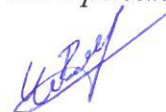


ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
КРЫМСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени В.И. ВЕРНАДСКОГО

На правах рукописи



Рюш Ирина Олеговна

**Координационные соединения переходных металлов со спейсированными
пиримидилтриазолами**

02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
доцент Гусев А.Н.

Симферополь – 2020

СОДЕРЖАНИЕ

Список сокращений и условных обозначений	4
Введение	6
ГЛАВА 1 Полиядерные координационные соединения на основе пиридилтриазолов (Обзор литературы)	11
1.1 Особенности координации спейсерированных азолов	11
1.2. Особенности строения координационных соединений спейсерированных пиридилазолов	27
ГЛАВА 2 Синтез и идентификация лигандов, координационных соединений и материалов на их основе	52
2.1 Исходные соединения и материалы	52
2.2 Методы исследования синтезированных соединений	52
2.3 Синтез органических лигандов	55
2.4 Синтез координационных соединений 3d-металлов со спейсерированными биспиридиитриазолилалканами	56
ГЛАВА 3 Координационные соединения d-металлов и биспиридилтриазолилалканов	61
3.1 Синтез, строение и свойства координационных соединений бис(5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ила)	61
3.2 Особенности координационных соединений на основе бис-5-(пиридин-2-ил)-(1,2,4-триазол-3-ил)метана	72
3.3 Координационные соединения бис-5-(пиридин-2-ил)-(1,2,4-триазол-3-ил) этана	94
3.4 Синтез, установление состава и исследование особенностей строения биядерных комплексов на основе 1,3-бис-5-(пиридин-2-ил)-(1,2,4-триазол-3-ил)пропана и 1,4-бис-5-(пиридин-2-ил)-(1,2,4-триазол-3-ил)бутана	109
Выводы	125

Список литературы	127
Приложение А Кристаллографические данные исследованных соединений.....	141
Приложение Б Данные элементного анализа и спектральные данные синтезированных координационных соединений	147

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ДМСО	диметилсульфоксид
ДТА	дифференциальный термический анализ
ИКС	инфракрасная спектроскопия
СДО	спектр диффузного отражения
СТС	сверхтонкая структура
РСТА, РСА	рентгеноструктурный анализ
РФА	рентгенофазовый анализ
ТГА	термогравиметрический анализ
ЭПР	электронный парамагнитный резонанс
AcO ⁻	ацетат-анион
A _{cu}	константа сверхтонкой структуры
a _{cu}	константа сверхтонкого взаимодействия
D	параметр расщепления в нулевом поле
Et	этильный радикал
<i>g</i>	<i>g</i> -фактор
H	гамильтониан
L, H _n L	лиганд
H ₂ L ⁰	- бис(5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ил)
H ₂ L ¹	- бис(5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ил)метан
H ₂ L ²	- бис(5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ил)этан
H ₂ L ³	- бис(5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ил)пропан
H ₂ L ⁴	- бис(5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ил)бутан
-2 <i>J</i>	параметр обменного взаимодействия
M ⁿ⁺	катион металла
Me	метильный радикал

MeCN	ацетонитрил
MeOH	метанол
Ph	фенильный радикал
2роар	пиридин-2,6-дикарбоновая кислота
Pу	пиридин
R	органический радикал
Solv	растворитель
μ_B	магнетон Бора
μ_{eff}	эффективный магнитный момент
χ_M	молярная магнитная восприимчивость
Dmpn	N, N-диметил-1,3-диаминопропан,
Har	2-гидроксиацетофенон
Han	1-гидрокси-2-ацетонафтон.
En	1,2-этилендиамин
Pbdiim	2- (2-пиридил)бензо[1,2-d: 4,5-d]карбонилдиимидазол
ATsc	2-ацетил-2-тиазолинсемикарбазон

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Анализ литературных данных указывает на возрастающий интерес к полиядерным координационным соединениям, вследствие их уникальных магнитных, фотофизических и каталитических свойств. В течение долгого времени полиядерные комплексы усложнялись путем увеличения числа координирующих центров и изменения строения лигандов. В последние десятилетия при синтезе полиядерных координационных соединений наблюдается устойчивая тенденция к переходу от классических методов синтеза к реакциям самосборки. Такие процессы позволяют получать комплексы высокой ядерности с применением относительно простых органических молекул. Подавляющее число кластеров построено на базе конформационно-жестких лигандов. Гораздо меньшее внимание уделено спейсерированным лигандам, в которых донорные узлы связаны конформационно-подвижными полиметиленовыми мостиками. Наличие гибкого спейсера приводит к образованию нетривиальных структур, строение которых зависит от множества факторов, таких как соотношение реагентов, рН среды, тип растворителя и природа противоиона. В отличие от достаточно хорошо изученной химии полиядерных комплексов с жесткими тектонами, химия конформационно-подвижных лигандов, в значительной степени, определяется природой и длиной спейсера. Интерес к спейсерированным лигандам вызван также возможностью осуществлять плавную настройку ядерности и топологии структуры, а также физико-химических свойств за счет изменения длины полиметиленового мостика. Стратегия подбора длины и природы спейсера, разрабатываемая в координационной химии спейсерированных азолов, может быть использована в случае необходимости получения полиядерных систем на базе родственных органических лигандов.

Актуальность темы диссертационной работы подтверждена поддержкой Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 15-03-02769 и 16-03-00386).

Степень разработанности темы исследования

Незамещенные азолы являются традиционными матрицами для синтеза металлорганических полимеров и широко используются в кристаллической инженерии. Большинство этих комплексов представляют собой труднорастворимые поликристаллические образцы с относительно простым и предсказуемым химическим составом, но объективных данных о кристаллическом строении таких полимеров крайне мало. Отчасти решить проблему растворимости позволяет сшивка спейсерной группой двух и более азольных фрагментов. Наиболее перспективными являются производные азолов, содержащие пиридилные заместители. Дальнейшие исследования пиридилазолов позволили получить новый перспективный класс органических лигандов, представляющих собой два и более пиридилазольных фрагмента, связанных спейсерной группой, в роли которой могут выступать алифатические цепочки, ароматические и гетероциклические кольца, а также мостики иной природы. Координационные соединения лигандов с чисто алифатическим спейсером ограничиваются биспиридилпиразолами с моно- и триметиленовыми мостиками. Наиболее результативным оказался подход, предусматривавший использование диметилензамещенных ароматических спейсеров, которые позволили получить координационные соединения высокой ядерности. Координационная химия других классов спейсерованных пиридилазолов описана на единичных примерах, что требует расширения числа объектов такого типа и использования системного подхода к исследованию особенностей координации, связанных с исследованием роли спейсера и иных факторов на способы координации. Таким образом, остается открытым вопрос создания необходимых условий для целенаправленного синтеза полиядерных соединений. Критический анализ литературных данных позволил сформулировать цель и задачи настоящей работы.

Цель работы заключается в исследовании возможности использования спейсерного подхода как метода управления строением и свойствами координационных соединений Ni(II), Co(II), Fe(II) и Cu(II) со спейсерированными пиридилтриазолами.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Разработать и реализовать на практике рациональные пути синтеза координационных соединений спейсерированных 2-пиридил-1,2,4- триазолов.
2. Установить состав и строение комплексов на основе бис-5-(пиридин - 2-ил)-(1,2,4-триазол-3-ил)алканов с катионами Ni(II), Co(II), Fe(II) и Cu(II).
3. Исследовать оптические и магнитные свойства полученных комплексов, установить корреляции «структура – свойства».

Научная новизна. В работе были впервые получены следующие результаты:

Разработаны условия синтеза координационных соединений бис(5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ила) и бис-5-(пиридин-2-ил)-(1,2,4-триазол-3-ил)алканов с солями никеля(II), кобальта(II), железа(II) и меди(II). Получены и охарактеризованы по данным РСА, ТГ, ИК- и масс-спектропии 29 новых координационных соединений. Установлены факторы, определяющие особенности структурной координационной химии спейсерированных пиридилтриазолов. Установлено существенное влияние координационной гибкости лигандов, а также условий реакции (противоионы и значение pH) на полученные структуры.

Впервые при исследовании реакции нитрата никеля с лигандом, содержащим один метиленовый спейсер между 2-пиридилтриазольными фрагментами получен восьмиядерный комплекс.

Взаимодействием 1,2-бис (5-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол-3-ил)этана с перхлоратом меди(II) в щелочной среде, был синтезирован новый трехядерный гетерометалльный комплекс $[Cu_3(OH)Na_2(L')_6](ClO_4)$ с ранее не описанной структурой, где L'- биспиридилтриазолат-анион. Обнаружено, что при реакции с

$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ в щелочных условиях происходит перегруппировка 1,2-бис((пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол-3-ил)этана в 3,5-бис(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол.

Впервые проанализированы магнитные свойства полиядерных координационных соединений на основе спейсерированных пиридилтриазолов и показана возможность реализации обменных взаимодействий через полиметиленовый мостик.

Теоретическая и практическая значимость результатов работы

Развиты теоретические представления о влиянии длины алкильного мостика между пиридилтриазольными фрагментами, соотношения реагентов, природы металла и противоиона на структуры полученных комплексов. Изучены магнитные свойства геликатных комплексов, крайне редко встречающихся в литературе.

Результаты работы могут быть использованы при синтезе новых координационных соединений с заданной ядерностью. Материалы диссертации используются при чтении лекций дисциплин "Строение молекул" и "Координационная химия" основной профессиональной образовательной программы 04.03.01 Химия на факультете биологии и химии Федерального государственного образовательного учреждения высшего образования «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского».

Основные положения, выносимые на защиту:

- общие синтетические подходы к спейсерированным координационным соединениям никеля(II), кобальта(II), железа(II) и меди(II) на основе бис(5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ила) и бис-5-(пиридин-2-ил) - (1,2,4-триазол-3-ил) алканов;
- результаты исследования молекулярной и кристаллической структуры полученных соединений;
- результаты исследования синтезированных координационных соединений спектральными методами и методами магнетохимии.

Личный вклад автора состоял в анализе и систематизации литературных источников, выполнении экспериментальных исследований и практической

апробации полученных результатов; доклады и выступления на конференциях подготовлены совместно с соавторами. Исследование спектров ЭПР проведено совместно с д.х.н., профессором В.В. Мининым (ИОНХ РАН, г. Москва). Рентгеноструктурные исследования выполнены совместно с д.х.н. М.А. Кискиным (ИОНХ РАН, г. Москва) и д.х.н. К.А. Лысенко (ИНЭОС РАН, г. Москва). Магнетохимические исследования выполнены в университете Палацкого совместно с доктором И. Немецем и Р. Хершелем, также в ИОНХ РАН совместно с д.х.н. В.В. Мининым и к.х.н. Н.Н. Ефимовым. Постановка задач исследования, интерпретация полученных результатов и формулировка выводов проводились совместно с научным руководителем д.х.н., А.Н. Гусевым.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов исследования достигалась использованием современных физических и физико-химических методов исследования.

Материалы диссертации представлены на всероссийском кластере конференций по неорганической химии с международным участием «InorgChem-2018» VIII Всероссийской конференции "Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики «MolMag-2018» (Астрахань, 2018); Двадцать пятой Всероссийской научной конференции студентов физиков и молодых ученых (Крым, 2019); XIV, XV и XVI Международных конференциях "Спектроскопия координационных соединений" (Туапсе, 2017, 2018, 2019). Основное содержание работы изложено в 4 статьях, опубликованных в изданиях, рекомендованных ВАК.

Основные положения работы представлены на 4 конференциях всероссийского и международного уровней.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 150 страницах, состоит из введения, 3 глав, выводов, содержит 89 рисунков, 4 таблицы и список литературы (112 наименований).

ГЛАВА 1

Особенности комплексообразования спейсерированных азолов (Обзор литературы)

1.1 Особенности координации спейсерированных азолов

Рациональный дизайн функциональных материалов для технологических применений в последние десятилетия вызвал значительный интерес к координационным структурам. Данный подход предполагает использование неорганического компонента как источника полезных окислительно-восстановительных, магнитных или оптических свойств, механической твердости и термической стабильности, в то время как органический компонент может обеспечить технологичность, структурное многообразие и фотофизические свойства. Кроме того, использование ионов металлов в гибридных материалах дает преимущества перед чисто органическими материалами по нескольким причинам. Во-первых, координационные связи металл-лиганд прочнее, чем водородные и межмолекулярные связи, кроме этого они имеют четко выраженную направленность, что предполагает реализацию различных координационных полиэдров и задает универсальность режимов конструирования комплексов. Комбинация характеристик органических и неорганических компонентов дает возможность включать полезные свойства в единый композит, обеспечивая доступ к большому спектру сложных многофункциональных материалов с применением в таких областях, как катализ, оптическое материаловедение, мембраны и сорбция.

Наблюдаемый в последнее время прогресс в области конструирования функциональных координационных соединений связан с активным внедрением сольвотермальных методов и методов супрамолекулярной химии для получения комплексов, позволивший выделить в кристаллическом состоянии ранее не описанные структуры. Проведена паспортизация свойств и установлены корреляции структура-свойства для многих классов соединений, позволяющие

сформулировать векторы их практического применения. Несмотря на большое число органических молекул, используемых для синтеза целевых координационных соединений, молекулярный дизайн лигандов является ключевым моментом в координационной химии. В этой связи на первый план выходит четкое понимание особенностей молекулярной и супрамолекулярной организации органических молекул на матрице неорганических ионов, которые в конечном итоге определяют функциональные особенности конечных продуктов.

Кроме этого анализ литературных данных последних десятилетий указывает на все более возрастающий интерес к полиядерным координационным соединениям. Такие комплексы привлекают внимание специалистов как модельные объекты, в которых можно исследовать взаимное влияние металлоцентров на коллективные свойства комплексов. Среди таких свойств следует отметить молекулярный магнетизм, спиновые переходы и интенсивную люминесценцию в видимом и ИК-диапазонах. Отдельное развитие получило исследование металлополимерных комплексов (metal-organic framework - MOF), которые благодаря их высокой устойчивости и пористости находят применения в самых разнообразных отраслях знаний. Между тем вопрос целенаправленного синтеза полиядерных координационных соединений с заданным строением остается краеугольной задачей синтетической координационной химии. Сложность решения задачи связана с необходимостью комплексного понимания особенностей взаимодействия ионов металлов и лигандов, их термодинамических, кинетических, стереохимических предпочтений при протекании комплексообразования.

Одним из подходов к молекулярному дизайну полиядерных кластеров является использование небольших по размеру мостиковых групп: галогенид и псевдогалогенид-анионов, оксомостиков, карбоксилатов. Классическим примером таких структур является биядерный комплекс ацетата меди(II), в котором ионы меди соединены четырьмя ацетат-анионами. Однако такой подход позволяет синтезировать кластеры с относительно небольшим расстоянием между

ионами металлов, и зачастую требует использования трудоемких методов сольвотермального синтеза.

Одним из перспективных направлений химической модификации органических прекурсоров является связывание нескольких однотипных координирующих центров с помощью протяженной мостиковой группировки т.н. спейсирование. Такой прием эффективно используется в биоорганических исследованиях для оптимизации биохимических характеристик. В координационной химии метод спейсирования хорошо себя зарекомендовал для конструирования металлополимеров. Пространственное варьирование расположения донорных центров позволяет получать 1D, 2D, 3D-структуры, с различной степенью пористости. Следует, однако, отметить, что подавляющее число металлополимеров построено на базе конформационно-жестких лигандов. Структура подобных комплексов легко прогнозируема и контролируема и характеризуется высокой симметрией и зачастую пористостью. Варьирование архитектуры координационных соединений достигается за счет изменения направленности донорных центров, жестко связанных или непосредственно друг с другом или через ароматический спейсер (“ligand bridging-angle-driven assembly”). Контроль топологии в данном случае можно оптимизировать с помощью соответствующего выбора иона металла и координирующего лиганда. Чтобы настроить эту структуру и свойства в стратегии дизайна основное внимание уделяется модификации органического лиганда и возможности комбинирования с различными ионами металлов.

Значительно меньше внимания уделено спейсированным лигандам, в которых донорные узлы связаны конформационно-подвижными мостиками. Наличие гибкого спейсера приводит к появлению нетривиальных структур, реализация которых зависит от множества факторов, таких как соотношение реагентов, pH среды, типа растворителя и природы противоиона. Интерес к спейсированным лигандам вызван также возможностью осуществлять плавную настройку ядерности структуры и физико-химических свойств.

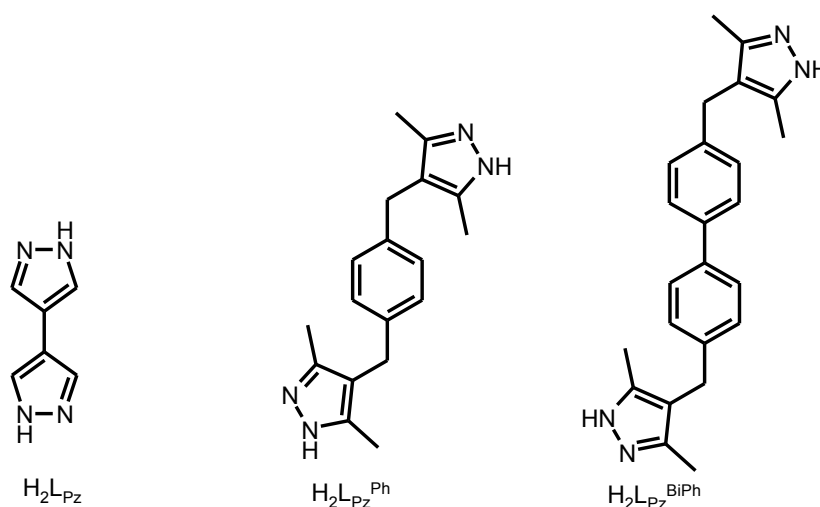
Спейсерированные лиганды привлекают внимание возможностью осуществлять плавную настройку архитектуры и свойств комплексов благодаря изменению длины подвижного мостика. С целом спейсерный подход носит универсальный характер, так как позволяет получить новые лигандные системы путем сшивки хорошо известных лигандных систем: гидразоны, азометины, азины и азолы. Основное внимание в настоящем литературном обзоре будет уделено последним.

Рассмотрим наиболее простые по строению органические лиганды класса азолов, содержащие пятичленные гетероциклы, такие как пиразол (Hprz), триазол (Htz) и тетразол (Htr). Азолат-анионы свободно образуются при депротонировании гетероциклов. В данных анионах каждый отдельный атом азота является довольно сильным N-донором применительно к ионам d-металлов. В нескольких литературных источниках можно встретить подробное описание структурной химии незамещенных азолов. Незамещенный пиразол преимущественно выступает как бидентано-мостиковый лиганд и, в основном, образует простые дискретные кластеры (главным образом треугольники) и цепные структуры. Координационная химия тетразолат-аниона в основном представлена монодентатным способом координации. Мостиковые структуры встречаются намного реже и до настоящего времени было зарегистрировано лишь несколько примеров бидентатной координации. Координационная химия триазолов (1,2,4-триазола и 1,2,3-триазола) намного более разнообразна. Данные лиганды являются традиционными матрицами для металл-органических полимеров и широко используются в кристаллической инженерии. Большинство таких комплексов являются труднорастворимыми поликристаллическими образцами, имеют сравнительно простой и прогнозируемый химический состав. Объективные данные о кристаллическом строении таких полимеров до конца 90-ых годов представлены в небольшом количестве. С развитием сольвотермальных (а также гидротермальных) методов и использовании методов встречной диффузии для выращивания монокристаллов произошли существенные перемены. В то же время возникло несколько новых и важных сольвотермических

стратегий (например, реакции *in situ*). Путем изменения pH, температуры, буферных добавок и т.д. были оптимизированы условия реакции. Такого рода исследования обобщены в ряде работ [1-10].

Координационные соединения незамещенных азолов ранее рассматривались больше с фундаментальной точки зрения, однако разнообразие способов координации и архитектурных ансамблей предполагают и практическое применение. Это связано с необходимостью применять трудоемкие сольвотермальные условия для синтеза кристаллических образцов, а также сложностью с контролем процесса. Снижается их ценность для материаловедения в силу низкой растворимости и летучести комплексов азолов, особенно триазолов. Сшивка двух и более азольных фрагментов спейсерной группой позволила получить новые комплексы с нетривиальной структурой и отчасти решить проблему растворимости.

Координационная химия спейсированных пиразолов в основном представлена лигандами с жестким спейсером и систематизирована в обзоре [11].



В литературе описаны координационные соединения Cu(II), Zn(II), Ag(I), Co(II), Ni(II), Cd(II) и Fe(II/III). Строение большинства комплексов установлено по данным РСА. Все комплексы данного типа являются полимерными. Структурное многообразие, которое может быть достигнуто даже при использовании простейшего бис(пиразол)-содержащего соединителя, H_2L_{-Pz} , хорошо иллюстрируется рядом соединений меди(II). В частности, в

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}_{\text{Pz}})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ каждый ион меди соединяется транс-координирующими N, N-экзобидентатными молекулами $\text{H}_2\text{L}_{\text{Pz}}$ с двумя соседними с образованием 1-D линейных цепей (рисунок 1.1a) [12]. Последние взаимодействуют через сеть водородных связей, опосредованных координированными молекулами воды и сульфат-анионами, что в конечном итоге приводит к образованию двумерных гибридных координационно-водородно-связанных слоев (рисунок 1.1 b) [12]. Структура дополнительно стабилизируется за счет водородных связей между соседними слоями.

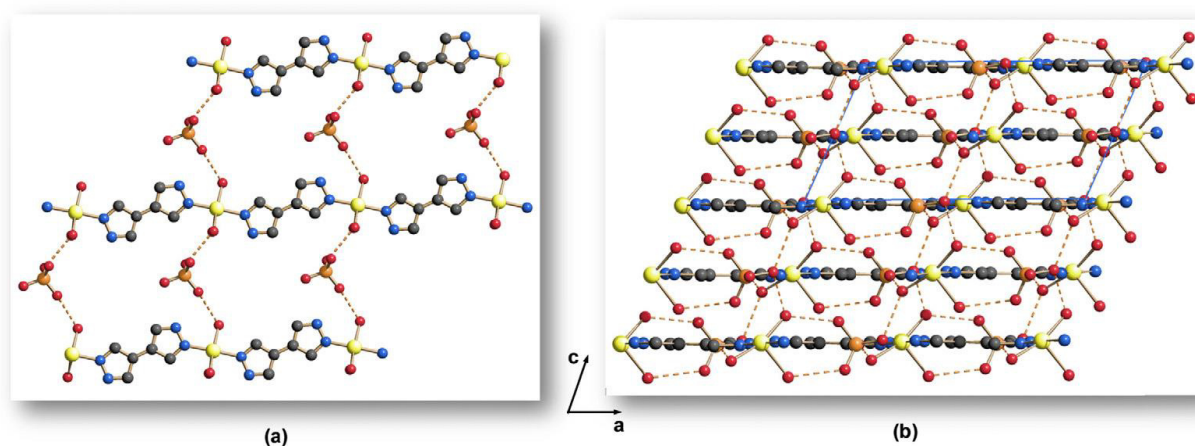


Рисунок 1.1 Часть кристаллической структуры $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}_{\text{Pz}})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$: (a) один из двумерных гибридных координационных / водородно-связанных слоев, рассматриваемый вниз по кристаллографической оси c (b) упаковка двухмерных слоев, если смотреть вниз по кристаллографической оси b. Горизонтальная ось - a. Цветовой код: углерод- серый; медь- желтый; азот- синий; кислород-красный; сера-оранжевый. Внутрислойные и межслойные водородные связи изображены пунктирными линиями. Атомы водорода и молекулы воды были опущены для ясности

В $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}_{\text{Pz}})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ионы меди соединяются с четырьмя соседними за счет цис-координирующих N, N-экзо-бидентатных линкеров, в результате чего получается трехмерная алмазоподобная 3D-архитектура (рисунок 1.2), в которой внутренние полости заняты водородно-связанными молекулами воды и хлорат-анионами.

