 2022 г.). Работа выполнена в рамках реализации проектов Российского научного фонда №16-13-10537 и № 22-73-10199, а также в соответствии с госзаданием ИОНХ РАН.

Публикации по теме исследования

Результаты работы опубликованы в 4 статьях в научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, а также в виде 14 тезисов докладов на научных конференциях, в том числе международных.

Объем и структура научного доклада

Научный доклад изложен на 28 страницах и содержит 44 рисунка, 3 таблицы и 5 схем. Доклад состоит из общей характеристики и основного содержания научно-квалификационной работы. Основное содержание объединяет в себе три главы, посвященные обсуждению полученных в работе результатов.

Основное содержание

Реакцией нуклеофильного присоединения аминогруппы 4-амино-1,2,4-триазола к карбонильной группе соответствующего альдегида был получен ряд азометиновых лигандов, отличающихся гетероциклическим фрагментом при атоме углерода иминовой связи (схема 1). Варьирование альдегида позволило разнообразить набор и положение донорных центров в молекуле лиганда и управлять ее координационными возможностями.

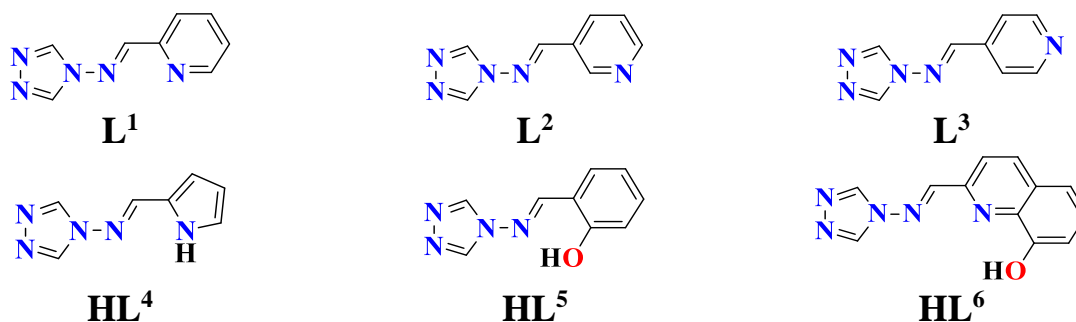


Схема 1.

Глава 1. Гомометаллические соединения 3d-металлов с азометиновыми лигандами на основе 4-амино-1,2,4-триазола

Изучены координационные возможности **L¹**, положение пиридинского атома N в молекуле которого благоприятно для образования хелатного цикла, вследствие чего **L¹** является потенциально хелатно-мостиковым лигандом. Установлено, что взаимодействие $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с **L¹** в водном растворе приводит к гидролизу азометинового лиганда, его трансформации и образованию нового полидентатного лиганда (H_2L^{1*}) и 4-амино-1,2,4-триазола (atr) (схема 2), которые входят в состав формирующихся комплексов Cu^{II} .

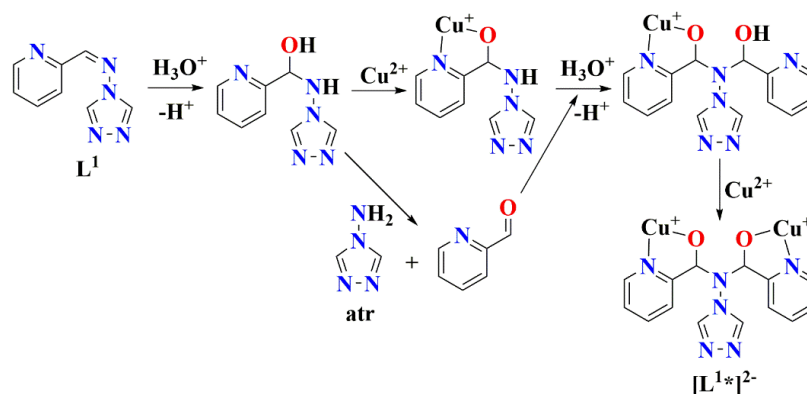


Схема 2.

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

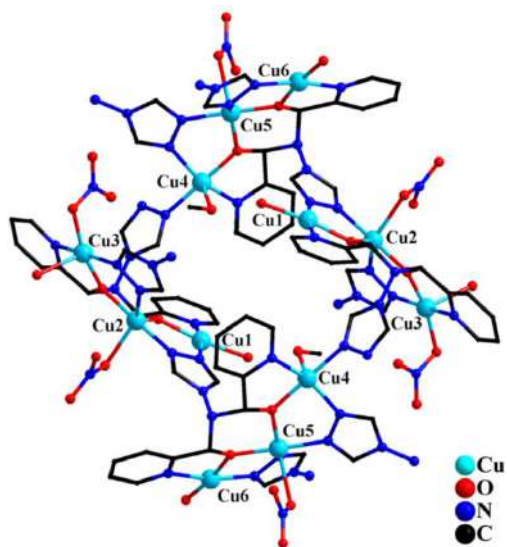


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса **1** (атомы H, внешнесферные анионы NO_3^- и сольватные молекулы не показаны).

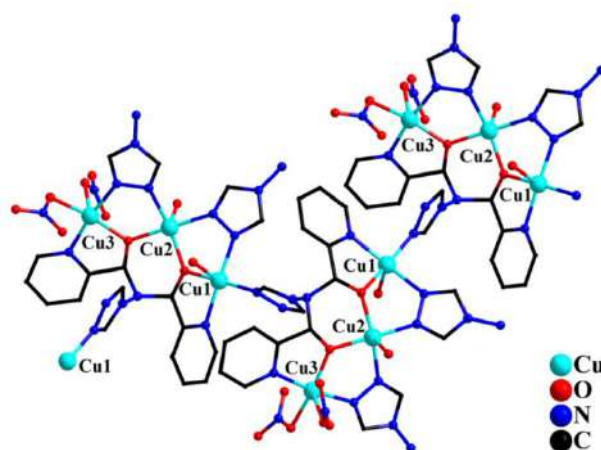


Рис. 2. Фрагмент полимерной структуры **2** (атомы H, внешнесферные анионы NO_3^- и сольватные молекулы не показаны).

Проведение реакции $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с L^1 в DMSO с последующей медленной диффузией EtOH в реакционный раствор позволило избежать трансформации лиганда и выделить кристаллы 1D полимера

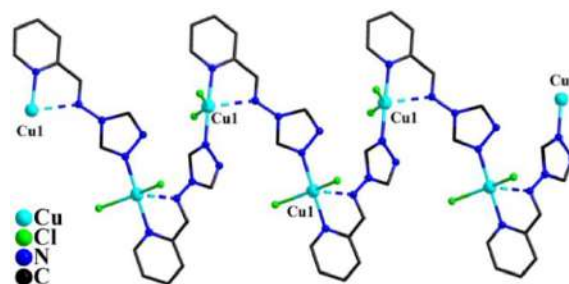


Рис. 3. Фрагмент полимерной структуры **3** (атомы H не показаны).

$[\text{CuCl}_2(\text{L}^1)]_n$ (**3**). Структура **3** образована моноядерными Cu-содержащими фрагментами, связанными за счёт атомов N молекулы L^1 в зигзагообразную цепь, в которой атомы Cu дополнительно координируют по два хлорид-аниона (рис. 3).

Найдено, что взаимодействие $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с L^1 в смеси H_2O -EtOH вновь ведет к гидролизу L^1 , однако далее протекает реакция C–C сочетания Глейзер-Хея (схема 3), в результате чего формируется ранее неизвестный лиганд H_2L^{1**} и комплекс $[\text{Cu}_2(\text{L}^{1**})_2(\text{OAc})_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (**4**). В комплексе **4** один анион $[\text{L}^{1**}]^{2-}$ связывает два атома Cu, каждый из которых дополнительно координирует по одному ацетат-аниону. В кристалле молекулы **4** связаны в супрамолекулярный 1D полимер за счет коротких контактов $\text{Cu} \cdots \text{N}$ (рис. 4).

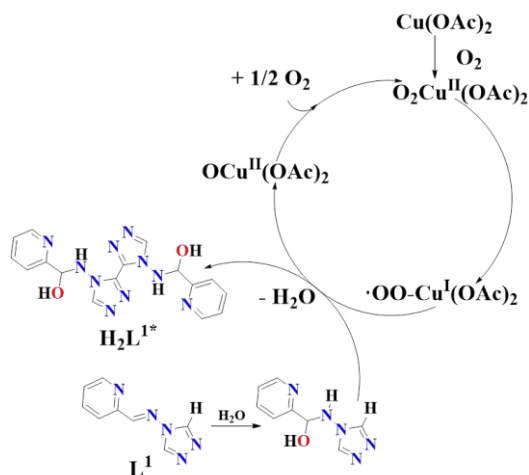


Схема 3.