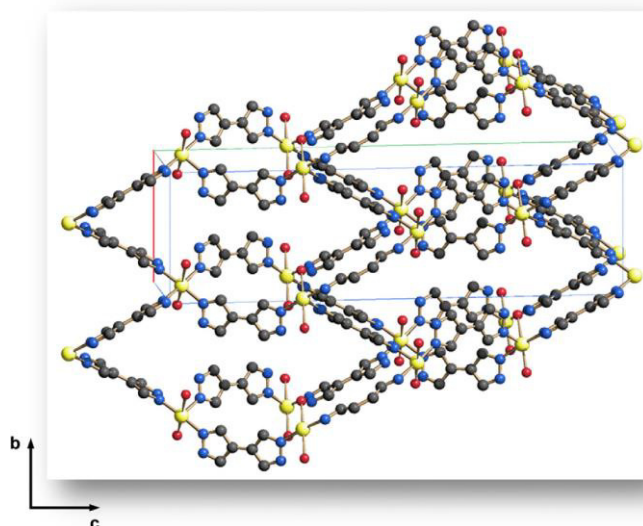


Рисунок 1.2 Часть кристаллической структуры $[Cu(H_2L_{Pz})_2(H_2O)_2](ClO_3)_2 \cdot 4H_2O$ вниз по оси a . Горизонтальная ось - c ; вертикальная ось - b . Цветовой код: углерод- серый; медь- желтый; азот- синий; кислород- красный. Атомы водорода, хлорат-анионы и молекулы воды не представлены для ясности [13]

Комплекс $[Cu(H_2L_{Pz})_{1,5}(H_2O)_2(NO_3)](NO_3)$ является примером 1-D структуры лестничного типа (рисунок 1.3). Дальнейшая полимеризация цепочек с получением 2-D слоев, ингибируются определенным соотношением металл-лиганд.

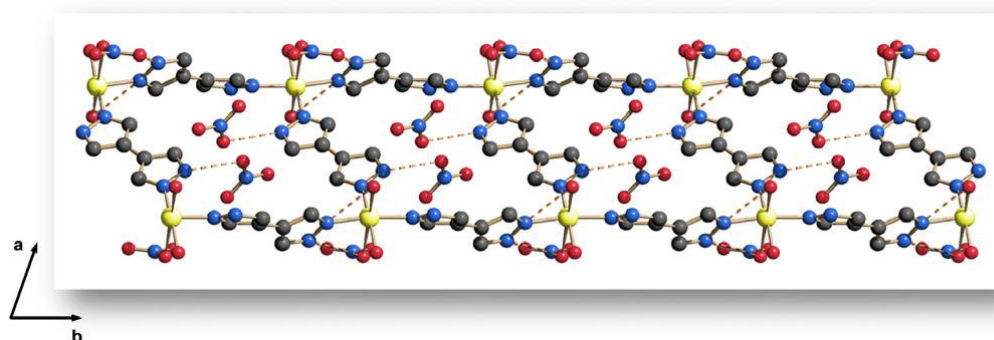


Рисунок 1.3 Фрагмент кристаллической структуры $[Cu(H_2L_{Pz})_{1,5}(H_2O)_2(NO_3)](NO_3)$: одна из двумерных двойных цепей, вдоль оси b . Цветовой код: углерод- серый; медь- желтый; азот- синий; кислород- красный. Взаимодействия водородных связей $N-H \dots O$ показаны оранжевыми пунктирными линиями. Атомы водорода были опущены для ясности [13]

Квадратные полости, ориентированные вдоль цепочек, содержат некоординированные нитрат-анионы, которые удерживаются посредством водородных связей с помощью NH-групп пиразольных колец.

$H_2L_{Pz}^{BiPh}$ представляет собой пример гибкого биспиразолового лиганда, для которого было исследовано комплексообразование с ионами меди(II). Авторами было установлено, что в условиях реакции (ДМФА, 130 °С, 24 ч), происходило восстановление Cu(II) до Cu(I), что привело к выделению MOF на основе меди(I) $[Cu_2(H_2L_{Pz}^{BiPh})]$ в виде белого поликристаллического порошка. Его моноклинная кристаллическая структура содержит 1-D цепи с мостиковым спейсерированным пиразолом. Антиконформация спейсера, приводит к столбовому соединению соседних цепей с образованием двумерных гофрированных слоев (рисунок 1.4).

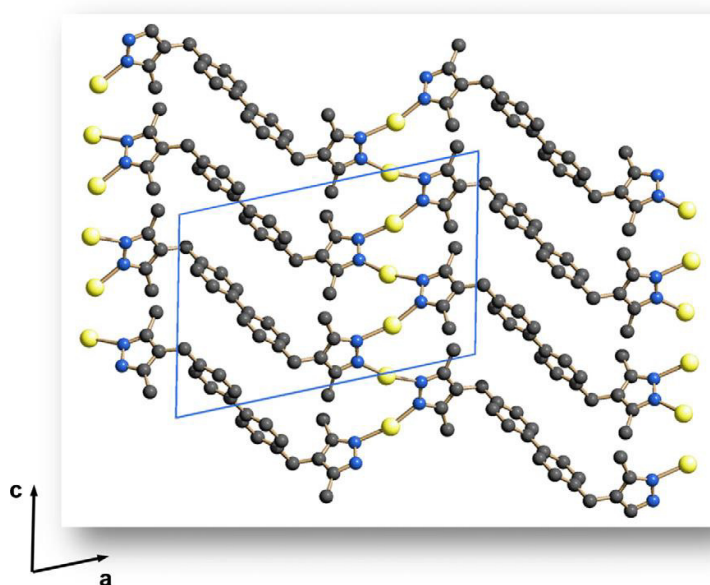


Рисунок 1.4 Часть одного из двумерных гофрированных слоев, присутствующих в комплексе $[Cu_2(H_2L_{Pz}^{BiPh})]$ [14]

Авторами было показано, что благодаря конформационной подвижности спейсера, расстояние между слоями может изменяться, что создает возможности селективной адсорбции таким полимерам. Оцененная эффективная поверхность для такого соединения составила 277 м²/г. Кроме этого комплекс демонстрирует красно-желтую фосфоресценцию при УФ-облучении.

Взаимодействием структурно-близких лигандов $H_2L_{Pz}^{Ph}$ и $H_2L_{Pz}^{BiPh}$ с солями MX_2 ($M - Zn, Cd, Co(II)$, $X =$ ацетат или нитрат) в сольвотермальных условиях (стеклянная трубка высокого давления, DMF, $130^\circ C$, 24 ч) были получены гибкие MOF $[M(H_2L_{Pz}^{Ph})]$ и $[M(H_2L_{Pz}^{BiPh})]$ в виде белых поликристаллических порошков. По данным РСА комплексы имеют одинаковый структурный мотив. В кристаллической структуре тетрадентатные спейсерные лиганды, принимающие антиконформацию, связывают ионы металлов в трехмерный ансамбль, в котором расположены 1-D щелевидные каналы (рисунок 1.5).

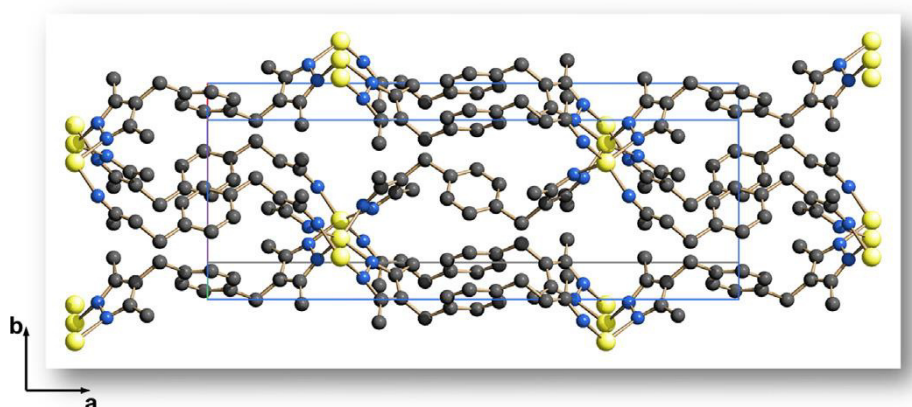
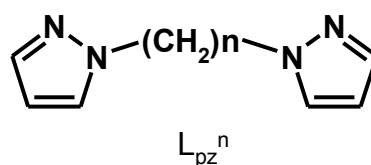


Рисунок 1.5 Часть кристаллической структуры $[Zn(H_2L_{Pz}^{Ph})]$, видимая вдоль кристаллографической оси c [15]

Все комплексы имеют большую удельную поверхность, что указывает на принципиальную возможность заполнения пор и использования их в качестве адсорбентов.

Спейсерированные бис(пиризол-1-ил)алканы, с разной длиной спейсера были использованы для получения координационных соединений меди(I) $\{[Cu_2(CN)_2(L_{pz}^1)]\}_n$, $\{[Cu_2(CN)_2(L_{pz}^2)]\}_n$, $\{[Cu_2(CN)_2(L_{pz}^3)]\}_n$, и $\{[Cu(CN)(L_{pz}^4)]\}_n$.



Данные комплексы получены в гидротермальных условиях и содержат тетракоординированные катионы меди(I). По данным РСА установлено, что для соединений $\{[Cu_2(CN)_2(L_{pz}^1)]\}_n$ и $\{[Cu_2(CN)_2(L_{pz}^3)]\}_n$ характерна 3D –архитектура, в то время как для двух оставшихся комплексов реализуется двумерная 2D сеть с

двукратным взаимопроникновением. Обращает на себя внимание интересный нечетно-четный феномен комплексов: при нечетных - n (n – число метиленовых звеньев в спейсере), соответствующие комплексы демонстрируют трехмерный каркас, тогда как при четном n генерируется двухмерная структура. Авторы связывают этот феномен, со значениями двугранных углов с участием пиразольных колец лигандов, которые оказывают ключевое влияние на кристаллическую упаковку. Люминесцентные свойства четырех комплексов также коррелируют с длиной спейсера. Комплексы с n 1 и 3 демонстрируют сильную фотолюминесценцию, в то время как для n с 2 и 4 люминесценция не наблюдается.

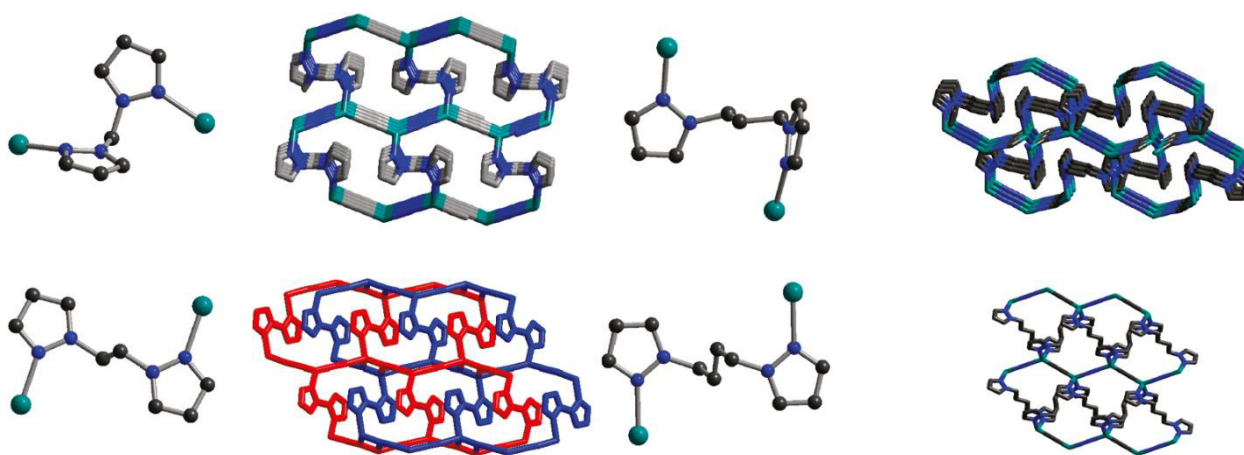
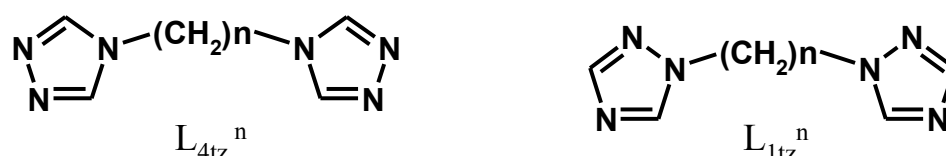


Рисунок 1.6 Способы координации $\{[Cu_2(CN)_2(L_{pz}^n)]\}_n$ при $n=1-4$ и соответствующие схемы структур [16]

Координационные соединения спейсированных 1,2,4-триазолов описаны также для двух типов лигандов, отличающихся сшивкой двух гетероциклических фрагментов.



В первой группе лигандов гибкая алкильная цепь соединяет два триазольных цикла через N4 атом азота, в то время как для второй группы

триазольные циклы соединены через N1 атом. Принципиальным отличием первого типа спейсерированных триазолов является возможность мостиковой $\mu N1N2$ функции триазольного гетероцикла, что существенно увеличивает координационные возможности. Непрогнозируемые продукты реакции обусловлены конформационной подвижностью спейсера: от дискретных биядерных комплексов до трехмерных ансамблей. Кроме природы и длины спейсера на топологию координационных соединений оказывают следующие факторы:

Природа металла-комплексообразователя, вследствие координационных предпочтений иона металла формирует геометрию координационного полиэдра.

Условия проведения реакции. При проведении реакций комплексообразования с сольвогетермальными условиями получают преимущественно трехмерные ансамбли, в то время как при встречной диффузии реагентов получают в основном 1D ансамбли.

Природа противоиона. Ионы с низкой координирующей способностью (BF_4^- , ClO_4^- , NO_3^-) благодаря вовлечению в систему водородных связей влияют на супрамолекулярную самоорганизацию и определяют устойчивость кристаллической решетки, а вот существенного влияния на общую структуру координационного полиэдра они не оказывают. Ионы, склонные к координации (галогенид, цианид, тиоцианат, азид-анионы) обладают способностью дополнять координационную сферу до максимального координационного числа и выступать в роли мостиковых групп.

Взаимодействие перхлората меди(II) с L_{4tz}^2 приводит к восстановлению катиона и образованию комплекса $\{[Cu(\mu_4-L_{4tz}^2)]ClO_4 \cdot 0,25H_2O\}$ с необычной трехмерной архитектурой. Атом меди (I) в данном комплексе тетраэдрически координирован четырьмя атомами азота от четырех мостиковых лигандов L_{4tz}^2 . Соседние атомы Cu связаны через $\mu N1N2$ триазолильные кольца (рисунок 1.7). Совокупность взаимодействий приводит к реализации 3D структуры с ромбовидными каналами, которая содержит вращательно неупорядоченные перхлорат-ионы и молекулы воды [17].

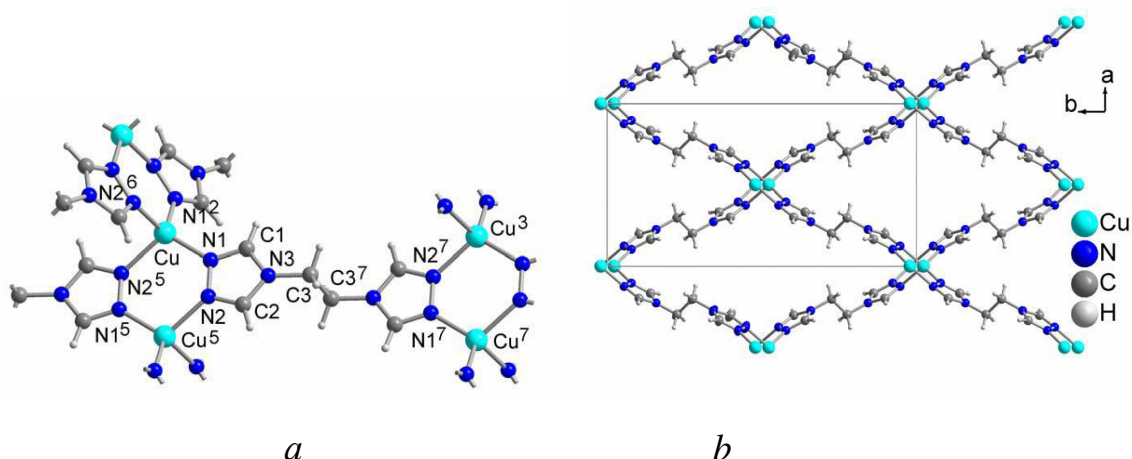


Рисунок 1.7 Часть кристаллической структуры $\{[Cu(\mu_4-L_{4tz}^2)]ClO_4 \cdot 0,25H_2O\}$

(a) координационное окружения атома меди

(b) 3D структура комплекса

Использование хлорида или бромида меди(II) в качестве исходных реагентов приводит к образованию трехмерной структуры иного типа.

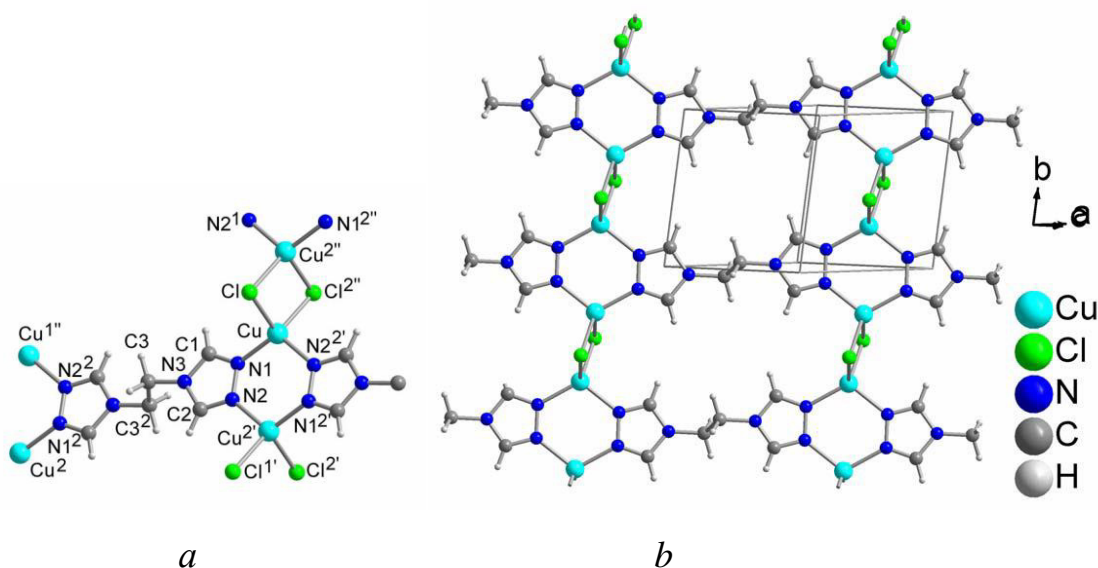


Рисунок 1.8 Часть кристаллической структуры $[Cu_2(\mu_2-Cl)_2(\mu_4-L_{4tz}^2)]_4$

(a) координационное окружения атома меди

(b) 2D структура комплекса [17]

Как и в предыдущем случае, ион меди(II) восстанавливается до иона меди(I). Каждая молекула спейсерированного триазола L_{4tz}^2 связывает четыре иона металла. Кроме этого координационная сфера центрального атома

достраивается хлорид/бромид анионами, выступающими в роли мостика. Подобная координация приводит к образованию плоских 2D-слоев, связанных друг с другом водородными связями.

Взаимодействие солей хлорида или бромида цинка с 1,2-бис(1,2,4-триазол-4-ил)этаном приводит к образованию дискретных биядерных комплексов, в которых два катиона металла связаны двумя мостиковыми спейсерированными триазолами L_{4tz}^2 . Координационная сфера достраивается двумя терминальными галогенид-анионами. Замена галогенид-аниона на тиоцианат приводит к образованию 1D-полимерной цепочки, в которой ионы цинка последовательно соединены молекулами 1,2-бис(1,2,4-триазол-4-ил)этана.

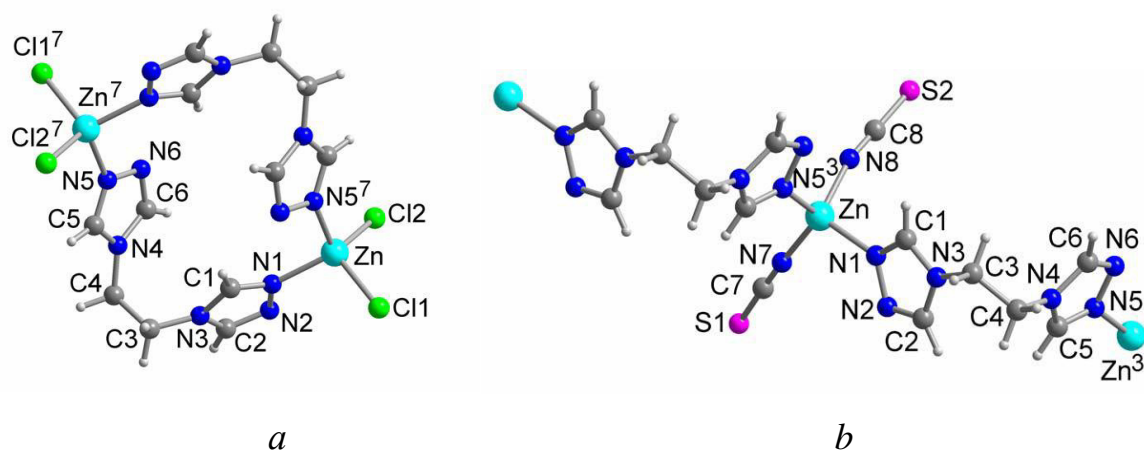


Рисунок 1.9 Части кристаллических структур с 1,2-бис(1,2,4-триазол-4-ил)этаном: (а) двухъядерная молекулярная структура $[{\text{ZnCl}}_2(\mu\text{-}L_{4tz}^2)]_2$ (b) координационная среда атомов цинка $[{\text{Zn}(\text{NCS})}_2(\mu\text{-}L_{4tz}^2)]$ [17]

На приведенной схеме (рисунок 1.10) в качестве примера показано многообразие способов координации для 1,2-бис(1,2,4-триазол-4-ил)этана с ионами d-металлов [18-20].

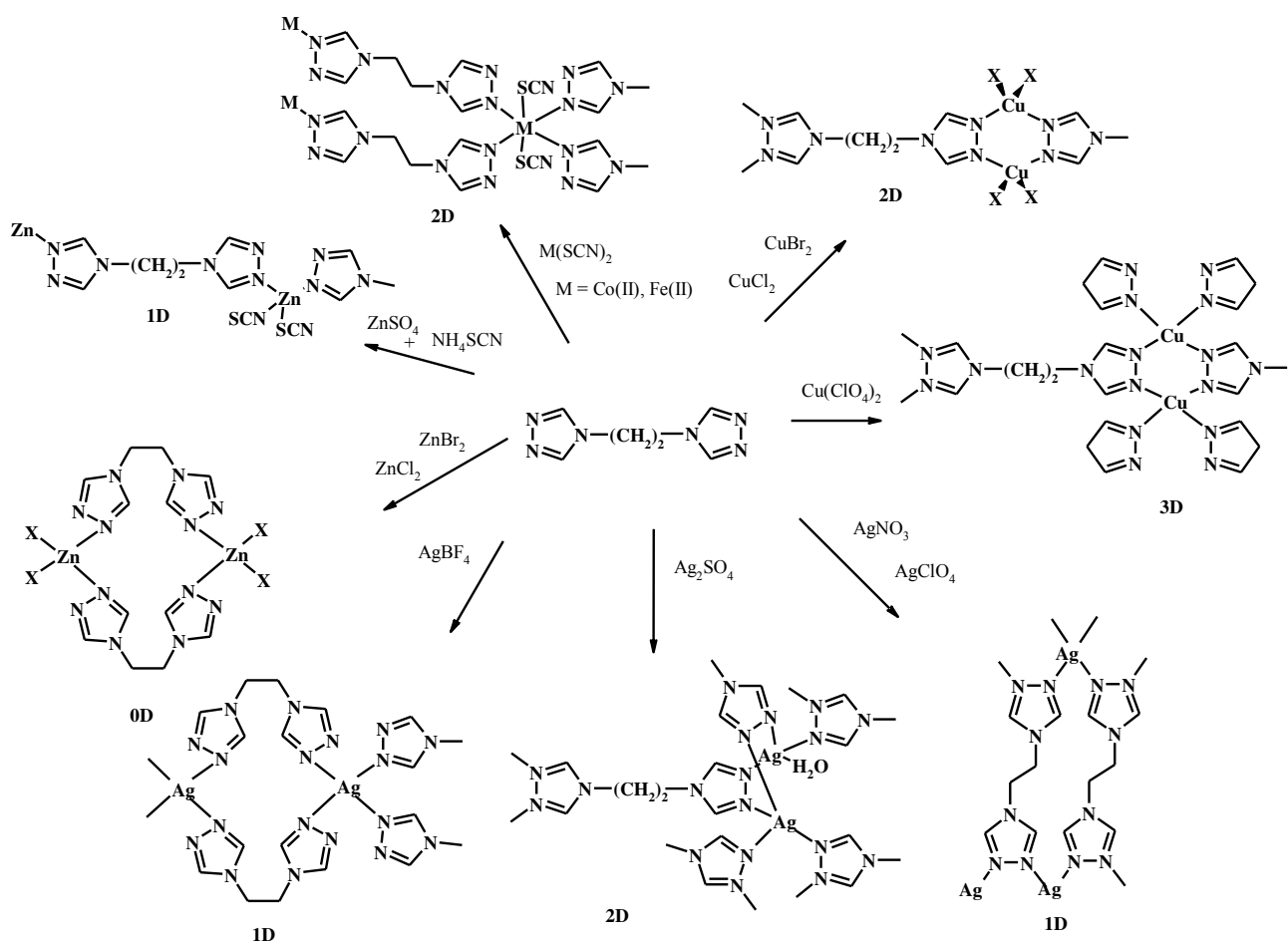
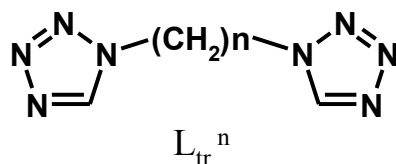


Рисунок 1.10 Схема металл-лигандной связности при $n=2$ [18-20]

Координационная химия бис(1,2,4-триазол-1-ил)алканов L_{1tz}^n описана значительно слабее [21-24]. Для бис(1,2,4-триазол-1-ил)алканов не возможна реализация мостиковой $\mu N1N2$ функции, а для спейсерированных триазолов не выявлена мостиковая функция $\mu N2N4$. Лиганды подобного типа являются дитопными. Двухмерная слоистая структура для них более характерна, где четырьмя атомами азота от четырех триазольных колец координирован центральный атом металла. Для тиоциантных и азидных комплексов цинка получены дискретные би- и триядерные комплексы. Для более короткого спейсера ($n = 2-4$) анти-конформация приводит в основном к биядерным или зигзагообразным линейным полимерам. Совершенно иначе для полимера в гош-конформации характерна 2D слоистая структура. Для производных с длинной спейсера при $n > 5$ существенное влияние оказывает соотношение реагентов. Его изменение в пользу лиганда, позволяет переходить от 1D-структур ($M : L_{1tz}^6 = 1 : 1$) к 2D ($M : L_{1tz}^6 = 1 : 2$) и 3D ($M : L_{1tz}^6 = 1 : 3$) ансамблям.

Координационные соединения спейсированных тетразолов были получены для ионов Fe(II), Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II) и Cd(II) [25-29].



Во всех случаях гетероциклы данного типа выступают как дитопные лиганды, монодентатно координируясь через четвертый атом азота. Координационные соединения имеют полимерное строение, в основном 2D и 3D-типа. Влияние спейсера четко прослеживается в работе [28] на примере комплексов кобальта. Результаты показывают, что размерность и топология структур сильно зависят от длины и конформации гибких алкильных спейсеров между тетразольными кольцами. Для лиганда с коротким диметиленовым спейсером в зависимости от соотношения реагентов были получены комплексы $[\text{Co}(\text{L}_{\text{tr}}^2)_2(\text{SCN})_2]_n$, $[\text{Co}(\text{L}_{\text{tr}}^2)_3(\text{SCN})_2]_n$, имеющие двумерное слоистое строение с одиночным мостиком с 2-кратным параллельным взаимопроникновением в первом случае и 1D цепочечное строение во втором случае (рисунок 1.11).

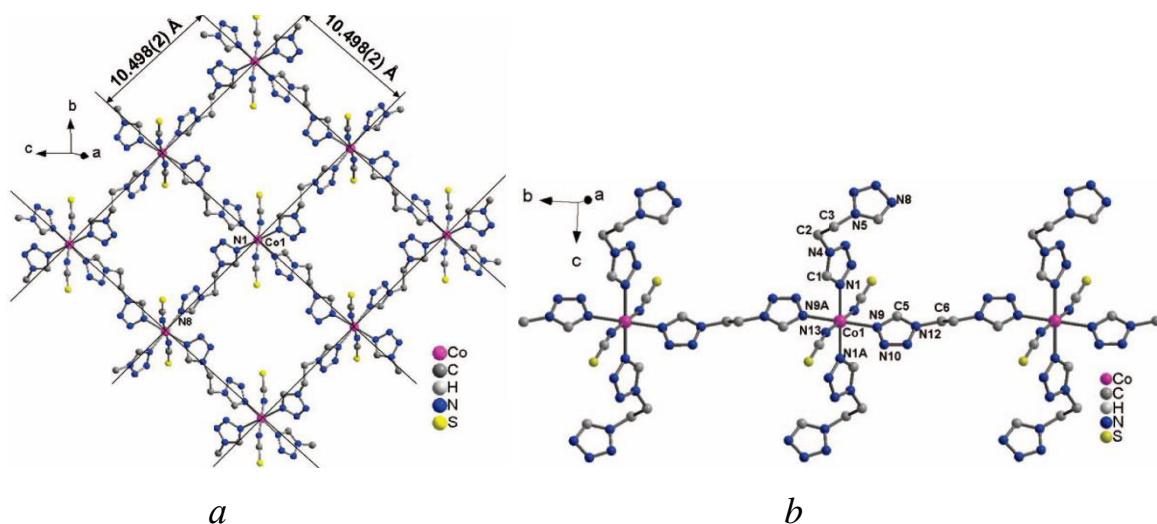


Рисунок 1.11 (a) Вид сверху и сбоку 2D-листа в комплексе $[\text{Co}(\text{L}_{\text{tr}}^2)_2(\text{SCN})_2]_n$.

(b) Вид 1D-цепи в комплексе $[\text{Co}(\text{L}_{\text{tr}}^2)_3(\text{SCN})_2]_n$.

Атомы водорода были опущены для ясности [28]

Лиганд бистетразолилбутан L_{tr}^4 связывает металл двойными мостиками в комплекс $[Co(L_{tr}^4)_2(SCN)_2]_n$ в полимерные цепи, состоящие из двойных металлоциклов.

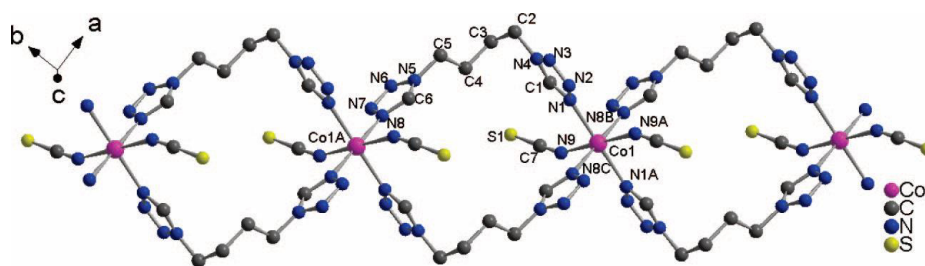


Рисунок 1.12 Вид 1D-цепи в комплексе $[Co(L_{tr}^4)_2(SCN)_2]_n$.

Атомы водорода были опущены для ясности [29]

Самое интересное, что лиганд бистетразолилгексан L_{tr}^4 , содержащий наиболее длинный спейсер приводит к образованию 2D полимерной структуры со слоями как с одиночным, так и с двойным мостиком между ионами $Co(II)$. Дальнейшее взаимопроникновение слоев создает трехмерную поликатенированную структуру с высокой степенью сцепления.

Наиболее интересные результаты были получены для координационных соединений железа(II), для которых реализуются спиновые переходы. Известно, что при октаэдрическом окружении центрального атома в комплексных соединениях 3d-металлов с электронной конфигурацией d^4-d^7 может реализоваться два состояния с разным полным спином. Продолжительное время жизни в двух спиновых состояниях можно использовать для практического применения. Под воздействием внешних условий возможно изменить спиновую мультиплетность. Комплексы железа(II) с полиазотсодержащими гетероциклическими лигандами интересны тем, что спиновый переход в данном случае сопровождается термохромизмом [30]. Действительно, связываясь металлические центры с мостиковыми лигандами могут вызывать молекулярные искажения, связанные с изменением спинового состояния изолированных ионов, самостоятельно распространяющиеся по всей кристаллической решетке, при условии, что эти гибкие лиганды выступают в качестве эффективных информационных передатчиков. В. Линерт с сотрудниками исследовал строение и

свойства координационных соединений железа(II). Несмотря на то, что во всех случаях, для достижения полноазотного окружения центрального атома использовалось соотношение металл лиганд 1 : 3, комплексы имеют разное строение. При диметиленовом спейсере реализуется 1D-полимерная геликатная структура, в то время как для тетраметиленового спейсера образуется 3D-ансамбль.

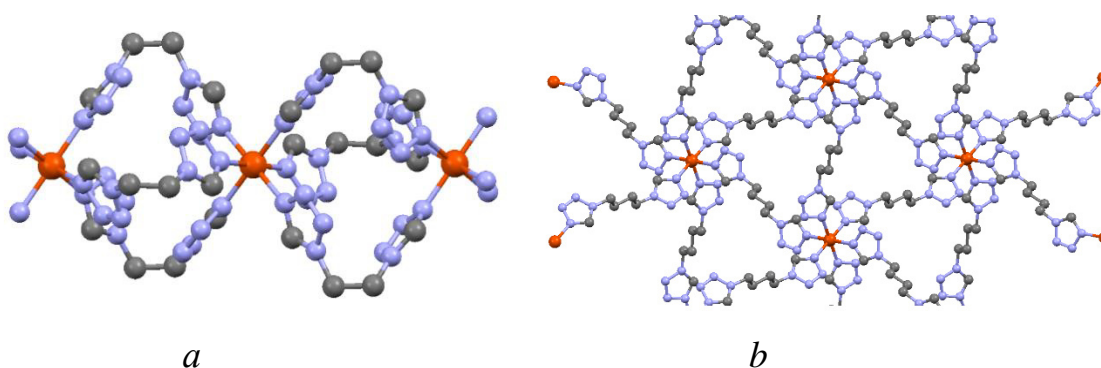


Рисунок 1.13 (a) Структура цепи в элементарной ячейке $[Fe(L_{tr}^2)_3](BF_4)_2$.
(b) Структура цепи в комплексе $[Fe(L_{tr}^4)_3](PF_6)_2$ [26]

Для всех синтезированных комплексов железа(II) реализуется полный спиновый переход с $T_{1/2}$ в интервале 84-169 К. Четкой зависимости между длиной спейсера и температурой перехода не наблюдается, хотя общий тренд на увеличение $T_{1/2}$ с ростом спейсера прослеживается. Кроме этого полимерная структура способствует усилению кооперативных эффектов в кристалле, что позволяет получать спиновые переходы с гистерезисом, что является ключевым параметром для практического применения этого явления.

1.2. Особенности строения координационных соединений спейсерируемых пиридилазолов

Общей стратегией дальнейшей модификации азольных лигандов является функционализация гетероцикла за счет введения заместителей, способствующих образованию металлохелатов. Хелатообразование препятствует образованию полимерных ансамблей, что увеличивает растворимость комплексов и позволяет

избежать использования трудоемких методов сольвотермального синтеза. Наиболее востребованными являются производные азолов, содержащие пиридилные заместители. Комплексы с данным типом лигандов хорошо изучены и рассмотрены в нескольких обзорах [31-37]. Для пиридилазолов наиболее распространенными являются бидентатный (а, b) и тридентатно-мостиковый (с) способы координации, представленные ниже.

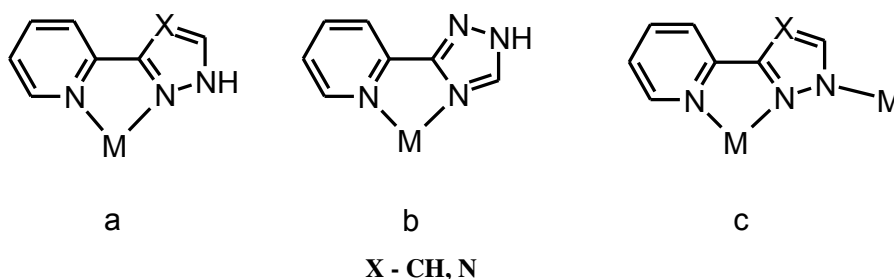
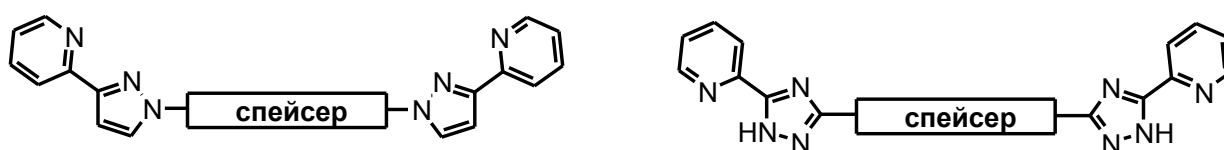


Рисунок 1.14 Способы координации пиридилазолов

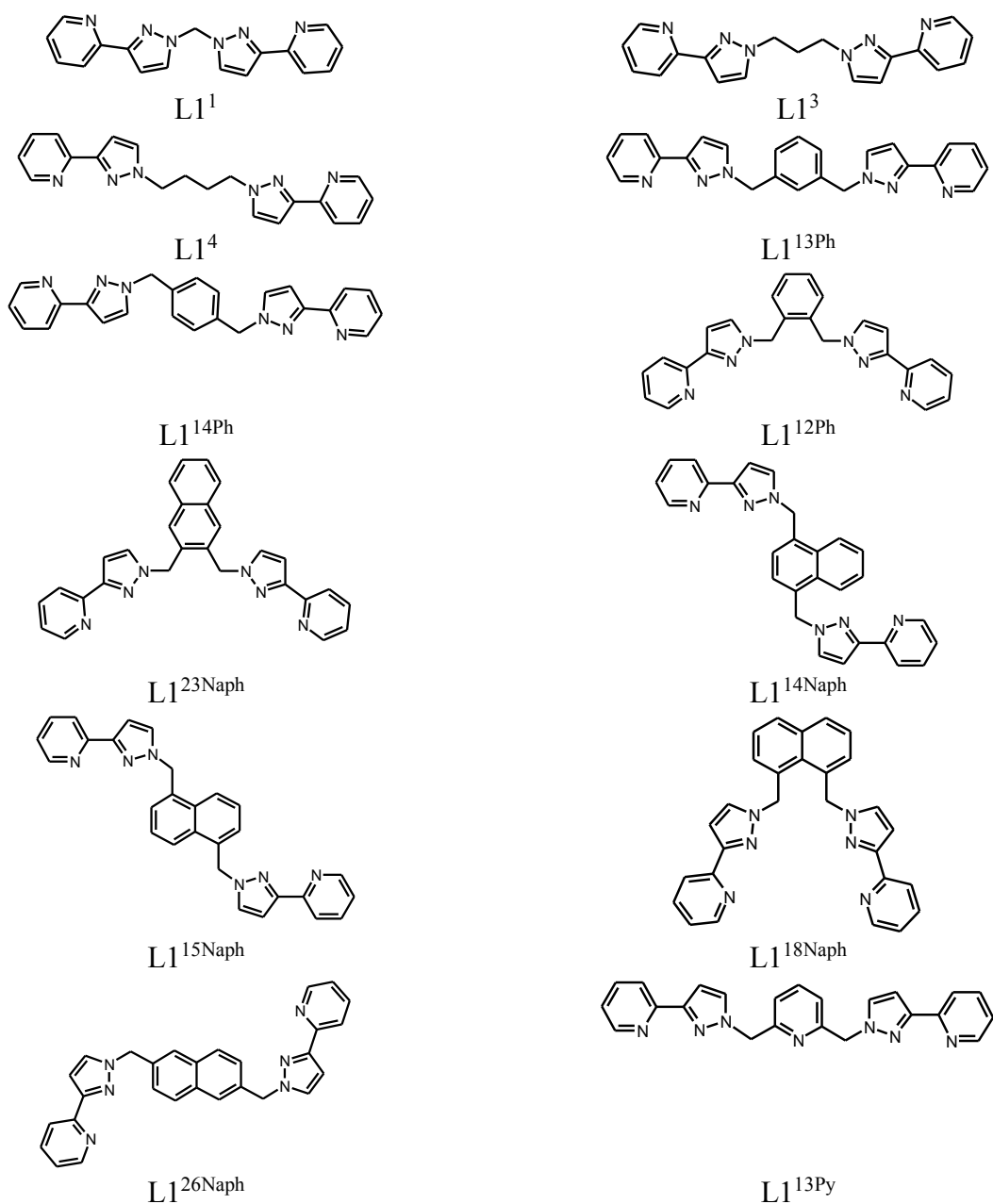
Сшивка двух и более пиридилазольных фрагментов, которые связаны спейсерной группой позволила получить новый перспективный класс органических лигандов. В качестве спейсерных групп могут выступать ароматические и гетероциклические кольца, алифатические цепочки, , а также мостики другой природы (фосфатные, боратные и т.д.). Рассмотрим подробнее особенности комплексообразования следующих двух классов спейсированных пиридилазолов:

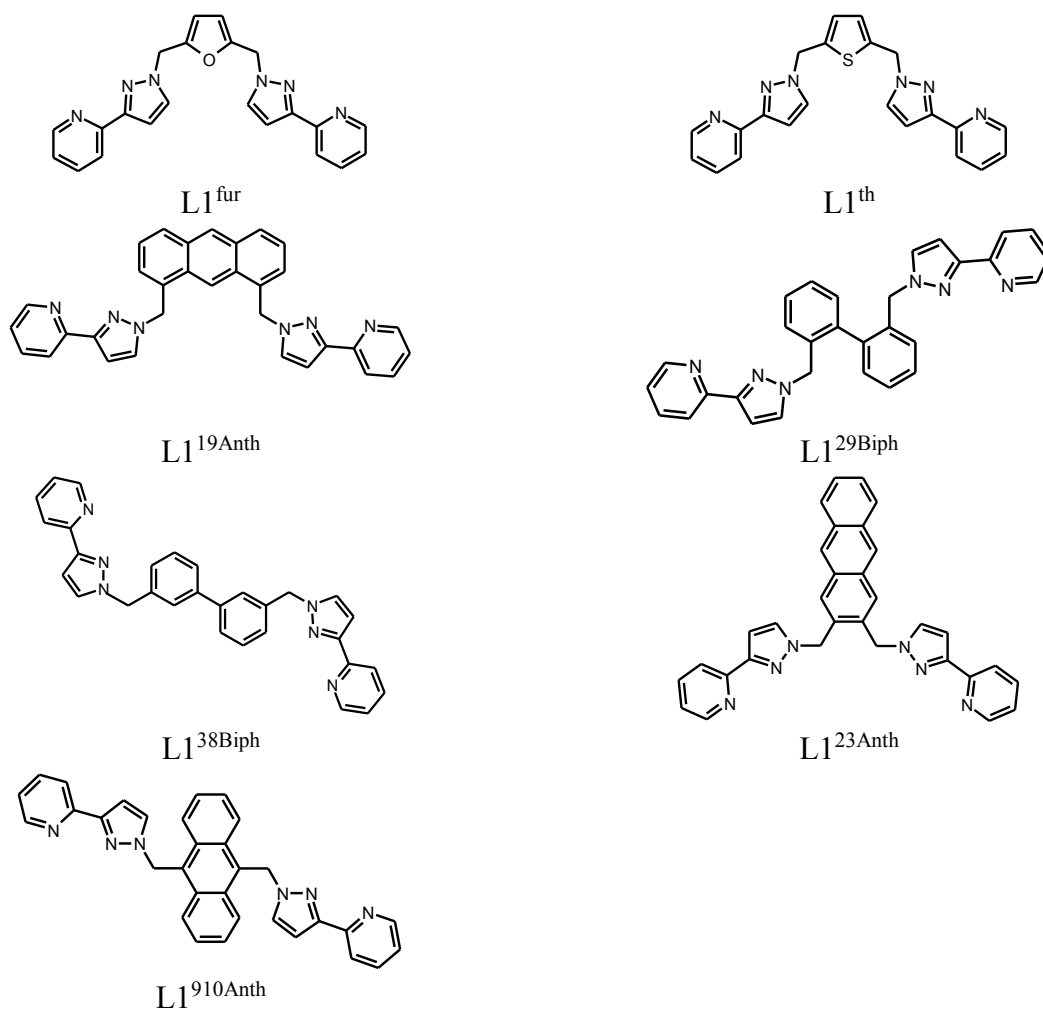


Наиболее значительные достижения, по исследованию молекулярной и супрамолекулярной организации спейсированных пиридилпиразолов относятся к работам группы под руководством М.Варда. За прошедшие два десятилетия данная группа ученых существенно расширила число органических прекурсоров и усовершенствовала методы синтеза, а также ими были исследованы особенности комплексообразования с d- и f-металлами. Были описаны

многочисленные примеры полиядерных структур на основе относительно простых лигандов и переходных металлов.

Кроме тривиальных моно и биядерных комплексов был описан представительный ряд полиэдральных форм таких как тетраэдры, тригональные призмы, кубы, усеченные тетраэдры, и тетра-укороченные усеченные тетраэдры. Проанализированы различные факторы, связанные с влиянием природы спейсера, а также иона металла на особенности строения координационных соединений.