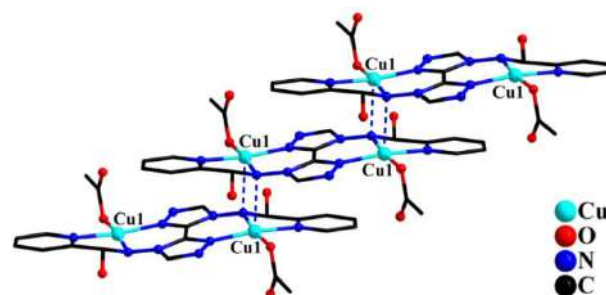


Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса **4** (атомы H и сольватные молекулы не показаны).

В отличие от солей меди(II) взаимодействие $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с L^1 в воде не привело к трансформации лиганда: в результате данной реакции образуется моноядерный комплекс $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**5**), в котором атом Zn координирует два хлорид-аниона и две монодентатные молекулы L^1 (рис. 5).

Замена исходной соли цинка(II) на $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ и проведение реакции в смеси MeOH-MeCN привели к формированию трёхъядерного комплекса $[Zn_3(OAc)_6(L^1)_2]$ (**6**), в структуре которого два терминальных атома Zn координируют по одной молекуле хелатирующего лиганда L^1 и связаны с центральным шестью мостиковыми ацетат-анионами (рис. 6).

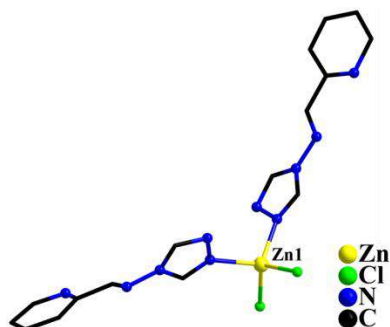


Рис. 5. Структура комплекса **5** (атомы H и сольватная молекула не показаны).

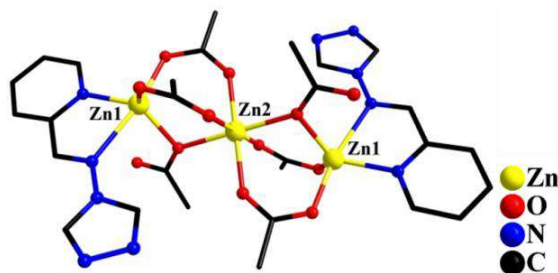


Рис. 6. Структура трёхъядерного соединения **6** (атомы H не показаны).

Положение атомов N пиридиновых фрагментов в молекулах L^2 и L^3 предполагает исключительно мостиковую координацию с формированием полимерных структур. Так, реакция $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ с L^2 в MeCN или MeOH привела к образованию 1D координационных полимеров схожего строения $\{[Cu_2(OAc)_4(L^2)] \cdot Solv\}_n$ ($Solv = 2MeCN$ (**7**), MeOH (**8**)), состоящих из биядерных фрагментов $\{Cu_2(OAc)_4\}$ типа «китайский фонарик», связанных мостиковыми молекулами L^2 в зигзагообразную полимерную цепь (рис. 7).

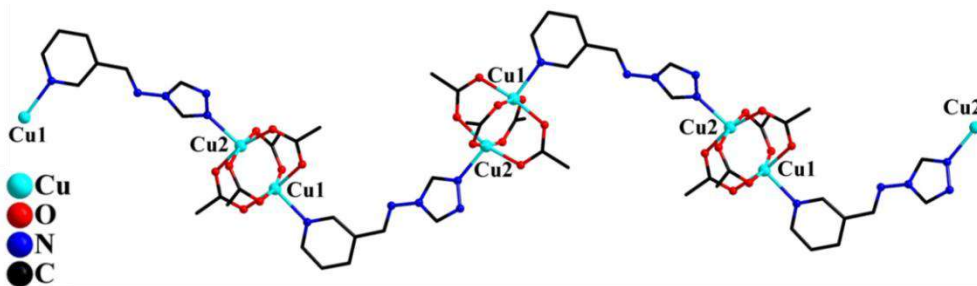


Рис. 7. Фрагмент полимерной цепи **7** (атомы H и сольватные молекулы не показаны).

В результате взаимодействия $[Cu_2(piv)_4(Hpiv)_2]$ (piv^- – пивалат-анион) с L^2 в MeCN (1:1) были получены кристаллы 1D полимера $\{[Cu_2(piv)_4(L^2)] \cdot MeCN\}_n$ (**9**), имеющего схожее с **7** и **8** строение. Проведение реакции в MeOH или EtOH приводило к образованию смеси кристаллов соединений $\{[Cu_6(OH)_2(piv)_{10}(L^2)_2(ROH)_2] \cdot 4ROH\}_n$ ($R = Me$ (**10**), Et (**11**)) и $[Cu(piv)_2L^2]_n$ (**13**). Изменение соотношения реагентов на стехиометрическое и добавление

органического основания (Et_3N) в реакционную смесь позволило выделить комплексы **10** и **11** в чистом виде. Соединение **11** удалось получить в качестве единственного продукта в реакции с небольшим избытком L^2 (схема 4).

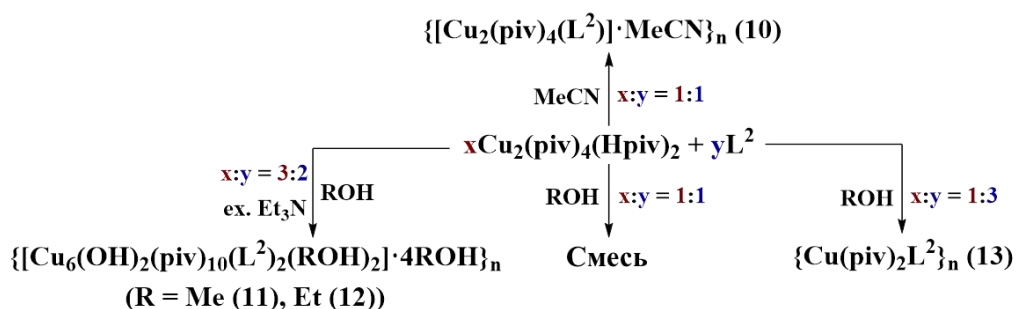


Схема 4.

Комплексы **10** и **11** имеют схожее строение: в их структурах два типа Cu-содержащих фрагментов, чередуясь, связаны мостиковыми молекулами L^2 в полимерную цепь за счет координации триазольных и пиридилных атомов N (рис. 8). Во фрагменте первого типа четыре атома Cu связаны между собой двумя μ_3 -OH-группами, двумя μ -анионами piv^- и триазольным фрагментом L^2 . Терминальные атомы Cu дополнительно координируют одну молекулу растворителя и один анион piv^- , а центральные – только один анион piv^- . Фрагмент второго типа представляет собой димер $\{\text{Cu}_2(\text{piv})_4\}$. В структуре **12** атомы Cu координируют один монодентатный и один хелатирующий анион piv^- и связаны в полимерную цепь мостиковыми молекулами L^2 (рис. 9).

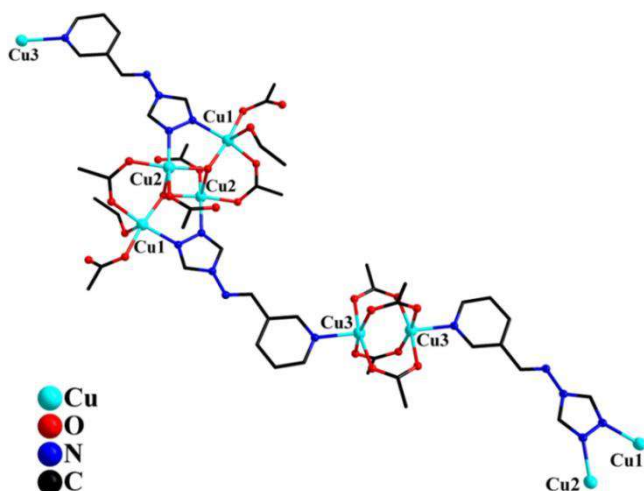


Рис. 8. Фрагмент полимерной структуры **11** (атомы H, сольватные молекулы растворителя и CH_3 -группы не показаны).

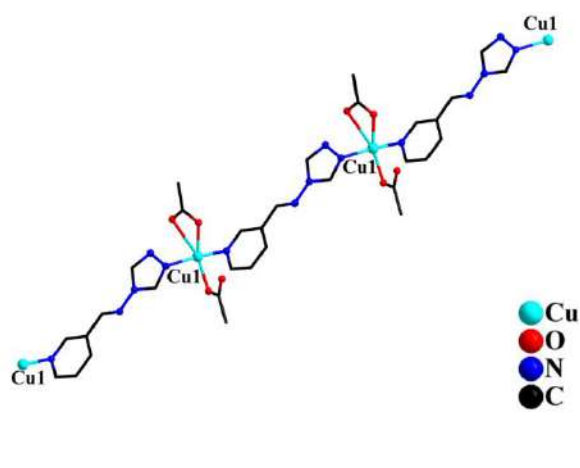


Рис. 9. Строение полимерной цепи **12** (атомы H и CH_3 -группы не показаны).