Координационные соединения лигандов с чисто алифатическим спейсером описаны в работах [38-41] и ограничиваются биспиридилпиразолами с моно- и триметиленовыми мостиками. Ключевым фактором, определяющими особенности координации в данном случае является большая конформационная подвижность триметиленового спейсера по сравнению с монометиленовым. Так реакция $L1^1$ с ионами меди(II), никеля(II) и кобальта(II) приводит к образованию дискретных биядерных комплексов, в которых два иона металла координированы двумя органическими лигандами и дополнительно сшиты двумя простыми мостиками (гидроксид анион или ацетат-анион). Биядерное строение координационных соединений объективно установлено по данным РСА в кристаллах и масс-спектропии в растворах [39]. Пример некоторых кристаллических структур представлен на рисунке 1.15.

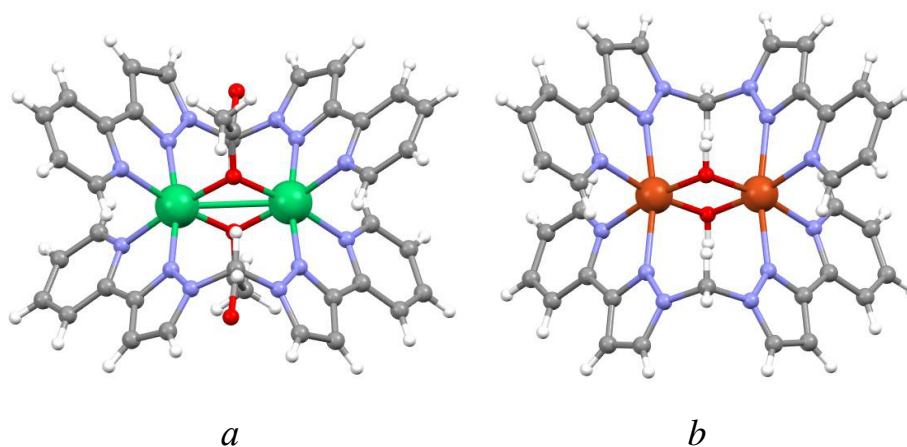


Рисунок 1.15 Кристаллические структуры комплексных катионов
 (a) $[Ni_2L1^1_2(\mu-MeCO_2)_2] \cdot [PF_6]_2 \cdot 2dmf$; (b) $[Cu_2L1^1_2(m-OH)_2][PF_6]_2 \cdot 8MeCN \cdot Et_2O$

В случае более гибкого $L1^3$ подавляющее число соединений имеет мооядерное строение, в котором лиганд тетрадатно связывает центральный атом.

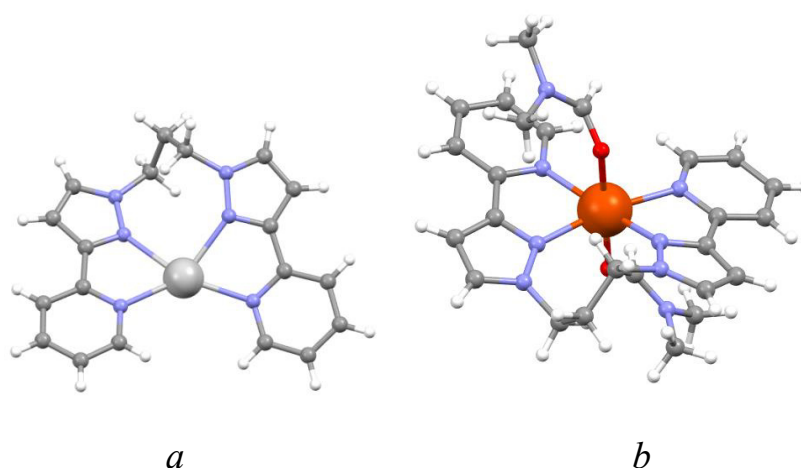


Рисунок 1.16 Кристаллическая структура комплексных катионов:
 (a) $[AgL1^3][NO_3] \cdot MeCN$; (b) $[FeL1^3(dmf)_2][ClO_4]_2$ [38]

Однако в ряде случаев дополнительная координация анионов приводит к выделению комплексов с большей ядерностью. Так, в частности, использование ацетата кобальта в реакции с $L1^3$ приводит к образованию биядерного комплекса, в котором ионы кобальты связаны двумя органическими лигандами и двумя ацетат-анионами [41].

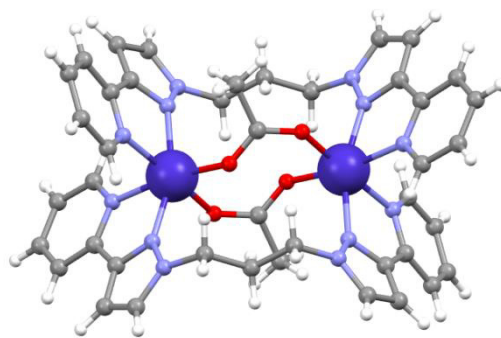


Рисунок 1.17 Вид структуры катионной части в кристалле $[(L1^3)_2Co^{II}_2(\mu-O_2CMe)_2 \cdot [BPh_4]_2$

Однако, не удастся получать координационные соединения с ядерностью выше двух при реакции с биспиридилпиразолами, которые содержат только алифатический спейсер. Единственный пример трехъядерного комплекса $(ZnL1^3)_3CO_3)(ClO_4)_4$ реализуется за счет мостиковой функции карбонат аниона, а не спейсированного пиридилпиразола [38].

Использование диметилензамещенных ароматических спейсеров показало большую эффективность. Данные мостиковые группы позволяют варьировать архитектуру конечных комплексов посредством изменения относительного расположения заместителей в цикле, либо изменением типа самого цикла. Это возможно только при сохранении высокой конформационной подвижности. Было описано более 50 полиядерных комплексов такого типа [42-57].

В ряду $L1^{12Ph}$, $L1^{13Ph}$, $L1^{14Ph}$ наблюдается закономерный переход от моно/би/тетраядерных комплексов, для орто-замещенных, к дискретным октаядерным кластерам для метазамещенных, к преимущественно полимерным комплексам и дискретным гексадекаядерным комплексам в случае паразамещенных спейсерных групп.

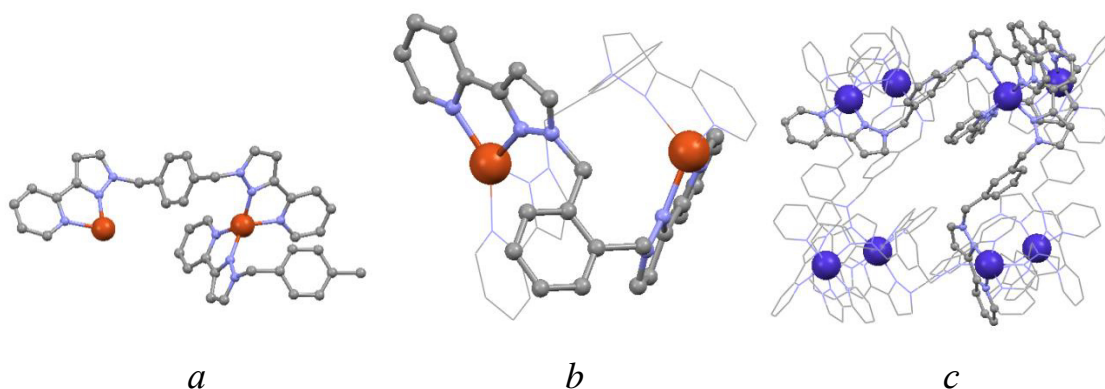


Рисунок 1.18 Молекулярные структуры комплексов с орто и мета-замещенными лигандами: (a, b) меди(II); (c) кобальта(II)

Любопытные результаты были получены при исследовании комплексообразования двузарядных катионов Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II) и Cd(II) с рассматриваемыми лигандами в соотношении 2 : 3. Данное соотношение отвечает принципу ‘maximum site occupancy’ (MSO), и предполагает, что наибольшая стабильность координационного соединения возникает, когда лиганд использует все донорные возможности, а ионы металлов координируются, достигая максимального координационного числа с реализацией наиболее устойчивой октаэдрической геометрии. Если для каждого иона металла требуются шесть доноров, а каждый лиганд обеспечивает четыре, результирующая самосборка должна обязательно содержать 1,5 лиганда на ион металла, что приводит к стехиометрии M_2L_3 или кратной ей, до тех пор, пока молекулы растворителя и/или противоионы не конкурируют при комплексообразовании. Именно протекание реакции спейсерирированных пиридилпиразолов с ионами 3d-металлов в указанном соотношении возникает неожиданное самосогласование [42–44].

Существует много способов, которыми можно реализовать соотношение 2M : 3L в комплексе, из которых наиболее известным является двуядерный трисгеликат, в котором три бисбидентатных лиганда связывают два иона металла. При этом единственный пример с простейшим соотношением металл-лиганд 2:3 был описан для комплекса никеля $Ni(BF_4)_2$ с L^{12Ph} . При этом комплекс имеет биядерное строение, в котором каждый ион никеля координирован одной

молекулой тетрадетатно координированного лиганда, при этом два иона металла связаны третьей молекулой L^{12Ph} выступающей в роли мостика.

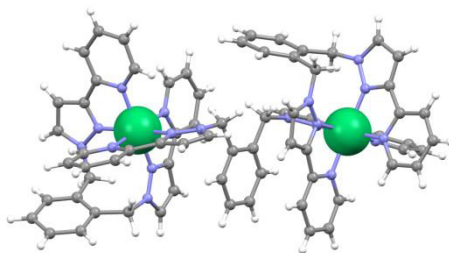


Рисунок 1.19 Кристаллическая структура $[Ni_2L_3]^{4+}$ в комплексе $[Ni_2L_3][BF_4]_4 \cdot 3MeCN \cdot Et_2O \cdot 1,5 H_2O$

Однако при реакции L^{12Ph} или его аналогов с тетрафторборатами и перхлоратами $Co(II)$ или $Zn(II)$ происходит образование необычных тетраэдрических кластеров состава $[M_4L_6X](X)_7$ ($M = Co, Zn; L = L^{12Ph}, L^{23Naph}, L^{23Anth}, L^{th}, X = BF_4, SiF_6$). Соотношение $2M : 3L$ стабилизирует реализацию тетраэдрической геометрии металлостова. Ионы металла расположены в каждой из четырех вершин, а мостиковые лиганды вдоль каждого из шести ребер тетраэдра. Лиганды связывают два иона металла, а каждый псевдооктаэдрический ион металла координируется тремя бидентатными пиридилпиразольными фрагментами от трех разных лигандов [44–48].

Для данных соединений представляет интерес инкапсуляция одного из противоионов внутрь металлокластера. Тетраэдрическая геометрия BF_4 анионов идеально подходит с точки зрения размера, формы и заряда к пространству внутри металлокластера. Каждый атом фтора ориентирован к центру треугольной грани тетраэдра, так что тетраэдрический анион перевернут по отношению к тетраэдрическому металлокластеру. Терминальные атомы F взаимодействуют с металлокаркасом надстройкой за счет водородных связей с атомами водорода метиленовых групп спейсера. Инкапсуляция анионов доказана не только данными РСА для кристаллов, но и данными ЯМР в растворах [44] .

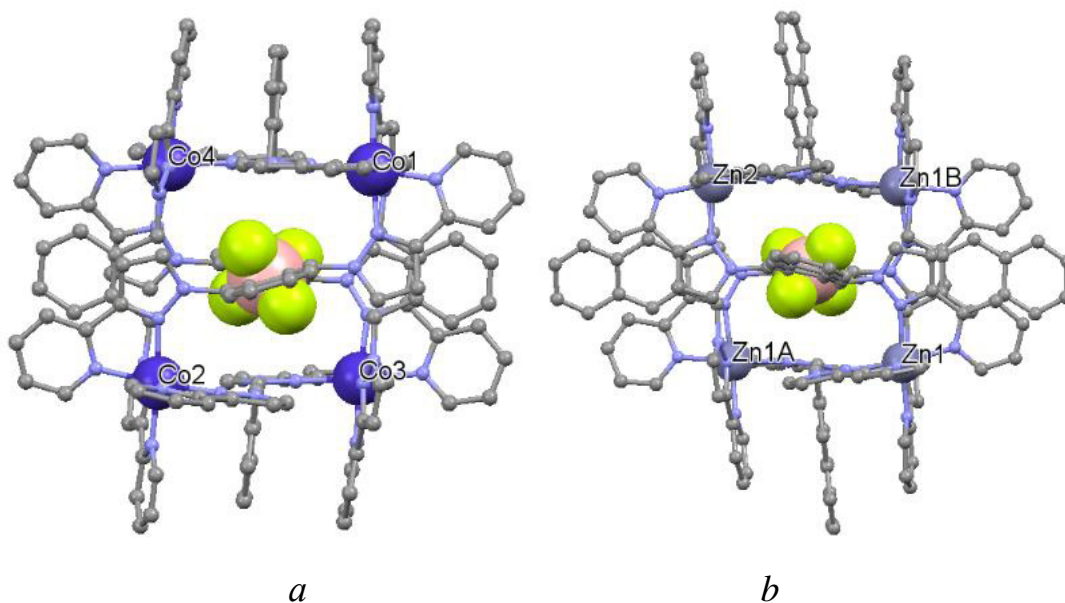


Рисунок 1.20 (а) Вид структуры $[Co_8(L^{13Ph})_{12}BF_4]_{16}$
 (b) Сложный комплексный катион $[Zn_4(L^{23Naph}_2)_6][BF_4]_8$ [45]

По сути тетрафтороборат-анион выступает в роли темплата, на матрице которого идет самосборка тетраэдерного комплекса. Кроме этого дополнительным фактором, стабилизирующим структуру, является стэкинг-воздействие с участием ароматических колец спейсера и пиридилпиразольных фрагментов, роль которого закономерно возрастает в ряду L^{12Ph} , L^{23Naph} , L^{23Anth} [49]. Наиболее вероятной причиной аномального поведения иона никеля при реакции с L^{12Ph} может служить меньший размер иона никеля (0,83 Å), по сравнению с ионами кобальта и цинка (0,89 и 0,88 Å), что может изменять оптимальные геометрические характеристики, способствующие образованию тетраэдрического металлокластера. Использование более протяженного L^{29Biph} также приводит к образованию тетраэдрических комплексов, однако больший размер металлокластера приводит в возможности инкапсуляции более объемных анионов, таких как ClO_4^- , PF_6^- , NO_3^- и I^- [47–48]. В отличие от описанных выше кластеров, в вершинах которых координационные полиэдры имели *mer*-конфигурацию, архитектура кластеров на основе L^{29Biph} включает одну вершину с *fac*-конфигурацией и трех вершин с *mer*-конфигурацией, понижая общую симметрию комплекса с Td до C_{3v} . Никакого темплатного эффекта аниона не было зарегистрировано при самосборке данных комплексов. В данном случае

происходит смещение инкапсулированных анионов от центра полости к одной из металлических вершин [45].

Темплатная роль аниона также четко прослеживается при исследовании взаимодействия CuBF_4 и CuCF_3SO_3 с $L^{18\text{Naph}}$. Реализация принципа MSO для ионов меди(I) с КЧ = 4 требует эквимольного соотношения реагентов. В случае трифторметилсульфата образуется тривиальный моноядерный комплекс. При этом использование тетрафторбората приводит к образованию тетраэдрического комплекса с инкапсулированным анионом.

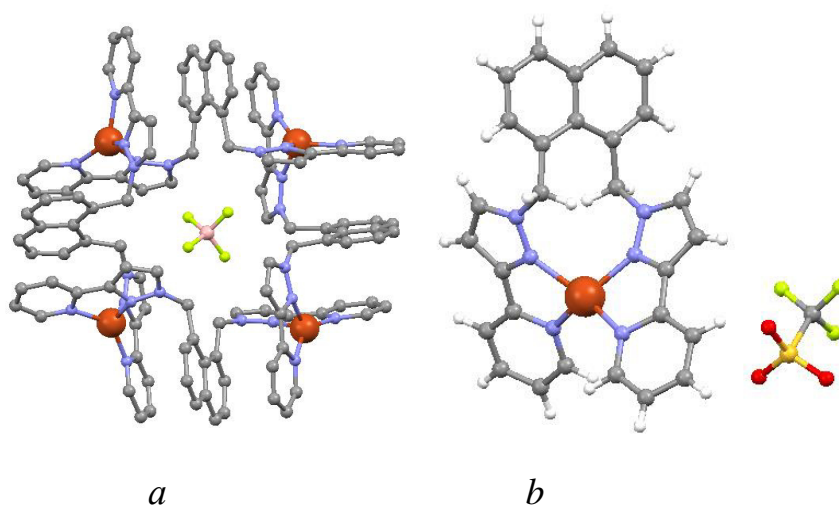


Рисунок 1.21 (a) Вид комплексного катиона $[\text{Cu}_4(L^{18\text{Naph}})_4](\text{BF}_4)_4$
(b) Структура комплексного катиона $[\text{Cu}(L^{18\text{Naph}})](\text{OTf})$ [52]

Описано только три примера гексаядерных комплексов двух типов, полученных для соотношения 2:3. Первый тип был получен при реакциях $L^{18\text{Anth}}$ с $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ и $L^{14\text{Ph}}$ с $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ соответственно [50–52]. В отличие от предыдущих случаев, реакция $L^{18\text{Anth}}$ с $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ требует использования сольвотермальных условий. Структуры комплексов в целом однотипны. Ионы металлов занимают вершины искаженной тригональной призмы, а молекулы лигандов ориентированы вдоль ребер. Примечательно, что октаэдрическая конфигурация в данном случае не может реализоваться по причине гексакоординированного иона цинка или меди(II), в то время как для образования октаэдрического кластера требуется использование восьмикоординированных катионов. Полость шестиядерного кластера цинка заполнена одним BF_4^- и двумя SiF_6^- анионами (последний

образуется в гидротермальных условиях за счет реакции тетрафтороборат-аниона со стеклом). Структура комплекса дополнительно стабилизирована стеклинг-взаимодействием между антраценовым и пиридилпиразольными фрагментами.

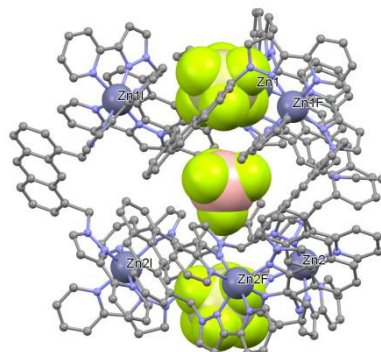


Рисунок 1.22 Вид комплексного катиона $[Zn_6L_9](BF_4)_8(SiF_6)_2$ [52]

В противоположность тетраядерным кластерам, шестиядерный комплекс цинка неустойчив в растворе, распадаясь на серию неидентифицированных соединений. При этом гексаядерный комплекс меди(II) в растворах устойчив, по данным ЯМР и масс-спектрологии.

Второй тип представлен комплексом $Co_6(L^{13Ph})_9(ClO_4)_{12}$, имеющего нетривиальную структуру «открытой книги». Структура образована двумя центральными ионами кобальта, связанными одной молекулой лиганда друг с другом и двумя молекулами лиганда с периферическими ионами кобальта. Терминальные пары ионов кобальта геликатно связаны друг с другом двумя молекулами L^{13Ph} .

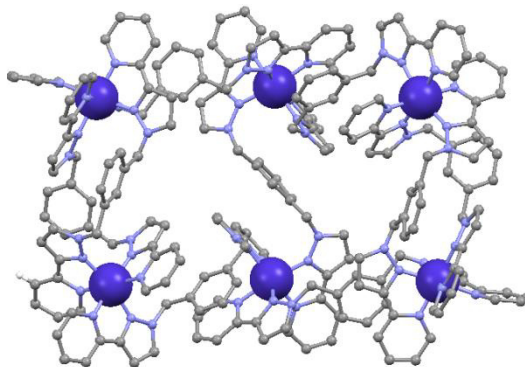
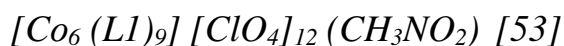


Рисунок 1.23 Структура металлического комплексного каркаса



Координационные соединения с более высокой ядерностью удалось получить путем изменения природы спейсерной группы. Наиболее представительной является серия восьмиядерных координационных соединений, полученных для солей никеля(II), кобальта(II), меди(II), цинка и кадмия и L^{13Ph} , L^{13Py} , L^{fur} , $L^{9-10Anth}$, L^{15Naph} [46, 49, 53, 54, 55]. Первые комплексы состава $M_8L_{12}(BF_4)_{16}$ (M – Co(II), Ni(II)) такого типа были получены реакцией тетрафтороборатов цинка и кобальта с L^{13Ph} , L^{13Py} . В дальнейшем были получены октаядерные кластеры на базе других солей. Как и в случае с тетраэдрическими кластерами образование восьмиядерных кластеров определяется соотношением металл-лиганд 2: 3, совпадающим с соотношением числа вершин (ионы металлов) к числу ребер (мостиковые лиганды) в структуре кластерного полиэдра.

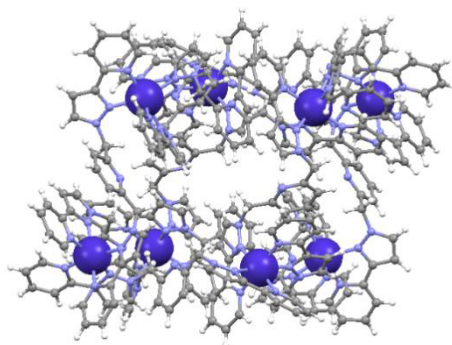


Рисунок 1.24 Вид структуры кубического каркаса комплексного катиона $[Co_8(L^{13Ph})_{12}](BF_4)_{16}$

Интересна симметрия этих кластеров. При внимательном анализе видно, что она далека от идеально кубической. Трис-хелатные металлические центры в этих «кубах», имеют различную оптическую конфигурацию с кристаллографическим центром инверсии, лежащим в центре куба, это приводит к общей ахиральности кластера. Ось симметрии третьего порядка проходит через два катиона металла, имеющих *fac*-конфигурацию, при этом остальные шесть металлоцентра *mer*-конфигурацию, что способствует S_6 -симметрии. Донорные атомы в спейсерных группах L^{13Py} и L^{fur} не участвуют в координации, а внутреннее пространство кластеров заполнено одним перхлорат-анионом или двумя тетрафтороборат-анионами. В случае более объемных спейсерных групп $L^{9-10Anth}$, L^{15Naph} внутренняя полость занята дополнительно разупорядоченными

молекулами растворителя. При сравнении структур данных лигандов можно заметить ряд отличий, несмотря на общую кубическую конфигурацию кластеров. Комплексы на основе $L^{9-10Anth}$ содержат два геликатных массива M_4L_4 расположенных на противоположных гранях куба с центром инверсии между ними. Каждая из вершин противоположных граней связана четырьмя дополнительными молекулами биспиридилпиразола. Все восемь катионов металла гексакоординированы в *mer*-конфигурации и расположены на расстоянии около 12,27-12,56 Å. В отличие от других аналогичных структур, стекинг-взаимодействие не играет заметной роли в формировании кластера. Комплексы на основе L^{15Naph} напротив характеризуются интенсивными π - π взаимодействиями, что приводит к более компактной упаковке и уменьшению $d(M...M)$ до 11,5 Å. При этом точечная группа кластерного полиэдра близка к S_6 -симметрии [54].

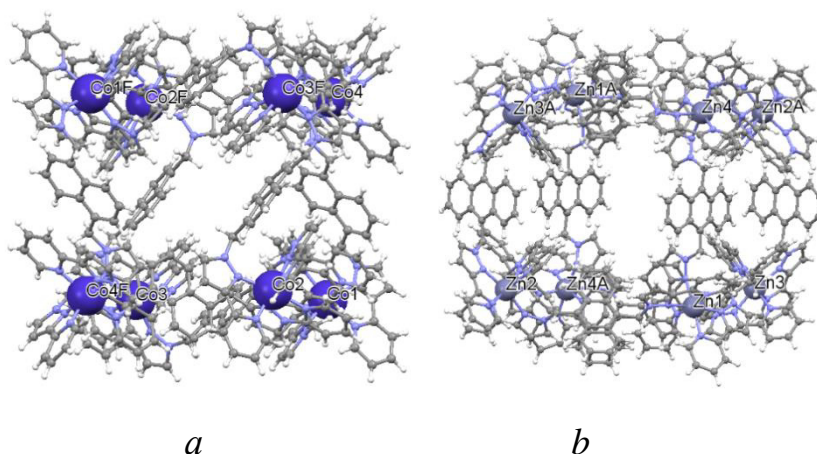


Рисунок 1.25 (a) Вид комплексного катиона $[Co_8(L^{15Naph})_{12}][BF_4]_{16}$
 (b) Вид комплексного катиона $[Zn_8(L^{9-10Anth})_{12}][BF_4]_{16}$ [54]

Взаимодействие тетрафтороборатов и/или перхлоратов меди(II), кобальта(II) и кадмия с L^{18Naph} позволило получить двенадцатиядерные комплексы общей формулы $M_{12}L_{18}(X)_{24}$ ($X - BF_4$ или ClO_4). Геометрия кластерного полиэдра может быть описана как усеченный тетраэдр. Отсечение вершин условного тетраэдра генерирует четыре новые треугольные грани при этом оригинальные треугольные грани становятся шестиугольниками. Усеченная тетраэдрическая структура является простейшей из рядов архимедовых тел, у которой все вершины неэквивалентны, и имеется два типа граней. Она содержит 18 ребер,

соединяющих 12 вершин. В соответствии с требованиями MOС, достигающемся использованием стехиометрии 2М: 3L, в каждой вершине есть ион металла(II) и мостиковый лиганд, охватывающий каждый край и соединяющей пару ионов металлов. Вокруг каждой треугольной и гексагональной граней массив мостиковых лигандов образует циклическую геликатную структуру.

На первый взгляд, удивительным кажется реализация такой сложной структуры, при наличии большого числа более простых альтернатив для соотношения 2М : 3L с большей энтропией. Причиной стабилизации двенадцатиядерной структуры является понижение энергии системы за счет стекинг-взаимодействий [56].

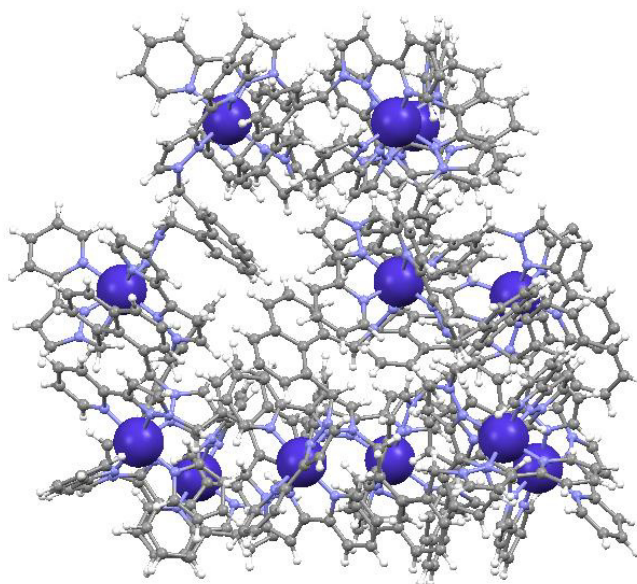


Рисунок 1.26 Вид комплексного катиона $[Co_{12} (L^{18Naph})_{18}] [BF_4]_{24}$

В двенадцатиядерных кластерах были обнаружены следующие структурные особенности:

– за счет большого объема полости кластера удается вместить четыре BF_4^- или ClO_4^- анионов, это приводит к уменьшению электростатического отталкивания и понижению эффективного заряда кластера;

– главным условием для замыкания сферической поверхности являются условия при котором все 12 трис-хелатные металлоцентра имеют одинаковую оптическую конфигурацию. Изменение конфигурации для любого координационного полиэдра привело бы к тому, что один из лигандов

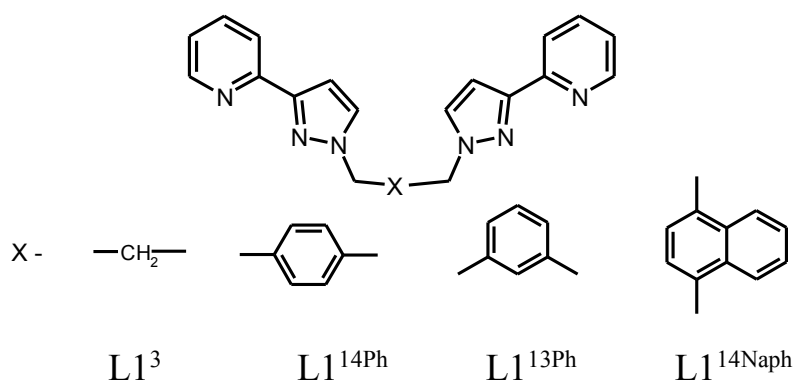
ориентировался таким образом, что не смог бы соединиться со вторым ионом металла. Хиральность удаляет все зеркальные плоскости из структуры таким образом, что она имеет (некристаллическую) T-симметрию с осью C₃, которая проходит через каждую треугольную грань и выходит через противоположную гексагональную грань.

Самый большой кластер для комплексов на основе биспирдилпиразолов был получен реакцией L^{14Ph} с солями цинка и кадмия с образованием шестнадцатиядерных комплексов [M₁₆(L^{14Ph})₂₄]X₃₂ (M = Zn, X = BF₄; M = Cd, X = ClO₄). Геометрия кластера может быть приблизительно описана как четырехшапочный усеченный тетраэдр. Эта многогранная матрица, с некристаллической симметрией T, содержит мостиковый лиганд L^{14Ph} вдоль каждого из 24 ребер, обеспечивая необходимое соотношение 2: 3– M: L^{14Ph}. Большая центральная полость содержит восемь ClO₄⁻ анионов. В отличие ранее описанных кластеров меньшего размера, наблюдаемая структура является довольно «открытой» поэтому нельзя говорить о полной инкапсуляции анионов [57].

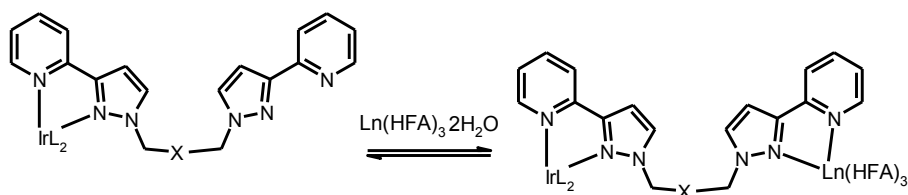
Бинуклеирующая функция спейсированных пиридилпиразолов в последнее десятилетие получила новое применение для создания гетерометалльных люминесцирующих координационных соединений лантанидов. Традиционными сенсбилизаторами ионной люминесценции 4f-металлов являются однозарядные бидентатно-хелатирующие кислород содержащие лиганды (β-дикетоны, карбоксилат-анионы, ацилпиразолонны). К координационным соединениям РЗЭ с гетероциклическими лигандами на основе пиридилазолов в настоящее время вызывают повышенный устойчивый интерес. Это связано с характерным для них высоким коэффициентом поглощения в ближнем УФ и видимом диапазоне, это дает возможность возбуждать излучение в относительно мягких условиях. Кроме этого, квантовый выход люминесценции для таких комплексов превышает значения, характерные для аддуктов трисдикетонатов лантанидов и достигает 65-75%. И, наконец, азольные лиганды способствуют улучшению электрон-транспортных характеристик комплекса, что

открывает перспективы получения эффективных электролюминесцентных устройств.

Наличие двух хелатных узлов в спейсированных пиридилпиразолах позволяет осуществлять последовательную молекулярную сборку биядерных комплексов, обеспечивая плавную настройку цветовых характеристик люминесценции и ее эффективности. Подобный подход был реализован группой М.Варда для получения комплексов иридия-европия. Интерес к подобным соединениям обусловлен двумя факторами. Во-первых, наличие двух центров люминесценции в одной молекуле (синий/зеленый Ir и красный Eu) позволяет получить т.н. белый люминофор. Во-вторых, возможностью возбуждения ионной люминесценции европия излучением в видимой области за счет d-f переноса энергии от иридия к европию [58].



Авторами работ [59-60] на первом этапе были синтезированы мооядерные координационные соединения Ir(III) взаимодействием $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ (HPPy - фенилпиридин) с соответствующим $L1^3$. Второй пиридилтриазольный фрагмент оставался некоординированным за счет высокой инертности комплексов иридия. На втором этапе оставшийся хелатирующий фрагмент использовался для координации комплексов европия и тербия.



Был синтезирован представительный ряд гетеролигандных комплексов, отличающихся типом мостиковой группы. Строение моноядерных комплексов иридия и некоторых гетеролигандных комплексов установлено по данным РСА.

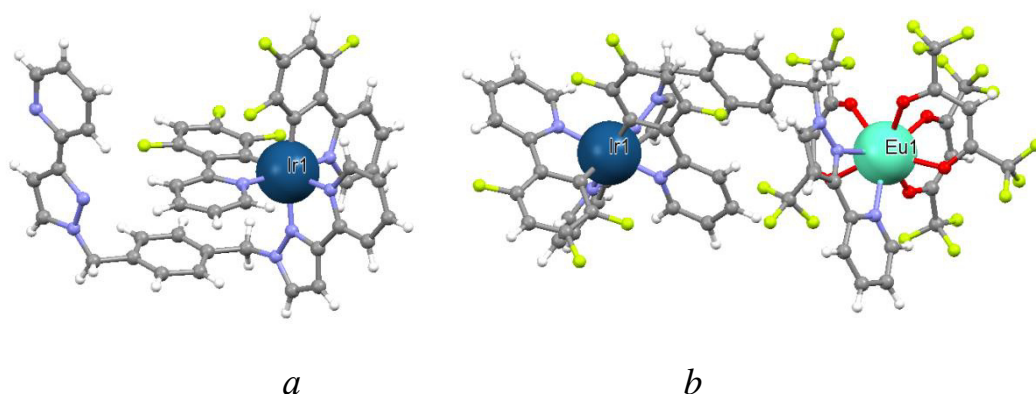


Рисунок 1.27 Строение комплексов (a) $(2,35\text{-F-PPy})_2\text{IrL1}^{14Ph}$
 (b) $(2,35\text{-F-PPy})_2\text{IrL1}^{14Ph}\text{Eu}(\text{TTA})_3$

Комплексы иридия демонстрируют интенсивную фотолюминесценцию ($\lambda_{em} = 452\text{-}475$ нм) как в растворах, так и твердом состоянии. Варьирование заместителей в фенилпиридине позволяет изменять ширину запрещенной зоны между граничными орбиталями, тем самым изменяя положение максимума излучения гомометальных комплексов иридия. Квантовый выход люминесценции координационных соединений иридия варьирует в интервале 8-31%. Добавление к растворам комплексов $[\text{Ir}(\text{ppy})_2]\text{L}^3$ дикетонатных комплексов европия и тербия приводит к тушению синей люминесценции иридиевого центра и появлению ионной люминесценции соответствующего лантанида. Отличительной чертой фотолюминесценции иона европия в данном соединении является возбуждение излучением с $\lambda_{ex} = 400$ нм. Наблюдаемое явление было интерпретировано как результат переноса энергии между двумя металлоцентрами, в котором иридиевый центр выступает в роли донора, а европиевый в роли акцептора. Эффективность процесса переноса энергии через углеводородный спейсер определяется природой мостиковой группы, уменьшаясь с увеличением ее конформационной подвижности. Высокая, но все же не полная степень тушения люминесценции иридиевого фрагмента приводит к регистрации «белой» люминесценции [60].

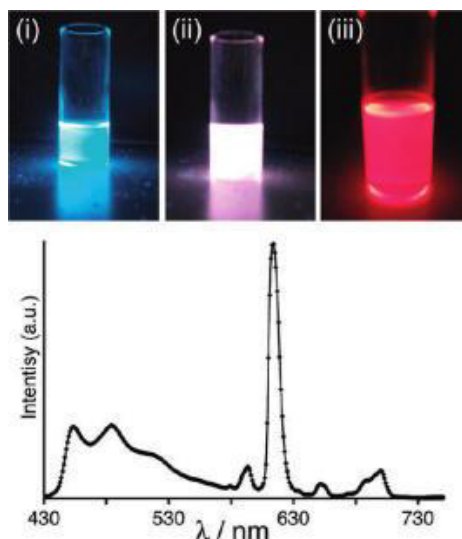


Рисунок 1.28 Спектр люминесценции раствора комплекса $(2,35\text{-}F\text{-}PPy)_2IrL1^{14Ph}Eu(TTA)_3$ [60]

Позже были синтезированы и описаны фотофизические свойства гетерометалльных иридиеворениевых комплексов на основе различных производных L1. Однако данные гетерометалльные комплексы, за редким исключением, не демонстрировали интересных люминесцентных свойств.

Спейсерированные пиридилтриазолы H_2L2 потенциально имеют более широкие координационные возможности по сравнению с пиридилтриазольными аналогами. Связано это со следующими структурными особенностями:

- широкие возможности химической модификации, особенность строения (расположение трех донорных атомов азота позволяют осуществлять контролируемый переход от мономерных комплексов к 3D-молекулярным ансамблям);

- амфотерная природа лиганда, позволяющая варьировать способ координации в зависимости от pH;

- наличие π -сопряженной системы и H-доноров, что способствует реализации невалентных взаимодействий и определяет особенности супрамолекулярной организации в решетке.

Однако лишь в последнее десятилетие появились результаты систематических исследований строения и физико-химических свойств координационных соединений на основе биспиридилтриазолил алканов [61-68].

Причина ограниченной информации связана с низкой растворимостью большинства координационных соединений триазола, что требует использования сольвотермальных методов синтеза. При этом образующиеся в критических условиях фазы не всегда являются стабильными при комнатной температуре. Кроме этого состав и строение продуктов реакции трудно поддаются контролю.

Низкая растворимость спейсерированных триазолов в большинстве органических и неорганических растворителей потребовала использования гидротермальных условий для получения комплексов Fe(II), Co(II), Zn(II) и Cd(II). Критические условия позволили выделить координационные соединения с несколькими формами лиганда, с различным способом координации. 5,5'-Ди(пиридин-2-ил)-3,3'-бис(1,2,4-триазол) (H_2L^0) в связи с наличием сильного хелатного эффекта между смежными ароматическими кольцами, может принимать различные конформации, которые могут привести к непредсказуемым и интересным структурам за счет варьирования угла поворота четырех ароматических колец относительно друг друга и эффекта депротонирования. На основе H_2L^0 , был получен ряд координационных полимеров на основе иона железа(II). Варьируя соотношение металл-лиганд и растворителя, лиганд H_2L^0 может координироваться четырьмя различными типами координации. В результате, получены комплексы пяти различных архитектур с размерностью от 0D до 3D [67].

Интересные результаты было получены при комбинировании H_2L^0 с малоразмерными мостиковыми лигандами (галогенид-, окси-, гидроксид- и метокси-группы), либо добавляемые к первоначальной реакционной смеси или возникающие за счет реакций гидролиза/алкоголиза. Такой подход может приводить к образованию гигантских кластеров, содержащих до 84 атомов металлов в структуре. В частности, в работе сообщается о самосборке дискретного четырнадцатиядерного кластера с симметрией T_d , $[Co_{14}(CH_3O)_4(L^0)_6Cl_2]$ полученного с помощью сольвотермальной реакции из раствора с эквивалентным количеством триэтиламина. При избытке основания

наблюдается самосборка другого кластера $[Co_{14}(CH_3O)_{10}(L2^0)_6Cl_6]$ гексагонального типа. Кристаллы отличаются по цвету и форме.

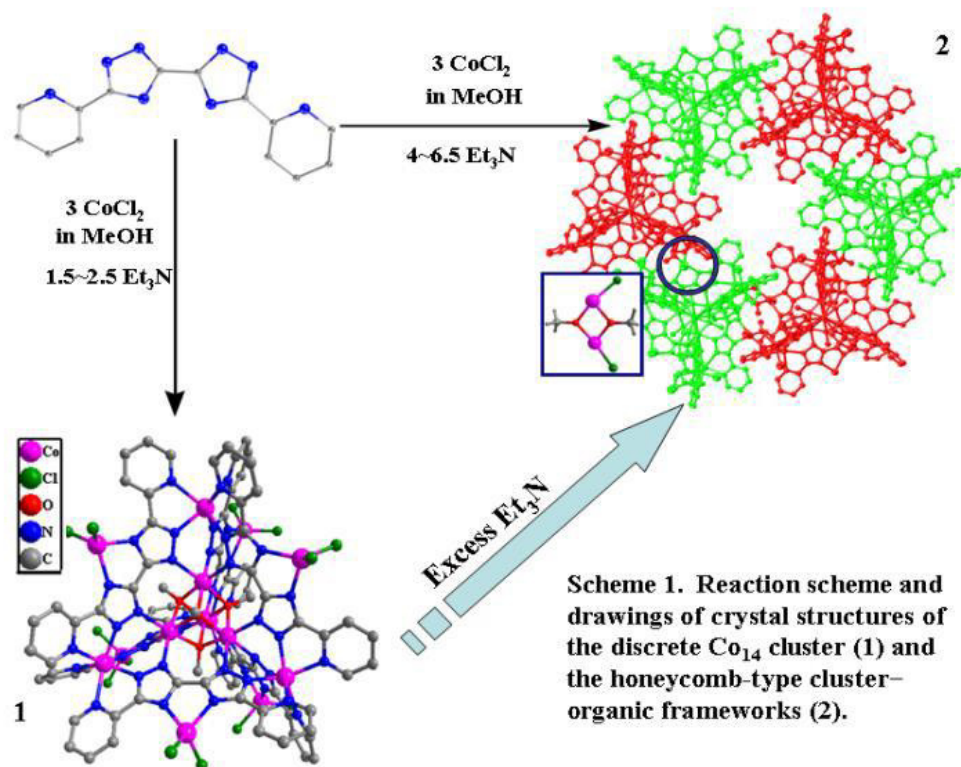


Рисунок 1.29 Структурное преобразование между $[Co_{14}(CH_3O)_{10}(L2^0)_6Cl_6]$ и $[Co_{14}(CH_3O)_4(L2^0)_6Cl_2]$ [63]

Координационные соединения цинка и кадмия на основе 2,2'-Hdbpt также были получены в сольватермальных условиях. В отличие от предыдущих случаев были выделены не только полимерные соединения, но и дискретный триядерный комплекс цинка $Zn_3(H_2L2^0)_2(H_2O)Cl_4$.

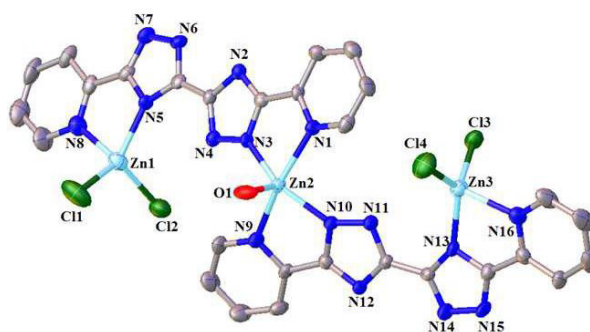


Рисунок 1.30 Структура комплекса $Zn_3(H_2L2^0)_2(H_2O)Cl_4$ [61]

В структуре комплекса можно выделить две группы неэквивалентных атомов цинка. Первый атом пентакоординирован четырьмя атомами азота от двух пиридилтриазольных фрагментов и атомом кислорода молекулы воды. Два других катиона проявляют координационное число 4, реализуемое за счет двух атомов азота пиридилтриазольного фрагмента и двух хлорид анионов. При проведении реакции хлорида цинка с 5,5'-ди(пиридин-2-ил)-3,3'-бис(1,2,4-триазолом) в присутствии основания получено полимерное соединение, в котором ионы цинка попарно сшиты депротонированным триазолом [61].

Ряд координационных соединений цинка и железа(III) были получены при взаимодействии с биспиридилтриазолилметаном H_2L^1 в гидротермальных условиях. Примечательным фактом является окисление метиленового мостика в условиях реакции.

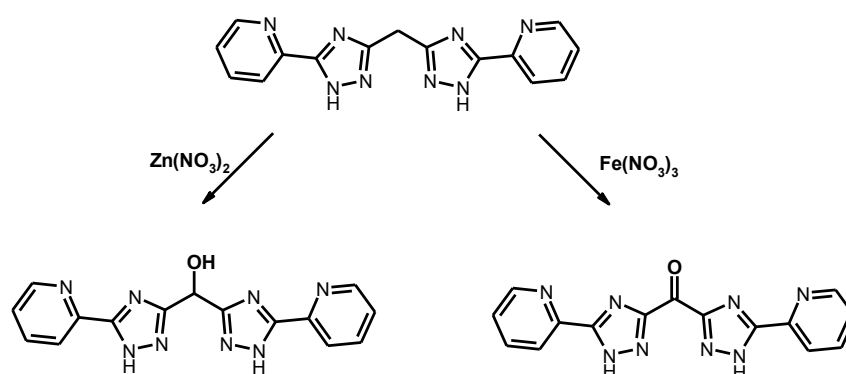


Рисунок 1.31 Схема окисления метиленового мостика

Взаимодействие нитрата цинка с биспиридилтриазолилметаном при $160^{\circ}C$ приводит к образованию двенадцатиядерного комплекса $[Zn_{12}(L2^{1OH})_6(CH_3O)_6]$. Каждый ион цинка пентакоординирован тремя атомами азота, и двумя атомами кислорода от метилат-аниона и окисленного *in situ* лиганда. Двенадцатиядерный кластер имеет геометрию шестигональной призмы, со средним расстоянием $Zn...Zn$ 6,008(2)-6,099(2) Å.