Взаимодействие $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ с L^2 в смеси MeCN-MeOH привело к формированию 1D полимерного комплекса $[Zn(OAc)_2(L^2)]_n$ (**13**), в котором атомы Zn связаны между собой за счет мостиковых молекул L^2 и координируют два карбоксилат-аниона (рис. 10).

В отличие от L^2 , реакция $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ с L^3 в MeCN привела к кристаллизации не полимерного, как в случае синтеза **7**, а молекулярного биядерного комплекса $[Cu_2(OAc)_4(L^3)_2] \cdot 2MeCN$ (**14**) со структурой «китайского фонарика» (рис. 11).

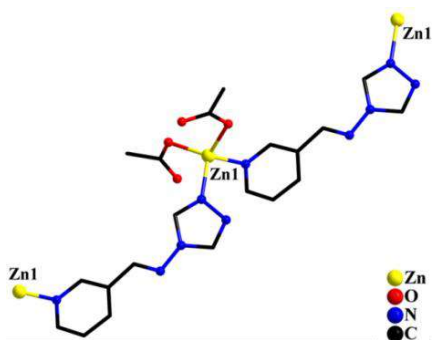


Рис. 10. Фрагмент полимерной структуры **13** (атомы Н и сольватные молекулы не показаны).

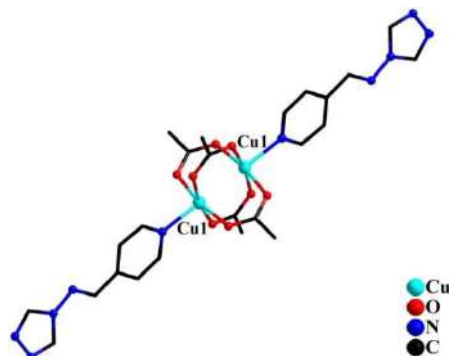


Рис. 11. Строение комплекса **14** (атомы Н и сольватные молекулы MeCN не показаны).

Наличие протонированного атома N пиррольного гетероцикла в молекуле HL^4 снижает вероятность участия этого донорного центра в связывании ионов металлов и предполагает, что формирование комплексов будет осуществляться только за счет мостиковой координации триазольного фрагмента. Действительно, реакция $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ с HL^4 в EtOH приводит к образованию соединения $[Mn^{II}_2(HL^4)_2(H_2O)_2Cl_4]_n$ (**15**), 1D полимерная структура которого образована атомами Mn, связанными между собой за счет триазольных атомов N лиганда HL^4 и мостиковых хлорид-анионов (рис. 12). Каждый атом Mn дополнительно координирует хлорид-анион и молекулу воды.

В результате реакции $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и HL^4 в EtOH кристаллизуется трехъядерный комплекс катионного типа $[Co^{II}_3(HL^4)_6(H_2O)_6](NO_3)_6 \cdot 3H_2O$ (**16**), в котором атомы Co связаны четырьмя мостиковыми триазольными фрагментами шести молекул HL^4 . Терминальные атомы Co координируют по

три атома О монодентатных молекул воды (рис. 13).

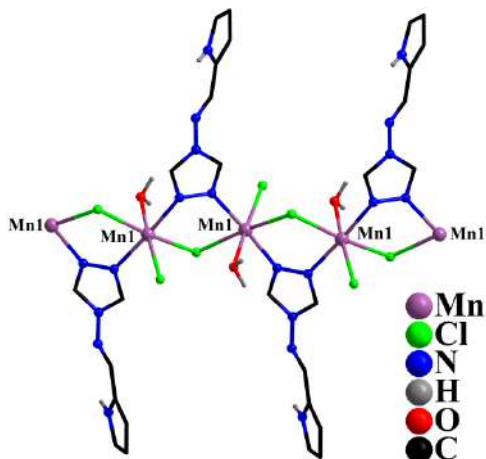


Рис. 12. Фрагмент полимерной цепи комплекса **15** (атомы Н при атомах С не показаны).

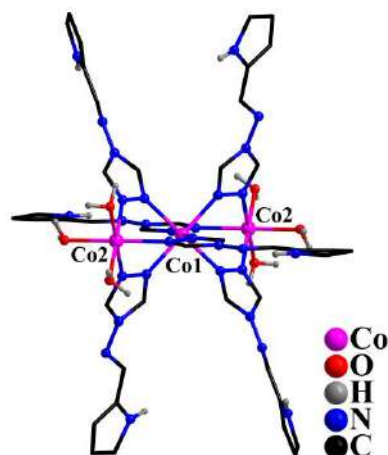


Рис. 13. Строение трехъядерного комплекса **16** (атомы Н при атомах С, внешнесферные NO_3^- и сольватные молекулы не показаны).

В результате взаимодействия $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с HL^4 в MeCN, также как и в случае синтеза **4**, происходит трансформация лиганда и формируется биядерный комплекс $[\text{Cu}_2(\text{L}^{4*})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{MeCN})_2]$ (**17**), схожий по строению с **4** (рис. 14): в его структуре два атома Cu связаны анионом $[\text{L}^{4*}]^{2-}$ и координируют по одному трифторацетат-аниону и одной молекуле MeCN.

Взаимодействие $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с HL^4 в смеси MeOH-H₂O при 95°C привело к образованию моноядерного соединения $[\text{Zn}(\text{HL}^4)_2\text{Cl}_2]_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ (**18**), молекулы которого схожи по строению с **5**: координационное окружение Zn формируют два хлорид-аниона и два атома N триазольных фрагментов HL^4 .

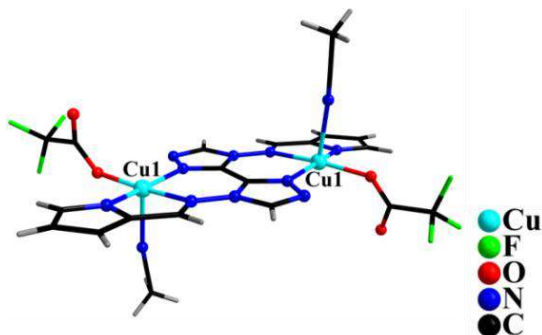


Рис. 14. Молекулярная структура комплекса **17**.

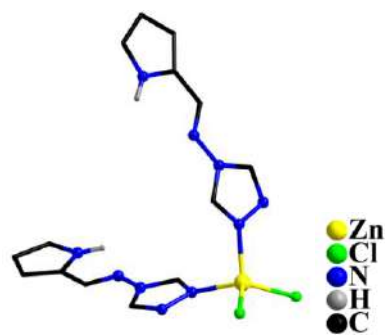


Рис. 15. Молекулярная структура **18** (атомы Н при атомах С и сольватные молекулы не показаны).

Далее нами исследованы координационные возможности \mathbf{HL}^5 и \mathbf{HL}^6 , содержащих OH-группу в гетероциклических фрагментах при иминовом атоме углерода, что предполагает необходимость ее депротонирования для связывания атомов $3d$ -металлов.

В результате реакции $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с \mathbf{HL}^5 в MeOH были получены кристаллы мооядерного соединения $[\text{Cu}(\text{L}^5)_2]$ (**19**), в котором атом Cu координирует два хелатирующих аниона $[\text{L}^5]^-$. В кристалле **19** за счет коротких контактов Cu с триазольными атомами N соседних фрагментов образуется супрамолекулярная 2D полимерная структура (рис. 16).

Медленной диффузией паров MeOH в раствор взаимодействующих в DMSO $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, \mathbf{HL}^5 и Et_3N были получены ярко-желтые кристаллы 2D полимера $[\text{Zn}(\text{L}^5)_2]_n$ (**20**), образованного, подобно **19**, мооядерными бисхелатными фрагментами (рис. 17).

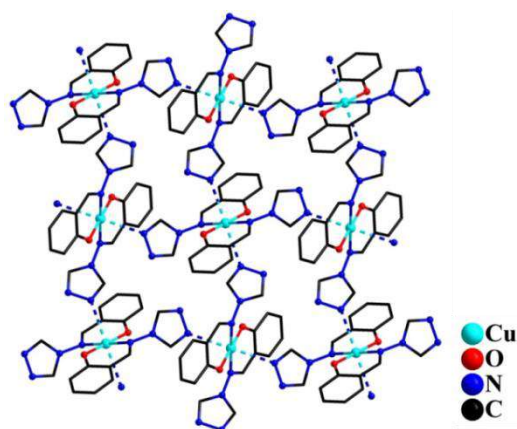


Рис. 16. Фрагмент супрамолекулярного 2D-полимера **19** (атомы Н не показаны).

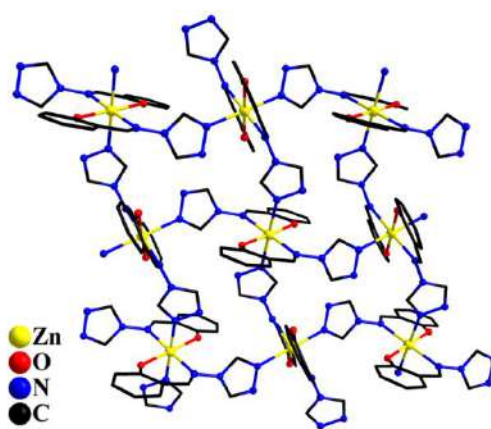


Рис. 17. Фрагмент 2D-полимерной структуры **20** (атомы Н не показаны).