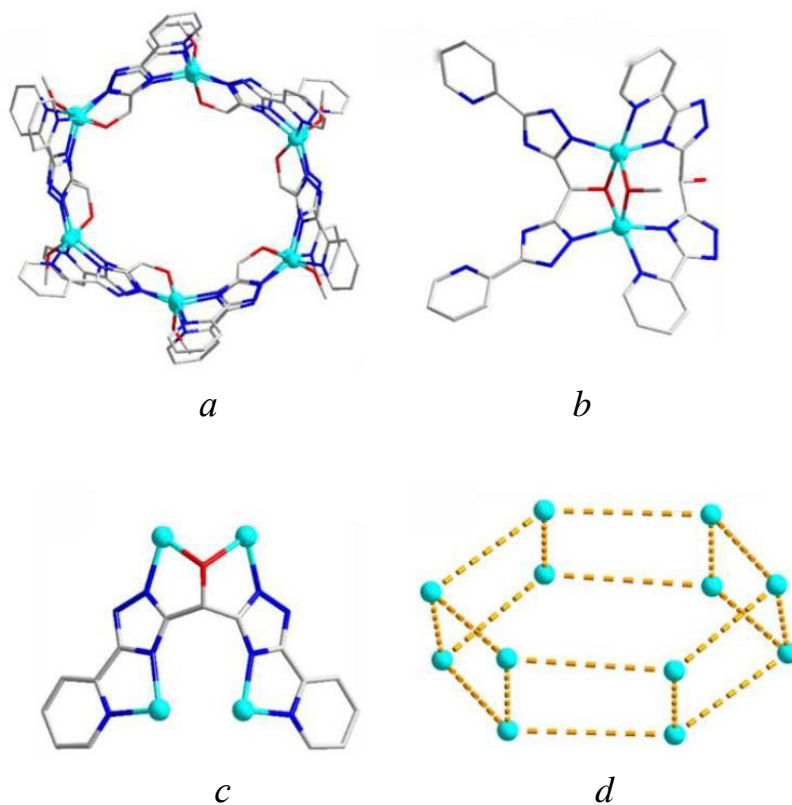


Рисунок 1.32 (a) Структура комплекса $[Zn_{12}(L2^{1OH})_6(CH_3O)_6]$;

(b) Координационные среды и пути мостика ионов Zn^{2+} ;

(c) Способ координации $(L2^{1OH})^{3-}$; (d) Упрощенное представление ядра $\{Zn_{12}\}$ [68]

Проведением реакции в автоклаве при $90^\circ C$ был получен трехъядерный комплекс $[Zn_3(L2^{1O})_2(H_2O)_3](NO_3)$ на основе окисленной формы лиганда.

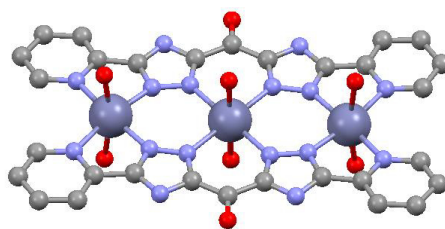


Рисунок 1.33 Асимметричная структурная единица

$[Zn_{1,5}L2^{1O}(H_2O)_3] \cdot 2H_2O \cdot NO_3$ [69]

Взаимодействие нитрата железа(III) с H_2L2^1 в гидротермальных условиях приводит к окислению метиленового спейсера до кетогруппы с образованием октаядерного $[Fe_8(L2^{1O})_6(\mu_3-O)_2]$. Ионы железа в условиях реакции восстанавливаются до степени окисления +2. Металлокластер имеет геометрию

двушапочной тригональной призмы. Ионы железа связаны триазольным кольцом, координированным в μ_2 -N1N2 форме, а также мостиковым ионом кислорода.

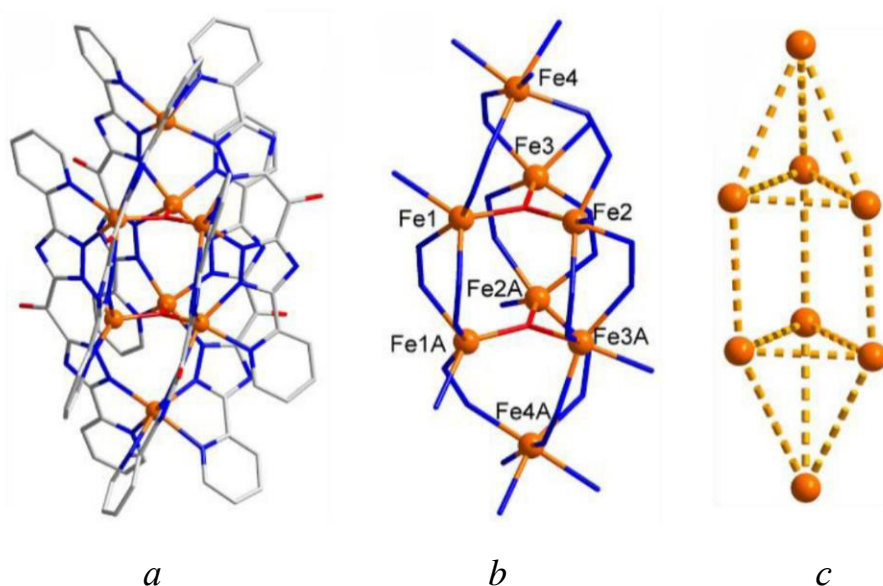
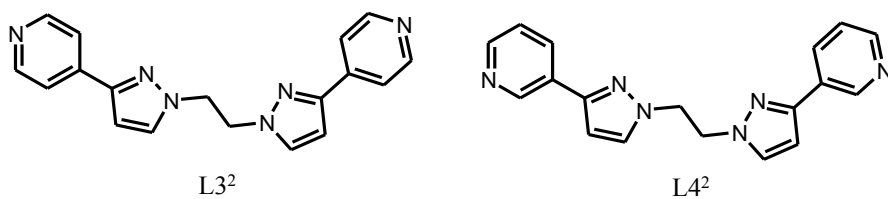


Рисунок 1.34 (a) Структура комплекса $[Fe_8(L2^{10})_6(\mu_3-O)_2] \cdot 9H_2O$
 (b) Координационная сфера ионов Fe(II)
 (c) Упрощенное представление ядра $\{Fe_8\}$ [68]

Большинство работ по спейсерированным пиридазололам посвящено 2-пиридилпроизводным. Нам удалось найти только две публикации, описывающие комплексообразование производных с 3- и 4-пиридилпроизводными.



Взаимодействием 1,2-бис(3-(4-пиридил) пиразол-1ил) этана $L3^2$ с рядом солей переходных металлов, было получено несколько нетривиальных структур: линейные 1D цепи, связанные 1D спирали, 2D листы и 3D взаимопроникающие сети соответственно в комплексах $[Ag_2(L3^2)_2(ClO_4)_2(DMF)] DMF$ (1), $[Zn(NCS)_2(L3^2)] DMF \cdot H_2O$ (2), $[Cu(L3^2)_2(H_2O)_2](PF_6)_2 \cdot xH_2O$ (3) и $[Co(L3^2)_2(NCS)_2]$ (4) (рисунок 1.35).

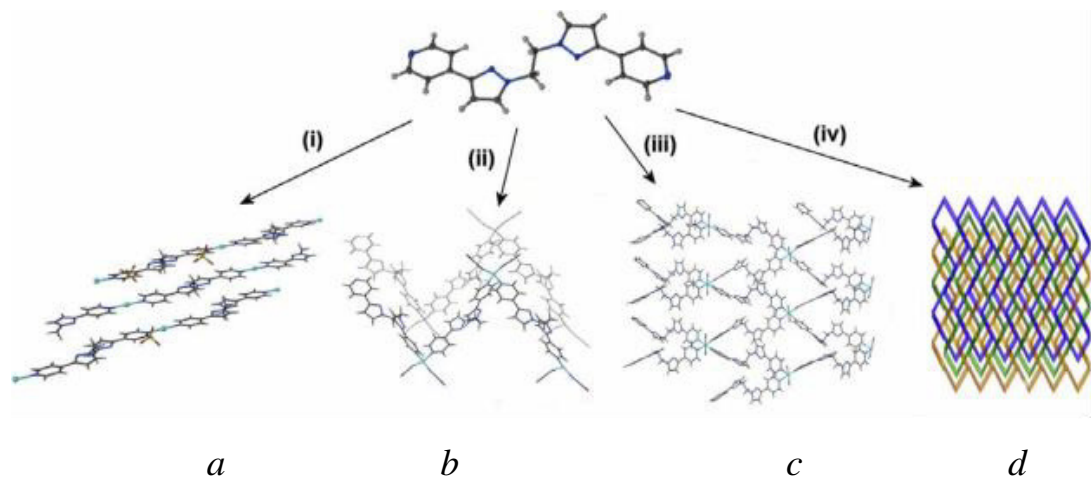


Рисунок 1.35 Структуры, полученные с использованием L^{4Et} с солями переходных металлов с различной топологией: (a) $Ag(ClO_4)$ (параллельные цепи 1D), (b) $Zn(SO_4) + NaNCS$ (пересекающиеся спирали), (c) $Cu(ClO_4)_2 + KPF_6$ (2D листов), (d) $Co(BF_4)_2 + NaNCS$ (3D трижды взаимопроникающие сети) [70]

Структурно близкий лиганд - 1,2-бис (3- (3-пиридил)пиразолил)этан (L^4), также продемонстрировал разнообразные способы координации. Наиболее интересные результаты были получены для комплексов кобальта. В частности, в работе были описаны три супрамолекулярных изомера с общей формулой $Co(L^4)_2(SCN)_2 \cdot 2Solv$, отличающиеся типом растворителя. В случае ацетонитрильного сольвата реализуется слоистая двумерная структура, образованная гексакоординированными ионами кобальта, попарно сшитыми органическим лигандом. Координационная сфера достраивается до октаэдра двумя тиоцианат-анионами. Для гидратного производного общая архитектура аналогична предыдущему случаю. Однако изменение конформации лиганда, за счет относительного поворота одного из пиридилных колец приводит к «сдавливанию» слоев. В отличии от двух предыдущих случаев сольват с диметилформамидом имеет цепочечное строение, в котором два катиона кобальта связаны двумя мостиковыми лигандами.

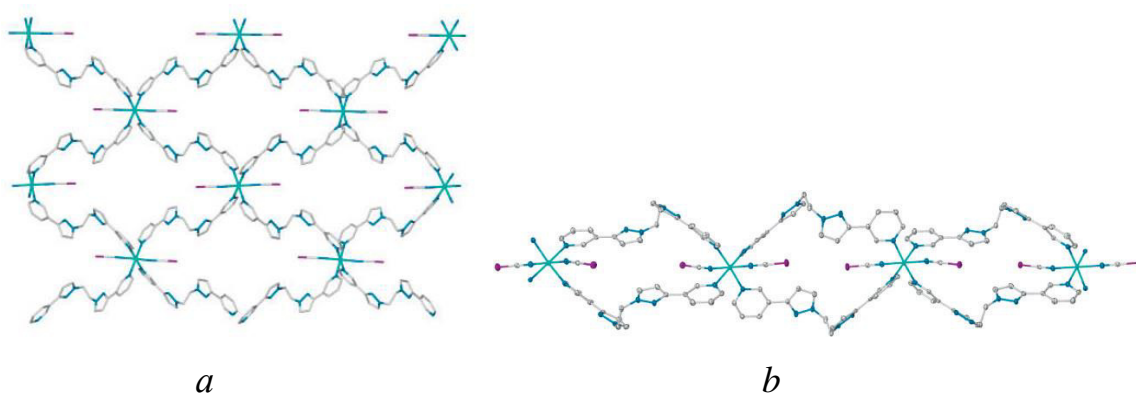


Рисунок 1.36 (a) Структура листа (4,4), образованная в комплексе $[Co(LA^2)_2(SCN)_2] \cdot 2MeCN$ (b) Часть полимерной цепи в структуре $[Co(LA^2)_2(SCN)_2] \cdot 2DMF$, показывающая две кристаллографически уникальные соединительные среды [71]

Интересно отметить, что замена иона кобальта на цинк и железо(II) при сохранении соотношения реагентов приводит к выделению дискретных комплексов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ОБЗОРУ ЛИТЕРАТУРЫ

Таким образом, оценка ключевых моментов для управления самосборкой полиядерных комплексов на основе спейсерированных пиридилазолов открывает возможность синтеза различных по своему строению кластеров, а также позволяет понять особенности супрамолекулярной организации органических молекул на матрице катионов металлов. Понимание механизмов и закономерностей данных процессов имеет фундаментальное значение (в частности для изучения биохимических процессов), и открывает новые пути их практического применения. Синтезированные комплексы могут быть использованы как перспективные оптические, магнитные и сенсорные материалы. Избирательная инкапсуляция различных субстратов внутрь кластеров, может служить удобным способом адресной доставки лекарственных препаратов. Кроме этого пространство внутри полиядерных каркасов может служить активным центром для высокоспецифичного катализа. Однако практическое использование комплексов спейсерированных пиридилазолов требует расширения круга объектов данного типа, разработки новых методов синтеза и детальной паспортизации из свойств.

ГЛАВА 2

Синтез и идентификация лигандов, координационных соединений и материалов на их основе

2.1 Исходные соединения и материалы

Используемые при синтезе лигандов и координационных соединений коммерчески доступные растворители - этанол, метанол, пропанол-2, этиленгликоль, ДМФА, ДМСО, хлороформ, пиридин, 1,4-диоксан, ацетонитрил, ацетон, диэтиловый эфир фирм Fluka и Aldrich использовали без дополнительной очистки или сушили и очищали с помощью стандартных методик [72].

В синтезе лигандов в качестве исходных реактивов использовали 2-цианопиридин, 3-цианопиридин, 4-цианопиридин, 2-цианопиримидин, салициловый альдегид, бензальдегид, фирм Merck и Aldrich. Гидразиды малоновой, янтарной, глутаровой, адипиновой, синтезировали по описанным в литературе методикам [73-78].

В качестве исходных солей при синтезе координационных соединений использовали: $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.).

В качестве вспомогательных реактивов при синтезе лигандов и координационных соединений использовали гидроксид натрия, азид натрия, металлический натрий, муравьиную кислоту, щавелевую кислоту, оксалат калия, оксалат натрия, триэтилететрамин моногидрат, соляную кислоту, уксусную кислоту квалификации не ниже «х.ч.».

2.2 Методы исследования синтезированных соединений

Элементный анализ. Содержание металлов установлено на основании данных трилонометрического титрования после термического разложения

навески [79]. Анализ на содержание углерода, азота и водорода проводили с использованием анализатора *Perkin–Elmer 240 C* путем сжигания навески образца в токе кислорода с последующим хроматографированием газообразных продуктов сгорания в токе гелия. Точность определения содержания элементов составила 0,1 %.

Инфракрасная спектроскопия. ИК-спектры твёрдых образцов были записаны в интервале 4000-400 см⁻¹ в таблетках KBr на Фурье-спектрометре *Nicolet Nexus 470 FT-IR*. Бромид калия для приготовления таблеток был предварительно высушен и хранился в эксикаторе над хлоридом кальция. Положения полос определялись с точностью ±1 см⁻¹. Отнесение полос проводили с помощью данных справочной литературы [80-84].

Термогравиметрический анализ. Термогравиметрические кривые получали на Q-дерииватографе системы *Паулик-Паулик-Эрдей* в статической воздушной атмосфере, скорость нагревания 1-10 °С/мин, держатель образца - керамический тигель без крышки, эталон - прокаленный оксид алюминия.

Электронная спектроскопия. Спектры диффузного отражения поликристаллических образцов, а также спектры поглощения растворов исследуемых соединений в УФ и видимом диапазонах записывали на приборе *Perkin-Elmer Lambda-9 UV/VIS/NIR*. Интенсивность сигналов в СДО измеряли относительно сульфата бария.

Рентгеноструктурный анализ. РСА монокристаллических образцов проводили на автоматическом четырехкружных дифрактометрах *Bruker Smart Apex II*, *Oxford diffraction Xcalibur2* и *Rigaku Vari Max* (MoK⁻ излучение, графитовый монохроматор, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$), оборудованных ССД камерой. В общие массивы рефлексов вводили поправки на ослабление и поглощение рентгеновского излучения. Расшифровку проводили прямыми методами с помощью программных пакетов RIGAKU [85] или SHELXL-97 [86-88] и уточняли с помощью метода наименьших квадратов с использованием программы SHELXL-97. Детали рентгеноструктурного анализа для каждого соединения

приведены в Приложении А. Все описанные структуры задепонированы в Кембриджском банке данных.

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса. ЯМР-спектры на ядрах ^1H и ^{13}C были получены на спектрометре *Bruker VXR-400* (400 МГц), внутренний стандарт Me_4Si (растворитель – DMCO-d_6 или CD_3OD).

Масс-спектры получены на приборе *Finnagan TSQ 700*. Образцы растворяли в метаноле. Ионы определяли путем сканирования в диапазоне m/z 50-1500.

ЭПР-спектроскопия. Спектры ЭПР для твердых образцов, жидких и замороженных растворов записаны на спектрометре “*ELEXSYS*” *E-680X* (Bruker) в X-диапазоне. В качестве растворителя использовался метанол или ацетонитрил. В качестве стандарта использовался ДФПГ [89].

Магнетохимические измерения. Температурную зависимость магнитной восприимчивости измеряли в интервале 2-300 К на автоматических магнетометрах *PPMS-9 SQUID* и *MPMS-XL-5* фирмы “Quantum Design” при напряженности внешнего магнитного поля $H = 5000$ Э в процессе охлаждения. Точность измерения магнитной восприимчивости составила $1 \cdot 10^{-7}$ $\text{см}^3/\text{г}$. Перед измерением поликристаллические образцы тщательно истирались в порошок. При расчете молярной магнитной восприимчивости учитывался диамагнитный вклад образца, который оценивался по схеме Паскаля [90] и температурно-независимый парамагнетизм ионов металлов. Обработка данных магнетохимического эксперимента осуществлялась с помощью решения соответствующих спиновых гамильтонианов по методикам, описанным в [90, 91] или использования известных уравнений.

Спектроскопия возбуждения и люминесценции. Спектры возбуждения исследуемых соединений записывали на приборе *Fluorolog-FL 3-22* (*HORIBA Jobin-Yvon Inc.*, Франция) с ксеноновой лампой (450 Вт).

2.3 Синтез органических лигандов

Лиганды, используемые при синтезе координационных соединений, были выделены в чистом виде и охарактеризованы спектральными методами и данными элементного анализа.

Биспиколиламидразоны щавелевой, малоновой, янтарной и глутаровой кислот. 2-Цианопиридин (10,5 г, 0,1 моль) растворили в 50 мл метанола добавили 0,2 г металлического натрия и выдержали при комнатной температуре 30 минут. Затем к полученному раствору добавили 5 капель уксусной кислоты и 0,04 моль дигидразида соответствующей дикарбоновой кислоты. Смесь кипятили при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке 6-8 часов. Полученную реакционную смесь охладили, осадок фильтровали под вакуумом и тщательно промыли холодным этанолом. Выход амидразонов составил 65-86 %.

Бис (5-(пиридин-2-ил) -1,2,4-триазол-3-ил)алканы (общий метод) [92].

Натрий (0,8 г) осторожно добавляли к 35 см³ метанола, а затем прибавляли 2-пиридинкарбонитрил (10,9 г, 104 ммоль). Раствор оставляли в покое на 30 мин. Далее добавляли дигидразид соответствующей дикарбоновой кислоты (малоновой, янтарной, глутаровой и адипиновой) (45 ммоль) и 1 см³ уксусной кислоты. Реакционную смесь перемешивали и кипятили с обратным холодильником в течение 5 часов. Твердое вещество светло-желтого цвета по окончании реакции отфильтровывали при охлаждении и сушили на воздухе в течение одного дня. Далее продукт нагревали кипятили в этиленгликоле в течение 90 мин. Охлажденные растворы выливали в воду, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали на воздухе.

1,1-бис (5- (пиридин-2-ил) -1,2,4-триазол-3-ил) метан (H₂L¹). Выход: 12,6 г (93%). Т.пл. 257 ° С.

1,2-бис (5- (пиридин-2-ил) -1,2,4-триазол-3-ил) этан (H₂L²). Выход: 12,2 г (86%). Т.пл. 244 ° С.

1,3-бис (5- (пиридин-2-ил) -1,2,4-триазол-3-ил) пропан (H₂L³). Выход: 13,7 г (92%). Т.пл. 238 ° С.

1,4-бис (5- (пиридин-2-ил) -1,2,4-триазол-3-ил) бутан (H_2L^4). Выход: 13,9 г (90%). Т.пл. 233 ° С.

2.4 Синтез координационных соединений 3d-металлов со спейсерированными биспиридиитриазолилалканами

Координационные соединения были охарактеризованы спектральными методами, элементным и термогравиметрическим анализом. Результаты элементного анализа всех синтезированных комплексов представлены в Приложении Б.

Синтез $Ni_2(H_{1.5}L^0)(H_2L^0)_2(NO_3)_{3.5} \cdot 4H_2O$ (1), $Co_2(HL^0)(H_2L^0)_2(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ (2), $Fe_2(H_{1.5}L^0)(H_2L^0)_2(NO_3)_{3.5} \cdot 4H_2O$ (3). Комплексы получали с помощью общих процедур. Водный раствор (5 мл) нитрата соответствующего металла (1 ммоль) добавляли к водно-метанольной суспензии (15 мл) лиганда H_2L^0 (0,435 г, 1,5 ммоль) (в случае железа (II) была добавлена аскорбиновая кислота для предотвращения окисления). Добавляли 15 мл воды и полученную суспензию перемешивали в течение одного часа, в течение которого получали прозрачный раствор. При испарении на воздухе выделялись кристаллы комплексов Ni(II) и Co(II) рентгеновского качества. Комплекс железа(II) осаждали в виде поликристаллического порошка. Комплексы отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход для **1** комплекса 39%, для **2** комплекса 58% и для **3** комплекса 63%.

Синтез $[Cu_4(HL^1)_4](ClO_4)_4 \cdot C_2H_5OH \cdot 4H_2O$ (4). Бис (5-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол-3-ил)метан (0,304 г, 1 ммоль) суспендировали в EtOH (10 см³) и добавили раствор $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0,378 г, 1 ммоль) в EtOH (10 см³). Полученный синий раствор энергично перемешивали в течение 6 часов при комнатной температуре. После того как раствор оставляли стоять в течение нескольких дней при комнатной температуре, образовались синие кристаллы. Выход 34%.

Синтез $[Cu_4L^1_4] \cdot 4H_2O$ (5). Бис(5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ил)метан (0,304 г, 1 ммоль) суспендировали в смеси вода-МеОН (1:1 по объему) (10 мл), к

полученной суспензии добавили раствор $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,263 г, 1 ммоль) в 10 мл MeOH. Реакционную смесь перемешивали в течении 1 часа при нагревании до 50°C. Раствор упарили на воздухе до половины объема, выпавшие кристаллы цвета морской волны отфильтровали и высушили на воздухе. Выход составил 63%.

Синтез $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^1)\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ (6). Бис(5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ил)метан (0,304 г, 1 ммоль) суспендировали в смеси вода-MeOH (1:1 по объему) (10 мл), к полученной суспензии добавили раствор $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,171 г, 1 ммоль) в 10 мл MeOH. Реакционную смесь перемешивали в течении 1 часа при нагревании до 50 °C. Полученный раствор отфильтровали и оставили для медленного упаривания на воздухе. Через несколько дней образовались большие призматической формы кристаллы зеленовато-синего цвета. Кристаллы отфильтровали, промыли охлажденным метанолом, высушили на воздухе. Выход 51%.

Синтез $[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (7). Бис (5-(пиридин-2-ил) -1,2,4-триазол-3-ил) метан (0,304 г, 1 ммоль) суспендировали в смеси вода / 1,4-диоксан (1: 2 по объему) (10 см³) и добавляли раствор $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,237 г, 1 ммоль) в воде (10 см³). Полученный синий раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 6 часов. Бледно-голубые кристаллы, пригодные для дифракции рентгеновских лучей, выделяли из фильтрата после выдерживания в течение двух недель. Выход 51%.

Синтез $\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (8). Бис (5-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол-3-ил)метан (0,302 г, 1 ммоль) суспендировали в смеси вода / MeOH (1: 1 по объему) (10 см³) и добавляли раствор $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,290 г, 1 ммоль) в MeOH (10 см³). Полученный синий раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 6 часов. Раствор оставляли стоять в течение одной недели при комнатной температуре, получили голубые кристаллы. Выход 47%.

Синтез $[\text{Ni}_2(\text{HL}^1)_2(\text{N}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ (9). Бис (5-(пиридин-2-ил) -1,2,4-триазол-3-ил)метан (0,304 г, 1 ммоль) суспендировали в смеси вода / MeOH (1: 1 по объему) (20 см³) и добавляли раствор $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,290 г, 1 ммоль) в

MeOH (20 см³), полученный фиолетовый раствор кипятили в течение 30 минут, охлаждали до комнатной температуры и прибавляли двукратное количество NaN₃ (0,130 г, 2 ммоль) до растворения. Полученный сиренево-голубой раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 6 часов. Раствор оставляли стоять в течение одной недели при комнатной температуре, получили голубые кристаллы. Выход 27%.

Синтез [Ni₈(H₂L¹)₁₂](NO₃)₁₆·21H₂O (10). Бис (5-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол-3-ил)метан (0,453 г, 1,5 ммоль) суспендировали в смеси вода / MeOH (1: 1 по объему) (10 см³) и добавляли раствор Ni (NO₃)₂ ·6 H₂O (0,290 г, 1 ммоль) в MeOH (10 см³) и полученный фиолетовый раствор энергично перемешивали в течение 6 часов при комнатной температуре. Затем растворитель удаляли при пониженном давлении и неочищенное твердое вещество перекристаллизовывали из смеси ТГФ-вода. Рентгеновские фиолетово-пурпурные кубические кристаллы [Ni₈(H₂L¹)₁₂](NO₃)₁₆·21H₂O росли в течение одной недели. Выход 38%.

Синтез [Co₄(HL¹)₂(H₂L¹)₂(H₂O)₄](NO₃)₈·C₂H₅OH·6H₂O (11) и [Co₄(HL)₂(H₂L)₂(H₂O)₄](ClO₄)₈·8H₂O (12). Бис (5-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол-3-ил)метан (0,304 г, 1 ммоль) суспендировали в смеси вода / EtOH (1: 2 по объему) (10 см³) и добавляли раствор Co(NO₃)₂·6H₂O или Co(ClO₄)₂·6H₂O (1 ммоль) в EtOH (10 см³) и полученный оранжевый раствор энергично перемешивали в течение 6 часов при комнатной температуре. Затем растворитель удаляли при пониженном давлении и неочищенное твердое вещество перекристаллизовывали из EtOH. В течении недели выросли призматические кристаллы рентгеновского качества [Co₄(HL¹)₂(H₂L¹)₂(H₂O)₄](NO₃)₈·C₂H₅OH·6H₂O, выход 52% и [Co₄(HL)₂(H₂L)₂(H₂O)₄](ClO₄)₈·8H₂O. Выход 57%.

Синтез [Cu(H₂L²)](ClO₄)₂ (13). 1,2-бис(5-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол-3-ил)пропан (0,316 г, 1 ммоль) суспендировали в смеси MeOH-вода (1: 1 по объему) (10 см³) и добавляли раствор Cu (ClO₄)₂·6H₂O (0,378 г, 1 ммоль) в MeOH (10 см³). Полученный синий раствор энергично перемешивали в течение 3 часов при комнатной температуре. Затем раствор оставляли стоять в течение нескольких

дней при комнатной температуре и выпадали в осадок синие монокристаллы рентгеновского качества. Выход 55%.

Синтез $[\text{Cu}_3\text{OHNa}_2(\text{L}')_6](\text{ClO}_4)\cdot 5\text{H}_2\text{O}\cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (14). 1,2-бис(5-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол-3-ил)пропан (0,316 г, 1 ммоль) суспендировали в смеси ацетон-вода (1: 1 по объему) (10 см³) и добавляли раствор $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,756 г, 2 ммоль) в ацетоновой воде (1: 1 об. / об.) (20 см³) и полученный синий раствор энергично перемешивали в течение 1 часа при комнатной температуре. Затем добавляли 2 мл 30% раствора NaOH (20 ммоль) и темно-зеленую реакционную смесь кипятили с обратным холодильником 6 часов. После охлаждения смесь отфильтровывали и раствор оставляли стоять при комнатной температуре. Крупные монокристаллы зеленого цвета рентгеновского качества собирали через три дня. Выход 11%.

Синтез $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (15), выход 41%; **$[\text{Co}(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ (16),** выход 55%; **$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (17),** выход 37%; **$[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (18),** выход 55%; **$[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (19),** выход 53%; **$[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{BF}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (20),** выход 42%; **$[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (21),** выход 65%; **$[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{L}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (22),** выход 65%; **$[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{L}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{BF}_4)_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (23),** выход 31%.

Комплексы с **15** по **23** были получены одним и тем же общим способом. Реакция между нитратами металлов ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и лигандами H_2L^2 , H_2L^3 или H_2L^4 в молярном соотношении 1: 1 в метанольно-водных растворах. Следующий метод синтеза предоставляется в качестве подробного описания общего метода:

1,2-бис(5-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол-3-ил)этан (H_2L^2 , 318 мг, 1 ммоль) помещали в колбу Эрленмейера и суспендировали в 15 мл метанола и 10 мл воды. Нитрат никеля (290 мг, 1 ммоль) добавляли к суспензии лиганда. Смесь перемешивали при нагревании (50 ° C) в течение одного часа, чтобы получить прозрачный синий раствор, который перемешивали при комнатной температуре в течение 6 часов. Затем раствор фильтровали через бумажный фильтр и оставляли медленно испаряться в течение нескольких дней. Это привело к осаждению

комплекса **15** в виде синего твердого вещества; его профильтровали, промывая MeOH и сушили на воздухе. Такая же методика синтеза была использована для приготовления комплексов **16-23**. Монокристаллы, пригодные для рентгеновских исследований, были получены перекристаллизацией из раствора MeOH-вода или i-PrOH-вода (2: 1).

Синтез комплексов **24-29**: $[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L}^3)_2(\text{ox})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{MeOH}$ (**24**) выход 69%; $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{L}^3)_2(\text{ox})](\text{BF}_4)_2 \cdot 4\text{MeOH}$ (**25**): выход 72%; $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{L}^3)_2(\text{ox})](\text{BF}_4)_2 \cdot 4\text{MeOH}$ (**26**): выход 62%; Для: $[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L}^4)_2(\text{ox})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (**27**): выход 69%; $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{L}^4)_2(\text{ox})](\text{BF}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (**28**): выход 66%; $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{L}^4)_2(\text{ox})](\text{BF}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (**29**): выход 68%.

Комплексы с **24** по **29** были получены одним и тем же общим способом. Следующая подготовка предоставляется в качестве подробного описания общего метода:

1,3-бис(5-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол-3-ил)пропан (H_2L^3 , 365 мг, 1,1 ммоль) помещали в колбу Эрленмейера и суспендировали в 15 мл метанола. $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (377 мг, 1 ммоль) добавляли к суспензии лиганда. Смесь перемешивали при нагревании (50°C) в течение одного часа с получением прозрачного желтого раствора, к которому добавляли оксалат калия (83 мг, 0,5 ммоль). Примерно через 10 минут в осадок выпали кристаллы синего цвета. Смесь оставляли в покое на ночь, и целевой комплекс **24** отфильтровывали и дважды промывали холодной водой и метанолом и осторожно высушивали в вакууме.

Такая же методика синтеза была использована для приготовления комплексов **24-26** и **27-29**. Для комплексов **27-29** в качестве растворителя использовали смесь ацетон-вода (2: 1). В случае комплексов Co(II) и Fe(II) вместо перхлоратов были использованы соли $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Комплексы Fe(II) были получены в инертной атмосфере аргона по методике Шленка.

ГЛАВА 3

Координационные соединения d-металлов и биспиридилтриазилолалканов

3.1 Синтез, строение и свойства координационных соединений бис(5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ила)

Ранее описанные в литературе координационные соединения Fe(II), Co(II), Zn(II) на основе бис(5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ила) – H_2L^0 , получены с использованием сольвотермальных методов, поскольку данный лиганд демонстрирует крайне низкую растворимость не только в классических растворителях, таких как спирты, ацетонитрил и 1,4-диоксан, но и диметилсульфоксиде и диметилформамиде. Тем не менее, при исследовании взаимодействия эквимольных количеств нитратов Ni(II), Fe(II) и Co(II) с H_2L^0 в водно-спиртовом растворе наблюдалось растворение исходных соединений, что указывало на протекание комплексообразования. В случае нитрата меди(II) во всех случаях наблюдалось образование нерастворимого, даже в горячем ДМСО осадка, строение которого не удалось установить. При медленном упаривании растворов, полученных на основе солей Fe(II), Ni(II), и Co(II) были выделены кристаллические осадки соответственно комплексов **1-3** с выходом 39-63 % в расчете на триазол. Состав комплексов был установлен по данным элементного анализа и отвечает соотношению металл-лиганд 2:3. Следует отметить, что состав комплексов не изменяется при изменении соотношения реагентов, но сказывается на выходе целевых комплексов, достигая максимального значения при использовании полуторакратного избытка лиганда. Состав комплексов подтверждается данными ESI масс-спектрологии. По данным последней в масс-спектрах комплексов **1-3** наблюдаются пики, отвечающие преимущественно частицам состава M_2L_3 (рисунок 3.1), что указывает на устойчивость комплексов в растворе.

Твердые образцы комплексов были охарактеризованы методами УФ и ИК-спектрологии, а также РФА.

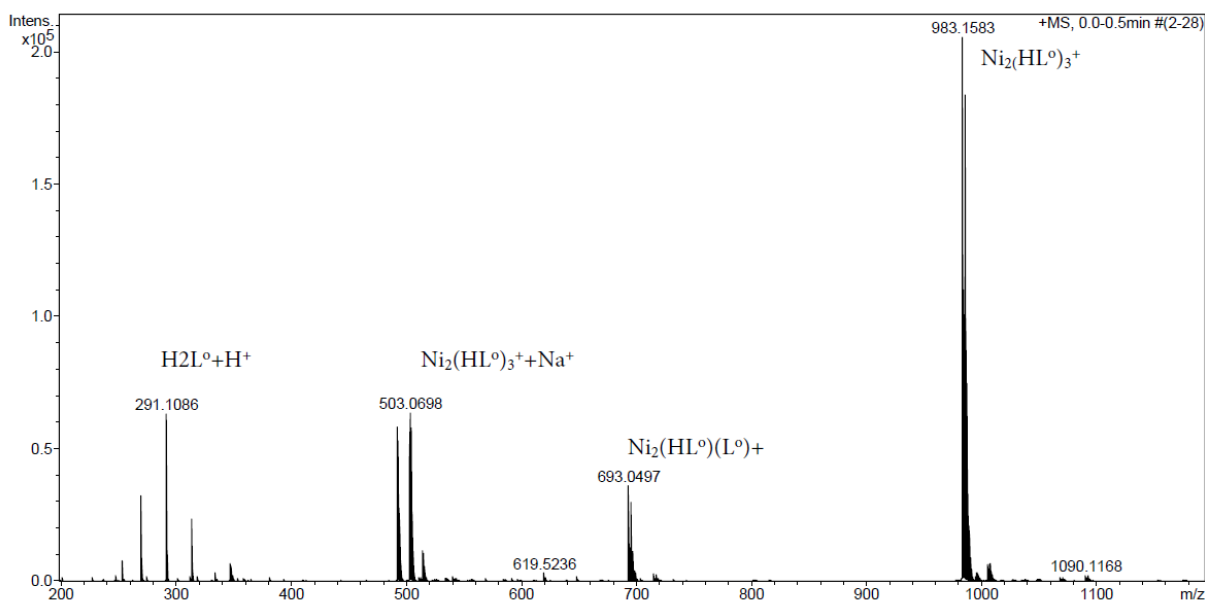


Рисунок 3.1 ESI-MS спектры комплекса **1**

Электронные спектры соединений **1-3** регистрировали при комнатной температуре для твердых образцов методом диффузного отражения в диапазоне 240–1000 нм. Спектральные исследования показали наличие интенсивных полос в УФ-области, а также значительно более слабых полос d-d-переходов в видимой и ближней ИК-области. Две интенсивные полосы с максимумами при 239-240 и 280-281 нм могут быть отнесены к π - π^* переходам в триазольном и пиридинском кольцах соответственно. Спектральные особенности комплекса никеля (II) четко указывают на наличие октаэдрического хромофора NiN_6 . В видимой области спектра никелевого комплекса наблюдается две полосы с центрами при 535 и 804 нм, соответствующие переходам ${}^3\text{T}_{2g} \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$ и ${}^3\text{T}_{2g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$. Примечательно, что полоса в видимой области заметно асимметрична и содержит плечо при 548 нм, вероятно, из-за неэквивалентности ближайшего окружения никеля (II) (что также согласуется с данными PCA). Электронный спектр комплекса **2** подтверждает реализацию псевдооктаэдрического высокоспинового состояния для центрального иона кобальта(II). Спектр диффузного отражения в видимой области содержит полосу с центром в 486 нм, которая относится к d-d-переходу ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$. Спектральные особенности комплекса **3** типичны для октаэдрических хромофоров FeN_6 . Спектр комплекса **3** содержит широкую полосу

низкой интенсивности с максимумом при 885 нм, которая относится к d-d-переходу ${}^5E_g \leftarrow {}^5T_{2g}$, характерного для высокоспиновой конфигурации d^6 . Более интенсивный пик при 425 нм, вероятнее всего связан с переходом с переноса заряда от металла к лиганду (MLCT).

В ИК-спектрах комплексов **1-3** наблюдается широкая полоса при 3550 – 3200 см^{-1} , отвечающая валентным колебаниям связи O–H, вовлеченных в систему водородных связей. Полоса валентных колебаний в комплексах $\nu(\text{C}=\text{N})$ расположена при 1612-1611 см^{-1} и смещена по сравнению со спектром свободного лиганда (1594 см^{-1}) в область меньших длин волн, что указывает на координацию пиридиньного атома азота. Полоса валентных колебаний связей C–N триазольного кольца заметно расщеплена, что характерно для монодентатной координации триазольного фрагмента. Наличие полосы внеплоскостных колебаний триазольного кольца при 640-648 см^{-1} также согласуется с монодентатным способом координации. Наиболее интенсивные полосы наблюдаются при 1390-1282 см^{-1} и могут быть отнесены к валентным колебаниям некоординированных нитрат-анионов.



Рисунок 3.2 ИК спектр комплекса **1**

По данным РФА комплексы никеля и железа с H_2L^0 изоструктурны, в то время как комплекс кобальта кристаллизуется в другой сингонии. Кристаллы комплексов нестабильны при хранении на воздухе, что приводит к быстрой потере кристалличности. Высокая степень сольватации и разупорядоченности в

кристаллических решетках комплексов **1-3** позволило установить молекулярное строение только для комплексов никеля и кобальта.

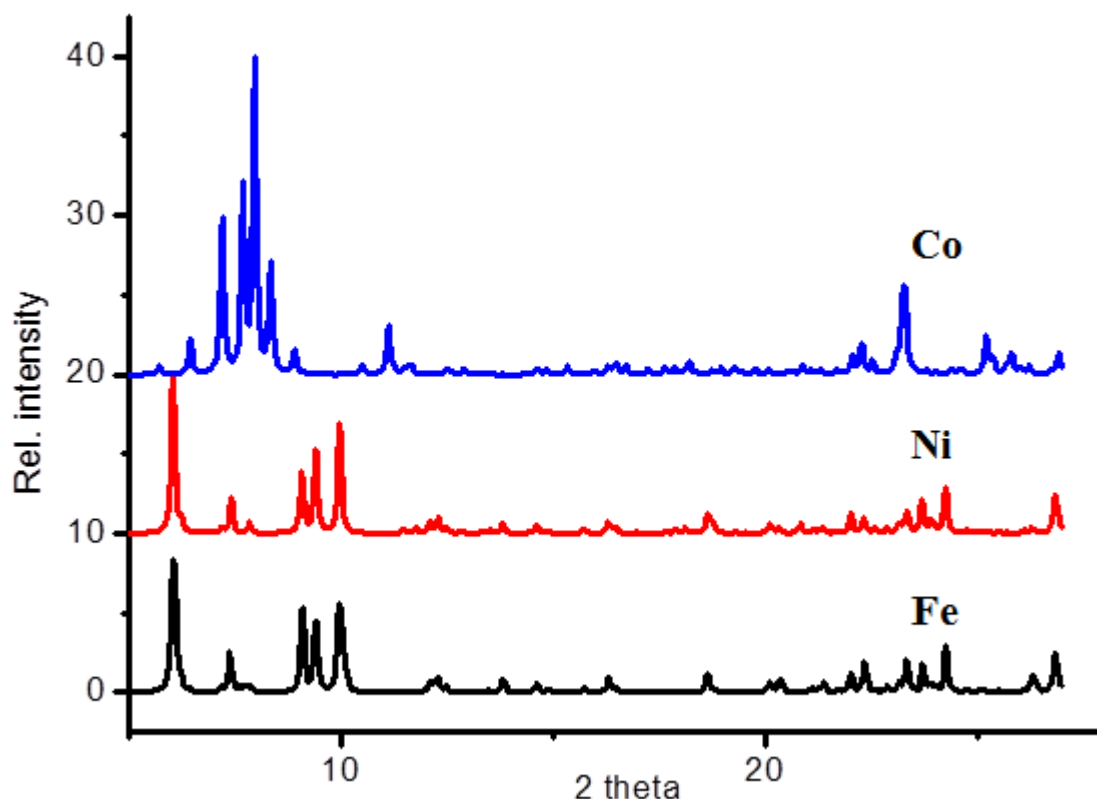


Рисунок 3.3 Сравнение порошковых рентгенограмм для **1-3**

По данным РСА было установлено, что комплексы **1** и **2** кристаллизуются в триклинной сингонии с пространственной группой $P\bar{1}$. Оба комплекса имеют биядерное трисгеликатное строение, в которых катионы металлов расположены на расстоянии М...М 5,244 и 5,106 Å для **1** и **2** соответственно (рисунок 3.4). Основное различие между структурами **1** и **2** обусловлено степенью протонирования лиганда. В случае комплекса Co(II) одно триазольное кольцо из шести депротонировано, обеспечивая заряд комплексного катиона +3. Для кристаллической структуры комплекса Ni(II) было найдено семь нитрат-анионов для двух биядерных комплексов. Такая ситуация связана потерей только половины атомов водорода на один димер или, другими словами, одно из триазольных колец имеет населенность протонов 0,5.

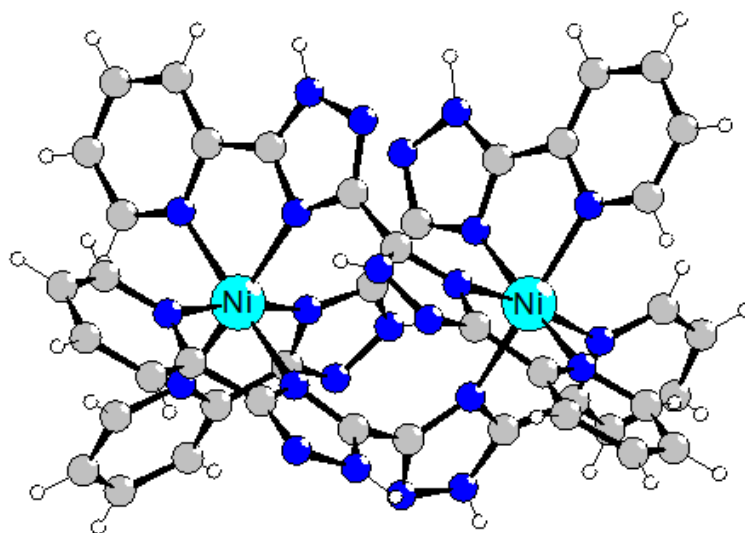


Рисунок 3.4 Структура комплекса $Ni_2(H_{1.5}L^0)(H_2L^0)_2(NO_3)_{3.5} \cdot 4H_2O$

Оба центральных атома находятся в полноазотном окружении с геометрией искаженного октаэдра. Координационная сфера образована тремя хелатирующими пиридилтриазольными фрагментами от трех лигандов, связанных через атом азота пиридинового кольца и аминный атом азота триазольного кольца. В комплексе **1** расстояния Ni-N_{Py} находятся в диапазоне 2,090-2,123 Å, тогда как расстояния Ni-N_{Tz} немного короче - 2,070-2,090 Å. В комплексе **2** расстояния Co-N_{Py} находятся в диапазоне 2,146-2,166 Å, а расстояния Co-N_{Tz} находятся в диапазоне 2,105-2,144 Å. Углы N_{Tz}-C_{Tz}-C_{Tz}-N_{Tz}, задающие геликатное строение, находятся в диапазоне 87-97° для **1** и 79-85° для **2**, что предполагает минимальное искажение лиганда, для реализации топологии тройной спирали, в то время как пиридилтриазольные фрагменты практически плоские. Следует отметить, что все известные способы координации H₂L⁰ в ранее описанных комплексах [93-95], полученных гидротермальным методом характеризуются почти компланарным строением лиганда. Вероятно, гидротермальные условия стабилизируют жесткие планарные формы H₂L⁰ в отличие от синтеза в мягких условиях.

Кристаллическая решетка в обоих комплексах стабилизирована широкой сетью водородных связей между комплексными катионами и молекулами растворителя. Интересной особенностью кристаллического строения комплекса **1**

состоит в том, что атомы водорода «полу-депротонированных» триазольных колец вовлечены в межмолекулярную водородную связь, которая приводит к образованию сильной ассоциации между двумя димерами Ni(II) [67].

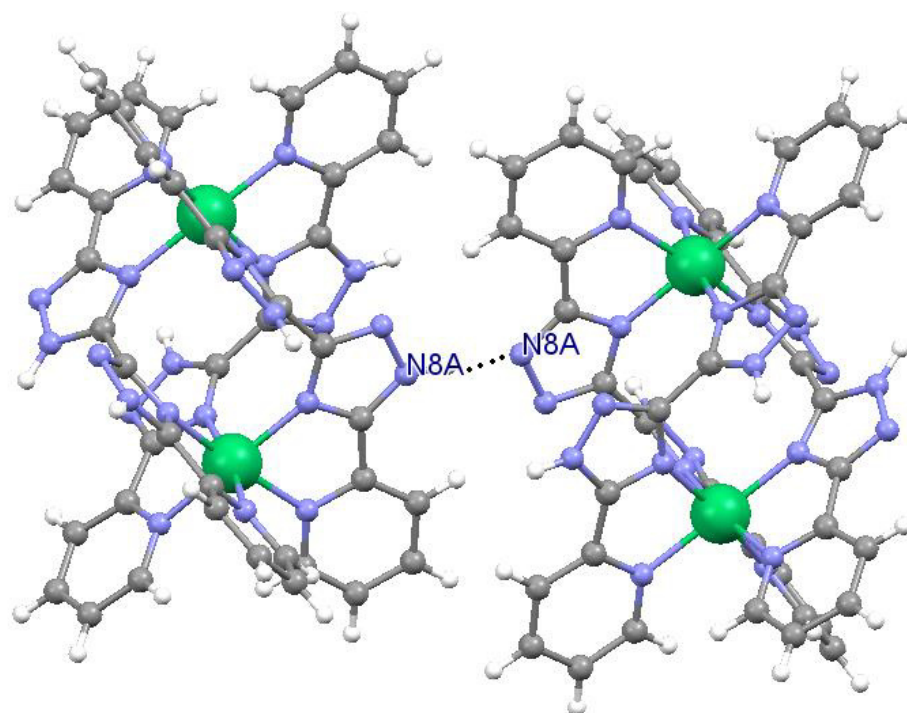


Рисунок 3.5 Димеризация при Н-связывании в кристаллической решетке комплекса

В литературе описано большое количество координационных соединений 3d-металлов с триазольными лигандами [6-8]. Для большинства соединений характерна реализация антиферромагнитных обменных взаимодействий между парамагнитными центрами. Кроме этого для комплексов железа(II) с 1,2,4-триазолами часто реализуются спиновые переходы. При этом магнитные свойства геликатных комплексов данного типа крайне редко встречаются в литературе. Между тем исследуемые комплексы могут рассматриваться как димерные аналоги хорошо известных моноядерных комплексов на основе пиридилтриазола.