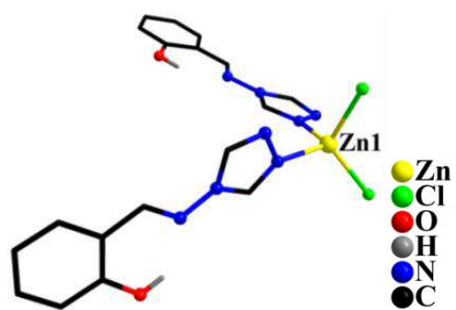


Рис. 18. Строение соединения **21** (атомы Н при атомах С не показаны).

Замена в реакции синтеза **19** основания (Et_3N) на протонирующий агент (HCl) позволила выделить из раствора в MeOH белые кристаллы комплекса $[\text{Zn}(\text{HL}^5)_2\text{Cl}_2]$ (**21**), имеющего схожее с **5** и **18** строение (рис. 18).

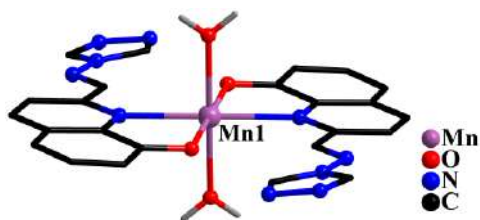


Рис. 19. Строение комплекса **22** (атомы Н при атомах С не показаны).

анионов $[L^6]^-$ и атомы О двух молекул воды (рис. 19).

Аналогичная реакция с $ZnCl_2 \cdot 6H_2O$ привела к формированию ярко-красных кристаллов структурного аналога **22** – комплекса $[Zn(L^6)_2(H_2O)_2]$ (**23**), а при замене в синтезе **23** основания на HCl в MeOH формировались бежевые кристаллы комплекса $[Zn(HL^6)_2Cl_2]$ (**24**) схожего с **21** строения.

При использовании в реакции синтеза **22** исходного $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ образуется 2D полимер $\{[Co^{II}(L^6)_2] \cdot 2DMSO\}_n$ (**25**), сформированный моноядерными бисхелатными Со-содержащими фрагментами. Атом Со достраивает свое координационное окружение за счет атомов N триазольных колец соседних моноядерных фрагментов (рис. 20).

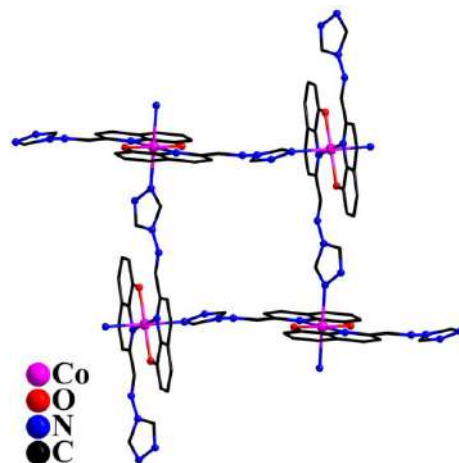


Рис. 20. Фрагмент 2D полимерной структуры **25** (сольватные молекулы и атомы Н не показаны).

Магнитные свойства полученных соединений

По данным магнетохимических исследований для координационного полимера **2** в соединении преобладают обменные взаимодействия антиферромагнитного типа между ионами Cu^{2+} внутри трёхядерного фрагмента $\{Cu_3\}$. В результате теоретической аппроксимации экспериментальной зависимости $\chi T(T)$ были получены следующие параметры обмена: $J_{12} = -149$

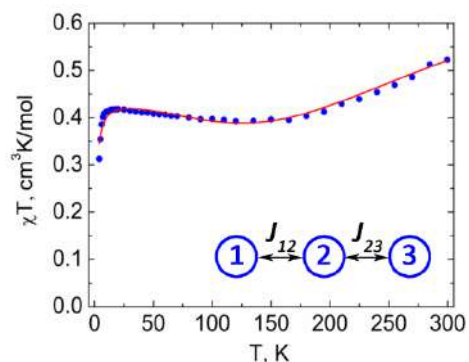


Рис. 21. Температурная зависимость χT для **2** ($H = 5000$ Э). Красная линия – теоретическая кривая.

cm^{-1} , $J_{23} = -175 \text{ cm}^{-1}$, $zJ = -0.7 \text{ cm}^{-1}$, $g_1 = g_2 = g_3 = 2.20$ (рис. 21).

Для **7** и **11** величины χT при 300 К составляют 0.39 и 1.07 $\text{cm}^3 \cdot \text{K} / \text{моль}$ соответственно, что значительно ниже теоретических значений для двух (в **7**) и шести (в **11**) изолированных ионов Cu^{2+} . При понижении T наблюдается линейное уменьшение значений χT , что объясняется наличием сильных обменных взаимодействий антиферромагнитного типа между ионами Cu^{2+} (рис. 22 и 23), которые для **7** реализуются в биядерном фрагменте $\{\text{Cu}_2(\text{piv})_4\}$ ($J = -190.5 \pm 0.8 \text{ cm}^{-1}$).

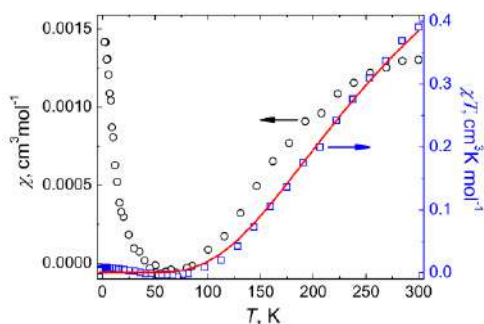


Рис. 22. Температурные зависимости χ и χT для **7** ($N = 5000 \text{ Э}$). Красная линия – теоретическая кривая.

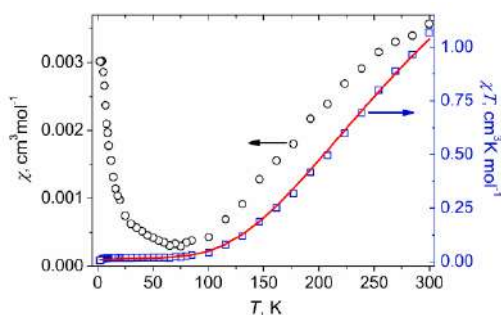


Рис. 23. Температурные зависимости χ и χT для **11** ($N = 5000 \text{ Э}$). Красная линия – теоретическая кривая.

Для описания обменных взаимодействий в **11** было выделено два независимых фрагмента полимерной цепи. Во фрагменте $\{\text{Cu}_4\}$ обмен по пути J_4 принимался равным нулю из-за большого расстояния между атомами Cu ($5.932(2) \text{ \AA}$) (схема 5). Обменные взаимодействия в димере $\{\text{Cu}_2(\text{piv})_4\}$ описывает параметр J_5 . Вычисленные значения параметров составили: $J_1 = -202 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -23 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = 18 \text{ cm}^{-1}$, $J_5 = -215 \text{ cm}^{-1}$, $g_1 = g_2 = g_3 = g_4 = 2.20$, $g_5 = g_6 = 2.18$.

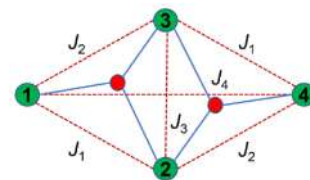


Схема 5.

Для **15** значение χT при 300 К равно 8.29 $\text{cm}^3 \cdot \text{K} / \text{моль}$, что ниже расчетного ($8.87 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} / \text{моль}$) для двух магнитно-изолированных ионов Mn^{2+} . Этот факт, а также наблюдаемое плавное уменьшение значений χT при понижении T , может свидетельствовать о наличии антиферромагнитных обменных взаимодействий между ионами Mn^{2+} в полимерной цепи (рис. 24). Поведение экспериментальной зависимости $\chi T(T)$ для **25** определяется наличием спин-орбитального взаимодействия для Co^{2+} (d^7 , $S = 3/2$) (рис. 24).

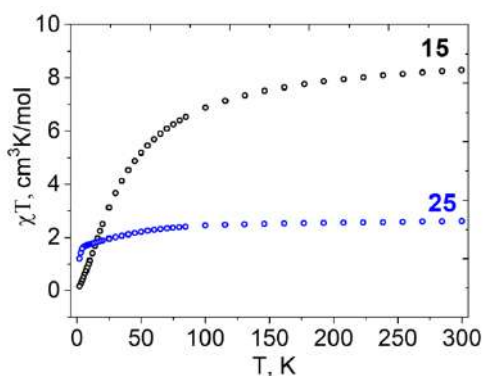


Рис. 24. Температурные зависимости χ'' для **15** и **25** ($H = 5000$ Э).

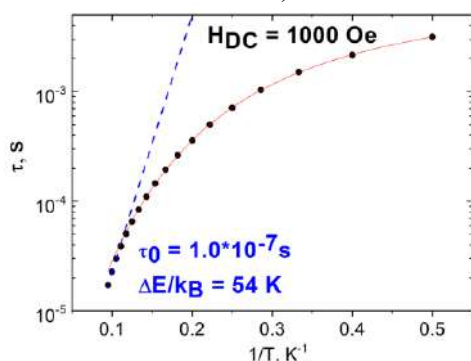


Рис. 25. Зависимость τ (T^{-1}) для **25**. Синяя линия – аппроксимация высокотемпературной части по механизму Орбаха. Красная линия – аппроксимация суммой прямого и Рамановского релаксационных механизмов.

Для того, чтобы определить, является ли **25** моноионным магнитом, были изучены частотные зависимости мнимой части динамической магнитной восприимчивости χ'' и построена зависимость времени релаксации τ от обратной температуры. Путем аппроксимации высокотемпературной части этой зависимости уравнением з. Аррениуса определены предэкспоненциальный множитель $\tau_0 = 1 \times 10^{-7}$ с и величина энергетического барьера перемагничивания $\Delta E/k_B = 54$ К. Наилучшее соответствие теоретической модели и экспериментальных данных было достигнуто с использованием суммы прямого и Рамановского релаксационных механизмов (рис. 25).

Биологическая активность полученных соединений

Методом серийных разведений с определением МИК (минимальной ингибирующей концентрации, мкг/мл) для ряда соединений Cu^{II} и Zn^{II} была оценена антибактериальная и противогрибковая активность в отношении бактерий *E. faecalis*, *S. aureus*, *P. aeruginosa* и *E. coli*. (табл. 1) и грибов семейства *Candida* (табл. 2). Полученные соединения продемонстрировали лучшую активность по сравнению с некоординированными лигандами. При этом наибольшую антибактериальную активность проявили комплексы Cu^{II} с L^2 и производным L^1 , тогда как наивысшую противогрибковую активность показали комплексы Zn^{II} с L^1 и L^2 .

Исследования чувствительности штаммов *S. aureus* и *E. coli* к соединениям Cu^{II} , Mn^{II} и Zn^{II} с L^1 , HL^5 и HL^6 диско-диффузионным методом

показали, что зоны задержки роста (мм) микроорганизмов у комплексов в большинстве случаев находятся на уровне с некоординированными лигандами (табл. 3).

Таблица 1.

МИК (МКГ/МЛ)	<i>E. faecalis</i>	<i>S. aureus</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>E. coli</i>
L ¹	25	6.3	12.5	12.5
L ²	>50	25	25	12.5
L ³	25	25	25	25
2 (Cu ^{II})	1.02	0.25	4.06	1.02
6 (Zn ^{II})	6.3	0.8	3.1	1.7
7 (Cu ^{II})	1.6	0.8	0.8	0.4
13 (Zn ^{II})	25	1.6	3.0	3.0
14 (Cu ^{II})	1.6	3.1	3.1	3.1
Гентамицин	8	1	0.5	1-2
Ципрофлоксацин	0.512	0.128; 0.256	0.128	0.008

Таблица 2.

МИК (МКГ/МЛ)	<i>C. albicans</i>	<i>C. krusei</i>	<i>C. tropicalis</i>	<i>C. parapsilosis</i>
L ¹	6.3	6.3	6.3	3.1
L ²	13	25	25	6.3
L ³	25	25	25	12.5
7 (Zn ^{II})	0.4	0.8	0.2	0.2
8 (Cu ^{II})	0.8	0.8	0.8	0.4
14 (Zn ^{II})	0.4	0.8	0.2	0.2
16 (Cu ^{II})	0.8	0.8	0.8	0.8
Амфотерицин В	0.5	1	1	0,5
Вориконазол	>16	0.5	>16	8

Таблица 3.

	<i>S. aureus</i> (мм)	<i>E. coli</i> (мм)
L ¹	10±0.09	8±0.06
HL ⁵	7±0,06	8±0,06
HL ⁶	8±0.06	9±0.07
4 (Cu ^{II})	8±0.06	0
5 (Zn ^{II})	7±0.07	7±0.07
22 (Cu ^{II})	7±0,5	7±0,05
23 (Zn ^{II})	8±0,06	8±0,05
24 (Zn ^{II})	15±0,12	0
25 (Mn ^{II})	7±0.05	8±0.06
26 (Co ^{II})	0	7±0.05
27 (Zn ^{II})	7±0.05	7±0.05
28 (Zn ^{II})	15±0.12	0
Ципрофлоксацин	29±0.25	30±0.28
Фуразолидон	23±0.21	22±0.18

Глава 2. Гомометаллические соединения 4f-металлов с азометиновыми лигандами на основе 4-амино-1,2,4-триазола

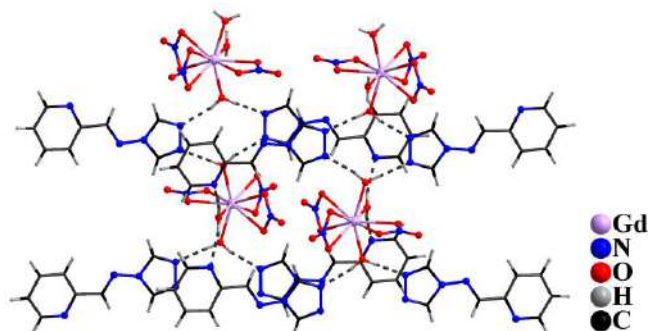


Рис. 26. Фрагмент кристаллической упаковки соединения **26Gd**. Пунктирами показаны водородные связи.

Реакцией $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ с L^1 в MeCN-EtOH получены изоструктурные соединения $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{L}^1$ (**26_{Ln}**, $\text{Ln} = \text{Eu, Gd, Tb, Dy}$), в которых атом металла координирует три бидентатных нитрат-аниона и три монодентатных молекулы

воды. Каждая молекула $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ в кристалле связана с шестью молекулами L^1 за счет водородных связей с образованием супрамолекулярной 2D полимерной структуры (рис. 26).

Реакция известных соединений $[\text{Ln}(\text{hfac})_2(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2]$ [1] (hfac^- – гексафторацетилацетонат-анион) с L^1 и HL^4 в MeCN приводит к формированию схожих по строению молекулярных комплексов $[\text{Ln}_2(\text{hfac})_4(\text{OAc})_2(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 2\text{MeCN}$ (**27_{Ln}**, $\text{Ln} = \text{Eu, Tb, Dy}$) и $[\text{Ln}_2(\text{hfac})_4(\text{OAc})_2(\text{HL}^4)_2(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 2\text{MeCN}$ (**28_{Ln}**, $\text{Ln} = \text{Eu, Tb, Dy}$). В структурах **27** и **28** два атома Ln связаны между собой двумя ацетат-анионами, а также одной мостиковой молекулой L^1 или HL^4 . Каждый атом металла координирует по два аниона hfac^- . В обоих соединениях один атом металла монодентатно координирует молекулу азометинового лиганда, а второй – молекулу воды (рис. 27).

При взаимодействии известных комплексов $[\text{Ln}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1.5\text{MeOH}$ [2] (acac^- – ацетилацетонат-анион) с HL^6 и Et_3N в MeCN формировались изоструктурные тетраядерные соединения $[\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{acac})_8(\text{L}^6)_2] \cdot 2\text{MeCN}$ (**29_{Ln}**, $\text{Ln} = \text{Tb, Dy}$), в которых атомы Ln связаны за счет двух μ_3 -мостиковых OH -групп, четырех хелатно-мостиковых анионов acac^- и двух хелатно-мостиковых анионов $[\text{L}^6]^-$ (рис. 28).

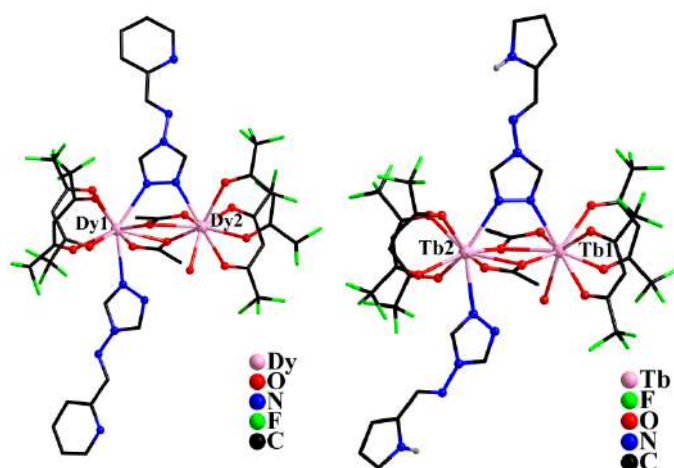


Рис. 27. Строение комплекса **27_{Dy}** (слева) и **28_{Tb}** (справа) (атомы Н при атомах С и сольватные молекулы не показаны).

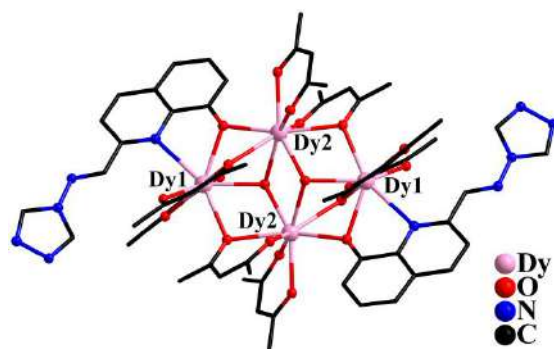


Рис. 28. Строение комплекса **29_{Dy}** (атомы Н и сольватные молекулы не показаны).

Магнитные свойства полученных соединений

Заметное отличие величины χT при 300 К от 0 (основное состояние 7F_0 иона Eu^{3+} является диамагнитным) для **26_{Eu}** обусловлено заселением низколежащего мультиплета 7F_1 иона Eu^{3+} . Зависимость $\chi T(T)$ для **26_{Eu}** характеризуется монотонным падением величины χT , что объясняется уменьшением заселенности возбужденного состояния 7F_1 иона Eu^{3+} с понижением температуры (параметр спин-орбитального взаимодействия $\lambda = 261 \pm 2 \text{ см}^{-1}$).

Для **26_{Gd}**, **26_{Tb}**, **26_{Dy}** значения χT при 300 К в расчете на один ион металла составляют 7.95, 11.99 и 14.61 $\text{см}^3\text{К/моль}$ соответственно и удовлетворительно согласуются с теоретическими значениями для соответствующих невзаимодействующих ионов Ln^{3+} . Зависимости $\chi T(T)$ для **26_{Tb}** и **26_{Dy}** характеризуются постоянством значений χT в интервале 300-100 К, а для **26_{Gd}** – вплоть до 10 К. Наблюдаемое уменьшение χT при низких температурах

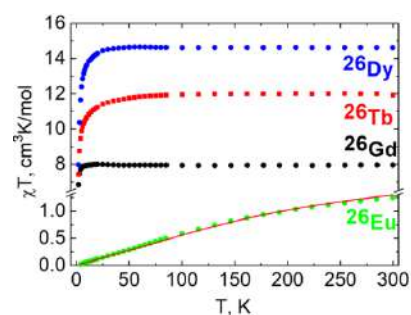


Рис. 29. Температурные зависимости χT для **26_{Ln}** ($H = 5$ кЭ). Красная линия – теоретическая кривая.

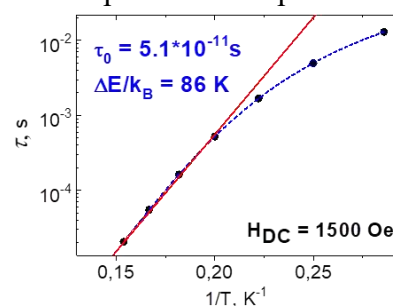


Рис. 30. Зависимость τ (T^{-1}) для **26_{Dy}** ($H = 1500$ Э). Красная линия – аппроксимация высокотемпературных данных по механизму Орбаха. Синяя пунктирная – аппроксимация всего диапазона данных суммой прямого, Рамановского и Орбаховского механизмов релаксации.

может быть обусловлено уменьшением заселенности уровней m_J , расщепленных кристаллическим полем или следствием эффекта Зеемана в приложенном внешнем магнитном поле (рис. 29).

Исследования динамической магнитной восприимчивости серии 26_{Ln} выявили наличие медленной релаксации намагниченности в приложенном поле только для комплекса 26_{Dy} (рис. 30), процесс которой может быть наилучшим образом описан путем аппроксимации суммой прямого, Орбаховского и Рамановского релаксационных механизмов ($\tau_0 = 5.1 \times 10^{-11}$ с, $\Delta E/k_B = 86$ К).

Согласно результатам исследования магнитных свойств значения χT при 300 К для 27_{Ln} и 28_{Ln} немного превышают теоретические значения для двух не взаимодействующих ионов Ln^{3+} , а в случае 29_{Ln} – для четырех не взаимодействующих ионов Ln^{3+} , что может быть обусловлено орбитальным вкладом в полный магнитный момент.

Для 27_{Tb} , 27_{Dy} , 29_{Tb} , 29_{Dy} величина χT практически не меняется в интервале от 300 К до 100 К, а для 28_{Dy} в данном интервале наблюдается ее монотонное уменьшение. При дальнейшем понижении температуры величины χT сначала плавно, а затем более резко уменьшаются и достигают минимальных значений при $T = 2$ К, что может быть обусловлено уменьшением заселенности уровней m_J , расщепленных кристаллическим полем, наличием возможных обменных взаимодействий антиферромагнитного типа между ионами Ln^{3+} или следствием эффекта

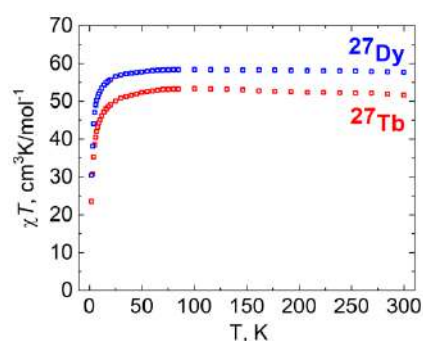


Рис. 31. Температурные зависимости χT для 27_{Tb} и 27_{Dy} ($H = 5000$ Э).

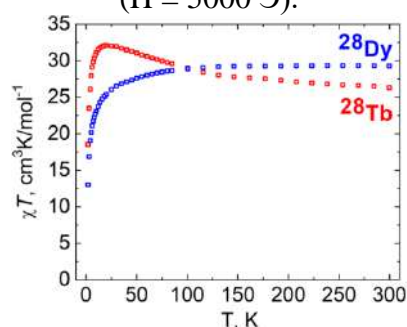


Рис. 32. Температурные зависимости χT для 28_{Tb} и 28_{Dy} ($H = 5000$ Э).

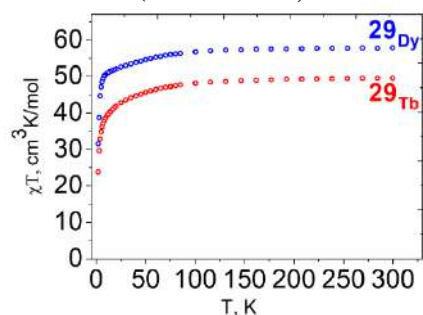


Рис. 33. Температурные зависимости χT для 29_{Tb} и 29_{Dy} ($H = 5000$ Э).

Зеемана в приложенном внешнем магнитном поле (рис. 31-33). Поведение зависимости для **28_{Tb}** характеризуется плавным увеличением значений χT в интервале 300-20 К, что может свидетельствовать о наличии ферромагнитных обменных взаимодействий между ионами Tb^{3+} (рис. 32).

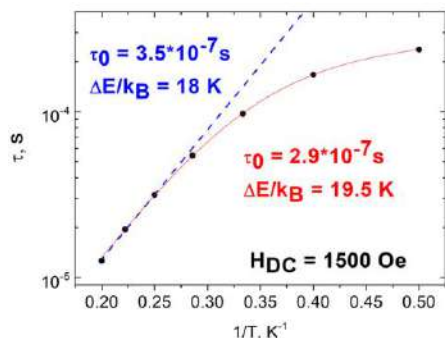


Рис. 34. Зависимость τ (T^{-1}) для **27_{Dy}** ($H = 1500$ Э). Синяя линия – аппроксимация высокотемпературной части по механизму Орбаха. Красная линия – аппроксимация всего диапазона суммой процессов Орбаха и Рамана.

Исследования магнитных свойств комплексов **27_{Ln}** и **28_{Ln}** в динамическом режиме выявили наличие медленной магнитной релаксации в приложенном магнитном поле только для соединения **27_{Dy}**. Наилучшая аппроксимация экспериментальной зависимости τ (T^{-1}) была достигнута с учётом суммы Орбаховского и Рамановского релаксационных механизмов ($\tau_0 = 2.9 \times 10^{-7}$ с, $\Delta E/k_B = 19.5$ К, $C_{Raman} = 2635$ $K^{-n_{Raman}}$ s^{-1} , $n_{Raman} = 0.61$) (рис. 34).

Для **29_{Dy}** медленная магнитная релаксация наблюдалась уже в нулевом магнитном поле и характеризовалась наличием двух процессов релаксации, вероятно, вследствие наличия в структуре **29_{Dy}** двух неэквивалентных ионов Dy^{3+} (рис. 35). Частотные зависимости χ'' для **29_{Dy}** также были исследованы в оптимальном магнитном поле 1000 Э, что позволило значительно повысить значение энергетического барьера перемагничивания. Аппроксимация высокотемпературных частей зависимостей $\tau(1/T)$ по механизму Орбаха дала следующие параметры: $\tau_0 = 4 \times 10^{-8}$ с, $\Delta E/k_B = 85$ К для низкочастотных максимумов (LF) и $\tau_0 = 1.7 \times 10^{-7}$ с, $\Delta E/k_B = 39$ К – для высокочастотных (HF). Наилучшие аппроксимации всего температурного диапазона были осуществлены при использовании сумм релаксационных механизмов Орбаха, Рамана и КТН (LF, 2.9×10^{-8} с, $\Delta E/k_B = 89$ К, $C_{Raman} = 0.9$ $K^{-n_{Raman}}$ s^{-1} , $n_{Raman} = 3.2$, $B = 35$), Рамана и КТН (HF, $C_{Raman} = 1.6$ $K^{-n_{Raman}}$ s^{-1} , $n_{Raman} = 5$, $B = 443$) (рис. 36).

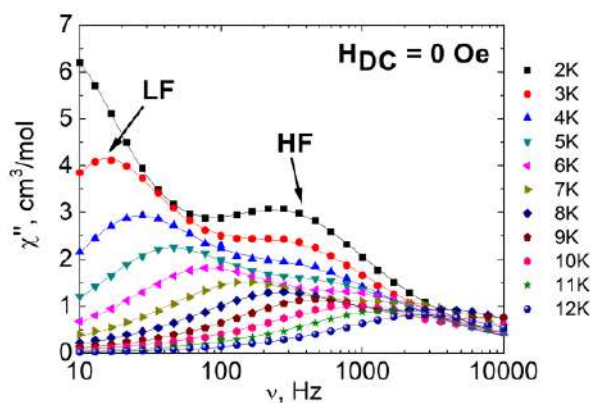


Рис. 35. Частотные зависимости мнимой части (χ'') динамической магнитной восприимчивости ($H = 0$ Э) для ^{29}Dy
LF – пики при низких частотах
HF – пики при высоких частотах

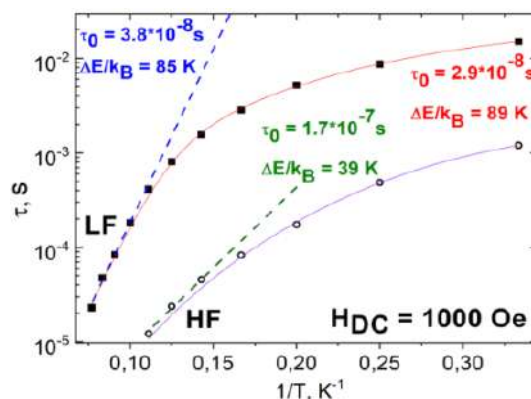


Рис. 36. Зависимость τ (T^{-1}) для ^{29}Dy ($H = 1000$ Э). Пунктирные линии – аппроксимации высокотемпературной части по механизму Орбаха для **LF** (синяя) и **HF** (зеленая). Сплошные линии – аппроксимации всего диапазона данных суммой механизмов Орбаха, Рамана и КТН для **LF** (красная), механизмов Рамана и КТН для **HF** (фиолетовая).

Фотофизические свойства полученных соединений

По спектру фосфоресценции ^{26}Gd была определена энергия триплетного уровня L^1 , равная 20500 cm^{-1} . В спектрах эмиссии соединений ^{26}Eu , ^{26}Tb и ^{26}Dy наблюдаются широкие полосы излучения L^1 в диапазоне 450-580 нм, что свидетельствует о неэффективной сенсбилизации иона металла лигандом. В спектре ^{29}Eu присутствуют характерные узкие полосы, относящиеся к $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}$ переходам Eu^{3+} ($Q_{ln}^{ln} = 7\%$). Комплексы ^{26}Tb и ^{26}Dy также проявили слабую металл-центрированную люминесценцию при 550 и 570 нм, обусловленную переходами $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (Tb^{3+}) и $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ (Dy^{3+}) (рис. 37).

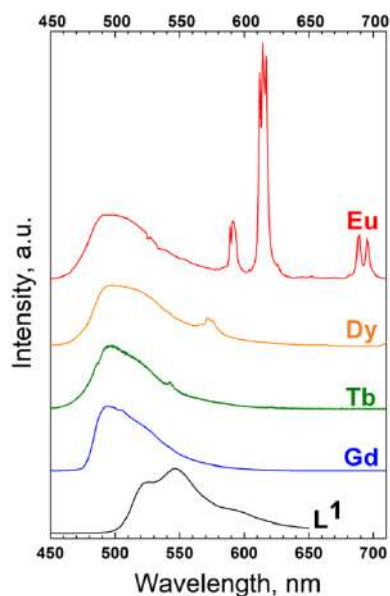


Рис. 37. Спектры люминесценции 26Eu , 26Gd , 26Tb , 26Dy и L^1 ($\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$).

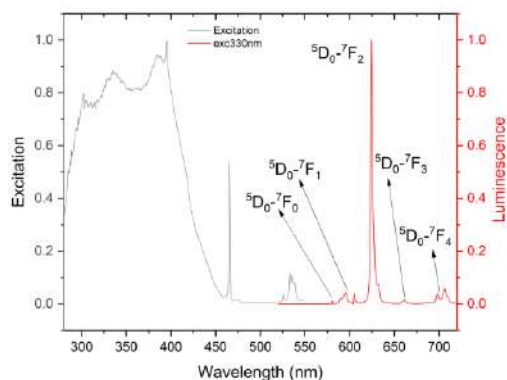


Рис. 38. Спектры оптического возбуждения и люминесценции 28Eu .

спектральной полосе при 400-550 нм, а интенсивность металл-центрированной люминесценции уменьшается (рис. 40), при этом координаты на цветовой диаграмме укладываются в прямую линию (рис. 41).

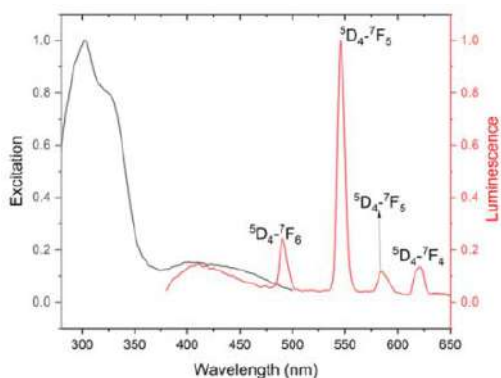


Рис. 39. Спектры оптического возбуждения и люминесценции для 28Tb ($\lambda_{\text{ex}} = 320 \text{ nm}$).

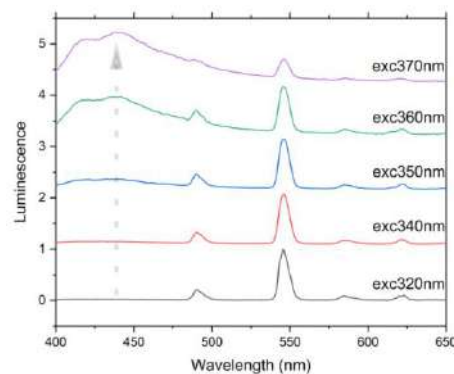


Рис. 40. Спектры люминесценции 28Tb при различных длинах волн оптического возбуждения.

Комплекс 28Eu проявил ион-центрированную эмиссию. В его спектре люминесценции наблюдаются слабоинтенсивные 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), что указывает на относительно эффективную сенсбилизацию ($Q_{in} = 60\%$) (рис. 38).

Исследование фотофизических характеристик 27Tb и 28Tb показало, что при возбуждении в диапазоне длин волн 280-370 нм комплексы демонстрируют ярко выраженную зеленую эмиссию (рис. 39). При смещении длины волны возбуждения в длинноволновую область происходит увеличение интенсивности эмиссии в

Изучение спектров люминесценции для 29тб показало отсутствие прямой передачи энергии от триплетного уровня лигандного окружения к резонансному уровню металла. Однако, ион-центрированная люминесценция все же наблюдалась при возбуждении источником с длиной волны 320 нм. Этот факт позволяет предположить, что сенсбилизация люминесценции происходит за счет редкой прямой передачи энергии от первого возбужденного синглетного уровня лиганда (рис. 42).

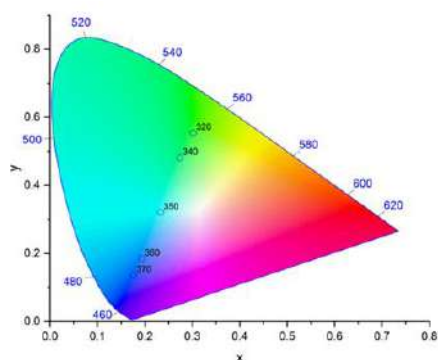


Рис. 41. Цветовая диаграмма для 28тб .

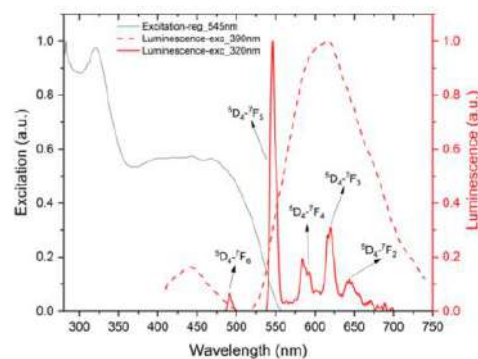


Рис. 42. Спектры оптического возбуждения и люминесценции для 29тб

Глава 3. Гетерометаллические $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}$ соединения с азометиновыми лигандами на основе 4-амино-1,2,4-триазола

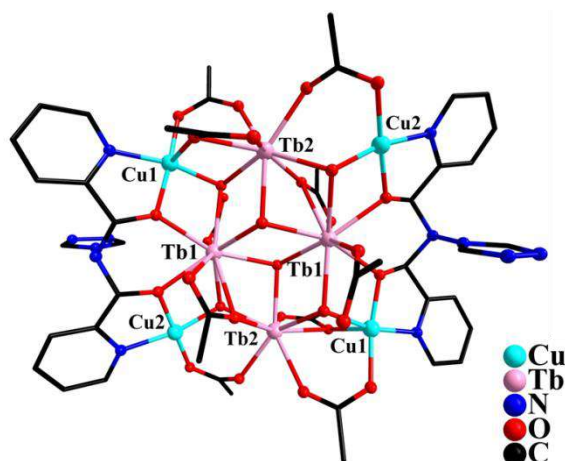


Рис. 43. Молекулярная структура комплекса $\mathbf{30}_{\text{Tb}}$ (CH_3 -группы и атомы H не показаны).

При взаимодействии ранее синтезированных нами гетерометаллических комплексов $[\text{Cu}_2\text{Ln}_2(\text{OH})_2(\text{piv})_8(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{EtOH}$ [3] с L^1 в EtOH азометиновый лиганд претерпевает такие же трансформации, как и при взаимодействии с нитратом меди(II) (схема 2). В результате формируются гетерометаллические октаядерные комплексы

$[\text{Cu}_4\text{Ln}_4(\text{OH})_6(\text{piv})_{10}(\text{L}^{1*})_2] \cdot 3\text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\mathbf{30}_{\text{Ln}}$, $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$), в состав которых входят два аниона полидентатного лиганда $[\text{L}^{1*}]^{2-}$ (рис. 43). В молекуле структурно охарактеризованного $\mathbf{30}_{\text{Tb}}$ четыре атома Tb и четыре атома Cu связаны между собой шестью μ_3 -мостиковыми OH-группами и десятью мостиковыми анионами piv^- . Каждый анион $[\text{L}^{1*}]^{2-}$ связывает два атома Cu и один атом Tb за счет атомов O и N пиридинильных фрагментов.

Магнитные свойства полученных соединений

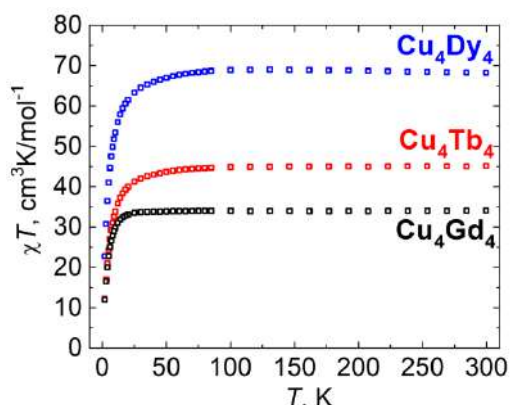


Рис. 44. Температурные зависимости χT для $\mathbf{30}_{\text{Ln}}$ ($H = 5000$ Э).

По данным магнетохимических исследований для серии комплексов $\mathbf{30}_{\text{Ln}}$ значения χT практически не меняются с понижением температуры в интервале от 300 до 25 К (для $\mathbf{30}_{\text{Gd}}$) или 100 К ($\mathbf{30}_{\text{Tb}}$, $\mathbf{30}_{\text{Dy}}$), что может свидетельствовать об отсутствии обменных взаимодействий между ионами металлов. При понижении

T величины χT для $\mathbf{30}_{\text{Tb}}$ и $\mathbf{30}_{\text{Dy}}$ плавно уменьшаются, а для $\mathbf{30}_{\text{Gd}}$ – резко падают и достигают минимальных значений при $T = 2$ К (рис. 44). Для всех соединений серии не наблюдалась медленная релаксация намагниченности.

Выводы

- ✓ Найдено, что ионы меди(II) способствуют протеканию процесса гидролиза и трансформации 4-(пиридин-2-ил)метиленамино-1,2,4-триазола (L^1) с образованием 4-[бис(пиридин-2-ил-метанол)]амино-1,2,4-триазола и комплексов на его основе.
- ✓ Установлено, что взаимодействие 4-(пиридин-2-ил)метиленамино-1,2,4-триазола (L^1) или 4-(пиррол-2-ил)метиленамино-1,2,4-триазола (HL^4) с ацетатом или трифторацетатом меди(II) соответственно ведет к реакции C–C сочетания азота и образованию новых полидентатных лигандов.
- ✓ Показано влияние условий реакции и кристаллизационной среды на состав и строение комплексов меди(II) и цинка(II) формирующихся с азометинами на основе 4-амино-1,2,4-триазола и пиридинкарбальдегидов.
- ✓ В реакциях хлорида цинка(II) с 4-(2-гидроксифенил)метиленамино-1,2,4-триазолом (HL^5) и 4-(8-оксихинолин-2-ил)метиленамино-1,2,4-триазолом (HL^6) установлено влияние кислотности среды на состав и строение формирующихся продуктов.
- ✓ На примере комплексов меди(II) показано, что 1,2,4-триазольные фрагменты исследуемых лигандов способствуют реализации сильных антиферромагнитных обменных взаимодействий между парамагнитными ионами металла.
- ✓ Установлено, что комплексы жизненно важных металлов (Cu^{II} , Zn^{II} , Mn^{II}) с азометинами на основе 4-амино-1,2,4-триазола проявляют лучшую антимикробную активность по сравнению с некоординированными лигандами.
- ✓ На основе азометиновых производных 4-амино-1,2,4-триазола и бета-дикетонатных комплексов лантанидов(III) найдены условия формирования полиядерных координационных соединений $4f$ -элементов, проявляющих свойства мономолекулярных магнитов и яркую люминесценцию.

Список публикаций аспиранта по теме диссертации:

1. Vazhina E., Bovkunova A., Medved'ko A., Varaksina E., Taidakov I., Efimov N.,

- Kiskin M., Eremenko I. Lanthanide(III) (Eu, Gd, Tb, Dy) Complexes Derived from 4-(Pyridin-2-yl)methyleneamino-1,2,4-triazole: Crystal Structure, Magnetic Properties, and Photoluminescence // *Chem. Asian J.* 2018. V. 13. P. 2060-2068.
2. Bazhina E.S., Bovkunova A.A., Medved'ko A.V., Efimov N.N., Kiskin M.A., Eremenko I.L. Unusual Polynuclear Copper(II) Complexes with a Schiff-Base Ligand Containing Pyridyl and 1,2,4-Triazolyl Rings. // *J. Clust. Sci.* 2019. V. 30. P. 1267-1275.
3. Bazhina E.S., Bovkunova A.A., Shmelev M.A., Babeshkin K.A., Efimov N.N., Eremenko I.L., Kiskin M.A. Solvent-dependent formation of 1D coordination polymers based on polynuclear copper(II)-carboxylate fragments and 4-(pyridine-3-yl)methyleneamino-1,2,4-triazole linkers // *Polyhedron*. 2022. V. 228. P. 116174.
4. Bazhina E.S., Bovkunova A.A., Shmelev M.A., Korlyukov A.A., Pavlov A.A., Hochvaldová L., Kvítek L., Panáček A., Kopel P., Eremenko I.L., Kiskin M.A. Zinc(II) and copper(II) complexes with N-substituted imines derived from 4-amino-1,2,4-triazole: Synthesis, crystal structure, and biological activity // *Inorganica Chim. Acta*. 2023. V. 547 P. 121359.

Список цитируемой литературы

1. H.-B. Xu, Y.-T. Zhong, W.-X. Zhang, Z.-N. Chen, X.-M. Chen. Syntheses, structures and photophysical properties of heterotrinnuclear Zn_2Ln clusters ($Ln = Nd, Eu, Tb, Er, Yb$)//*Dalton Trans.* 2010. V. 39. P. 5676.
2. А.Б. Илюхин, А.В. Гавриков, Ж.В. Доброхотова, В.М. Новоторцев Новые сольватные полиморфы трис-ацетилацетонатов лантанидов. Кристаллическая структура $[Ln(acac)_3(H_2O)_2] \cdot Solv$ ($Ln = Eu, Dy$; $Solv = THF, H_2O + EtOH, MeOH$)// *Ж. неорг. хим.* 2018. Т. 63. С. 1161.
3. A. A. Bovkunova, E. S. Bazhina, I. S. Evstifeev, Y. V. Nelyubina, M. A. Shmelev, K. A. Babeshkin, N. N. Efimov, M. A. Kiskin, I. L. Eremenko. Two types of Ln_2Cu_2 hydroxo-trimethylacetate complexes with 0D and 1D motifs: synthetic features, structural differences, and slow magnetic relaxation // *Dalton Trans.* 2021. 50. P. 12275.