Магнитные свойства комплексов никеля, кобальта и железа были исследованы методами статической магнитной восприимчивости.

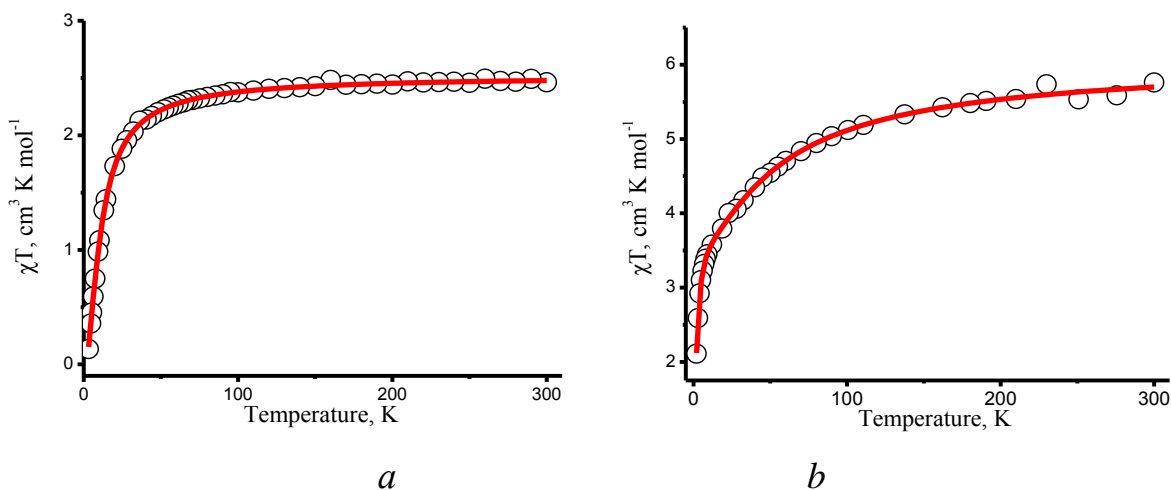


Рисунок 3.6 Графики зависимости χT от T для комплексов 1 (a) и 2 (b)

Температурная зависимость магнитной восприимчивости комплексов никеля и кобальта измерена в интервале 2-300 К и представлена на рисунке в виде графика χT от T . При комнатной температуре значение χT для биядерного комплекса никеля равно $2,46 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$, что близко к значению для двух невзаимодействующих ионов никеля(II) ($g > 2,0$). Значение χT практически не изменяется до температуры 45 К, ниже которой χT быстро уменьшается, достигая значения $0,13 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 2 К. На кривой $\chi - T$ при 9 К наблюдается максимум значения магнитной восприимчивости $0,1064 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$. Такое поведение указывает на реализацию антиферромагнитного взаимодействия между парамагнитными ионами никеля. Учитывая реализацию сильной водородной связи между биядерными комплексами, теоретический анализ магнитной восприимчивости проводился с учетом внутри- и межмолекулярного каналов обмена с использованием следующих уравнений:

$$\chi_{Dim} = \frac{2Ng^2\beta^2}{kT} \frac{e^{2J/kT} + 5e^{6J/kT}}{1 + 3e^{2J/kT} + 5e^{6J/kT}} \quad (3.1)$$

$$\chi_M = \frac{\chi_{Dim}}{1 - 2zJ' \chi_{Dim} / Ng^2\beta^2} \quad (3.2)$$

где J – внутримолекулярный параметр обмена, zJ' – межмолекулярный параметр обмена, N – число Авогадро, g – фактор, β – магнетон Бора. Параметры

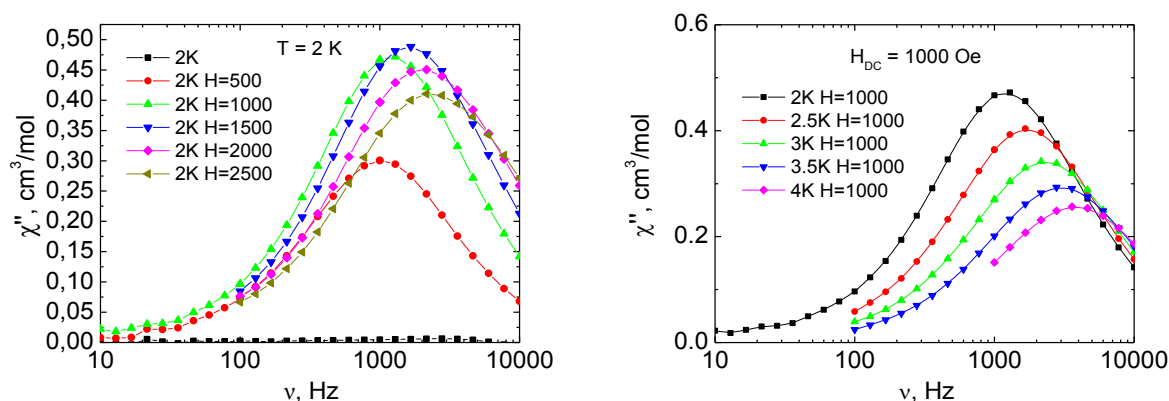
наилучшего приближения составили $J = -3,41 \text{ см}^{-1}$, $zJ = 0,5 \text{ см}^{-1}$, $g = 2,24$. Использование выражений, учитывающих параметр расщепления в нулевом поле, не дали адекватных результатов, что указывает на незначительное влияние параметра D на магнитное поведение комплекса **1**. Низкое значение обменного параметра указывает, что парамагнитные центры взаимодействуют слабо, вследствие неэффективного перекрывания магнитных орбиталей в геликатной структуре.

Экспериментальное значение χT при комнатной температуре для комплекса кобальта составляет значение $5,76 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$, что больше чисто спинового значения для двух высокоспиновых катионов кобальта(II), что указывает на вклад орбитальной составляющей в магнитные свойства комплекса. С уменьшением температуры значение χT плавно уменьшается, достигая значения $2,11 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 5 К . Температурная зависимость $1/\chi$ удовлетворительно аппроксимируется законом Кюри-Вейса с параметрами $\theta = -9,3 \text{ К}$ и $C = 5,78 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$. Отрицательное значение константы Вейса указывает на реализацию антиферромагнитного взаимодействия между катионами кобальта. В октаэдрических комплексах Co(II) эффекты спин-орбитального взаимодействия и геометрических искажений усложняют интерпретацию магнитного поведения. При низких температурах магнитное поведение комплексов кобальта в основном связано с расщеплением в нулевом поле. Хорошо известно, что найти точное аналитическое выражение для описания температурной зависимости магнитной восприимчивости, которая учитывает оба параметра - обменное взаимодействие, а также спин-орбитальную связь в комплексах кобальта нетривиальная задача. Тем не менее, для оценки обоих параметров можно использовать простое уравнение, введенное Рюэффом [96].

$$\chi T = A \exp\left(\frac{-D}{kT}\right) + B \exp\left(\frac{-J}{kT}\right) \quad (3.3)$$

Использование данного выражения дало следующие параметры: $J = -0,88 \text{ см}^{-1}$, $D = -39,8 \text{ см}^{-1}$. Несомненно, данные параметры могут использоваться только как оценочные и указывающие на вклад каждого взаимодействия в магнитное

поведение комплекса. Довольно большое значение параметра D позволяет ожидать реализацию молекулярного магнетизма для комплекса **2**. Действительно для мнимой части магнитной восприимчивости при гелиевых температурах наблюдается характерная для ММ полевая зависимость.



*Рисунок 3.7. Полевая зависимость мнимой части магнитной восприимчивости для комплекса **2** при $T = 2$ К*

Аппроксимацией частотных зависимостей мнимой части динамической магнитной восприимчивости по обобщенной модели Дебая были определены высота энергетического барьера и время релаксации, которые соответственно составили 6 К и $1 \cdot 10^{-5}$ с соответственно. Полученные значения не являются высокими для комплексов кобальта, что очевидно связано с недостаточно высокой анизотропией ближайшего окружения центрального атома. Очевидно варьирование заместителей в пиридилных кольцах лиганда будет являться эффективным приемом по улучшению параметров молекулярного магнетизма.

Магнитные свойства комплекса железа дополнительно усложняются процессами дегидратации. Высушенный на воздухе образец содержит 4 молекулы воды на одну формульную единицу комплекса **3**. При комнатной температуре значение χT составляет $7,03 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ при уменьшении температуры в интервале 250-150 К наблюдается плавное снижение значения χT от 7,03 до 6,3 $\text{см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$. В интервале температур 150-60 К значение χT практически не изменяется и только ниже 60 К оно начинает резко уменьшаться, достигая величины 4,5 $\text{см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 2 К. Аномальное поведение комплекса **3** в

интервале температур 250-150 К характерно для комплексов со спиновыми переходами. Следует отметить, что ранее описанный комплекс $[\text{Fe}(\text{Hpt})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Hpt - 3-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол), который можно рассматривать как мооядерный аналог комплекса **3** также демонстрирует спиновой переход с $T_{1/2}$ 135 К, однако как показали наши измерения переход к димеру уменьшает степень спинового перехода, возможно вследствие обменного взаимодействия. Для дополнительного подтверждения реализации спинового перехода были записаны спектры диффузного отражения в интервале температур 150-300 К. Было установлено, что при 150 К, помимо полосы с максимумом 885 нм, характерной для высокоспинового иона железа(II) наблюдается новая полоса с максимумом при 563 нм, характерная для низкоспинового катиона Fe(II). Примерная оценка показывает, что примерно 10% ионов Fe(II) участвуют в спиновом переходе. Интересно отметить, что исследование температурной зависимости магнитной восприимчивости в режиме нагрева не приводит к реализации спинового перехода. Данный факт был нами связан с изменением сольватного состава комплекса. Известно, что в ряде случаев сольватный состав является ключевым параметром для реализации спинового перехода [97]. Для подтверждения влияния кристаллизационных молекул воды на магнитное поведение были исследованы магнитные свойства образца, полученного выдерживанием в вакууме при температуре 50 °С. Элементный анализ показал, что после высушивания комплекс теряет две молекулы кристаллизационной воды. В отличие от тетрагидрата дегидратированный образец практически не меняет значение χ_T в интервале 6-300 К, а при температурах ниже 60 К происходит быстрое уменьшение χ_T до $2,91 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 3 К. Характер температурной зависимости магнитной восприимчивости дегидратированного образца практически полностью совпадает с поведением тетрагидрата в режиме нагрева, что указывает на потерю молекул воды при изменении параметров кристаллической решетки при изменении температуры (рисунок 3.8).

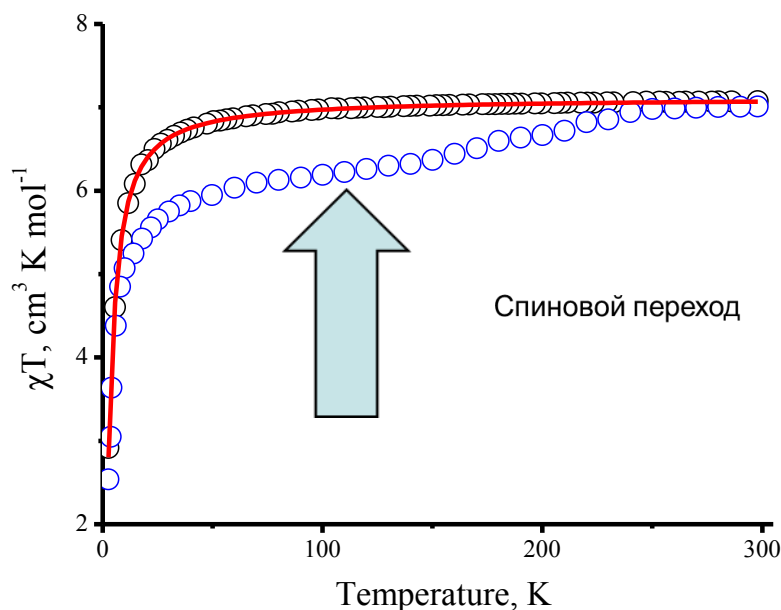


Рисунок 3.8 Температурная зависимость магнитной восприимчивости комплекса до и после высушивания комплекса **3**

Магнитное поведение дегидратированного образца хорошо аппроксимируется в модели изотропного обмена с использованием следующего уравнения.

$$\chi T = \frac{Ng^2\beta^2}{k} \frac{e^{2J/kT} + 5e^{6J/kT} + 14e^{12J/kT} + 30e^{20J/kT}}{1 + 3e^{2J/kT} + 5e^{6J/kT} + 7e^{12J/kT} + 9e^{20J/kT}} \quad (3.4)$$

Наилучшие результаты были получены для следующих параметров $J = -0,35$ см⁻¹, $g = 2,17$. Значение обменного параметра указывает на реализацию слабого обмена между парамагнитными центрами.

Таким образом, биядерный комплекс **3** демонстрирует зависящие от растворителя магнитные свойства по сравнению с ранее описанными одноядерными аналогами, которые демонстрируют плавный и неполный ST, что указывает на роль димеризации на магнитные свойства. Однако для окончательного ответа на вопрос о роли димеризации, а также процесса сольватации / десольватации на магнитных свойствах необходимо увеличение числа объектов такого типа.

3.2 Особенности координационных соединений на основе бис-5-(пиридин-2-ил)-(1,2,4-триазол-3-ил)метана

Введение метиленового спейсера в молекулу лиганда при переходе к бис-5-(пиридин-2-ил)-(1,2,4-триазол-3-ил)метану H_2L^1 расширяет координационные возможности лиганда, в первую очередь за счет повышения конформационной подвижности. sp^3 -Гибридизация атома углерода метиленовой группы позволяет реализоваться нескольким конформационным формам, что приводит к кристаллизации комплексов с необычной архитектурой. Следует отметить, что разнообразие координационных форм связано с различными способами координации H_2L^1 , представленными ниже.

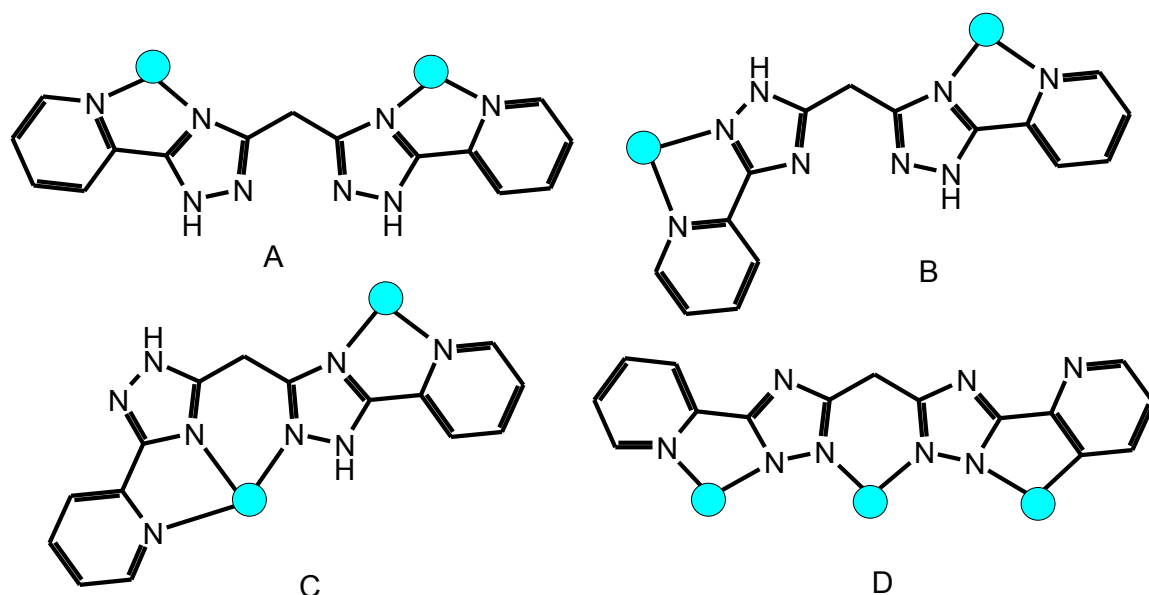


Рисунок 3.9 Новые способы координации H_2L^1 , найденные в данной работе

В отличие от комплексов на основе H_2L^0 состав и строение комплексов на основе к бис-5-(пиридин-2-ил)-(1,2,4-триазол-3-ил)метана чувствительны к соотношению реагентов, природе металла и противоионов. Ранее были описаны комплексы меди(II), полученные взаимодействием эквимольных количеств перхлората меди(II) с H_2L^1 в нейтральной и щелочной средах. При этом не были исследованы комплексы с другими противоионами и при различном соотношении реагентов. С целью исследования таких факторов было исследовано взаимодействие $Cu(ClO_4)_2$ с H_2L^1 в соотношении 2:3. В отличие от работ М.Варда

в данном случае принцип «maximum site occupancy» (MSO), который предполагает, что наибольшая стабильность координационного соединения возникает, тогда, когда лиганд использует все донорные возможности, а ионы 3d-металлов достигают максимального координационного числа с реализацией наиболее устойчивой октаэдрической геометрии не реализуется. В данном случае избыток лиганда выступает в качестве акцептора протонов и продуктом реакции является четырехядерный комплекс **4** - $[\text{Cu}_4(\text{HL}^1)_4](\text{ClO}_4)_4$. Состав комплекса установлен по данным элементного анализа и указывает на соотношение металл-лиганд 1:1. В ИК-спектре комплекса наблюдаются полосы валентных колебаний C=N пиридилного кольца при 1611 см^{-1} , смещенные в длинноволновую область по сравнению со свободным лигандом на 15 см^{-1} . Примечательно, что полосы, относящиеся к колебаниям связи C=N триазольного кольца, значительно расщеплены, что указывает на различный способ координации триазольных колец. В области 1087 см^{-1} наблюдается интенсивная полоса внешнесферных перхлорат-анионов.

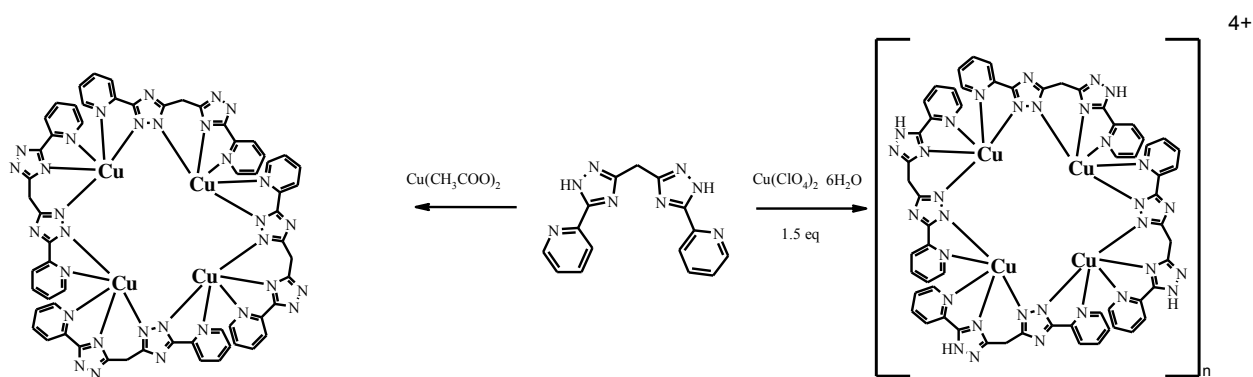


Рисунок 3.10 Схема синтеза комплексов **4** и **5**

По данным РСА комплекс $[\text{Cu}_4(\text{HL}^1)_4](\text{ClO}_4)_4$ кристаллизуется в триклинной сингонии с пространственной группой $P\bar{1}$. Комплекс имеет тетраядерное строение, в котором каждый из катионов меди(II) попарно связываются четырьмя мостиковыми молекулами лиганда по типу «голова к хвосту», образуя металлоостов Cu_4N_8 в конформации ванна.

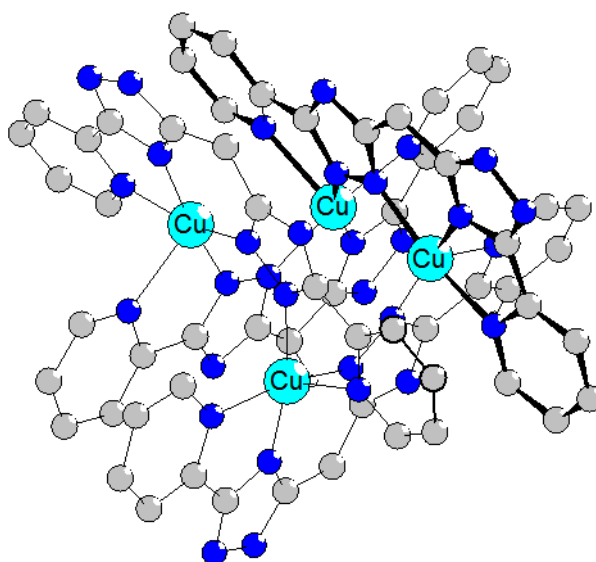


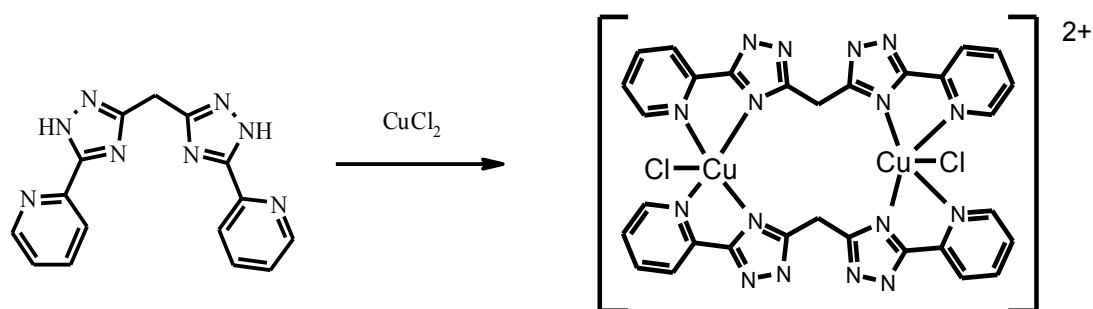
Рисунок 3.11 Молекулярная структура $[Cu_4(HL^1)_4](ClO_4)_4$

Катионы меди(II) пентакоординированы и находятся в полноазотном окружении. Координационная сфера центральных атомов образована тремя атомами азота от одной молекулы лиганда и двумя от другой. Геометрия координационного полиэдра для катионов меди близка к тетрагональной пирамиде с параметром Аддисона $\tau = 0,01-0,07$. Расстояние медь...медь варьируется в пределах 3,974-4,061 Å, что характерно для триазольных комплексов с N1,N2-мостиковым способом координации. Каждая из молекул лиганда однократно депротонирована, что определяет общий заряд комплексного катиона +4, который компенсируется четырьмя перхлорат-анионами.

Замена перхлората меди(II) на ацетат в реакции с H_2L^1 приводит к кристаллизации тетраядерного комплекса $[Cu_4(L^1)_4]$ (**5**) с полностью депротонированной формой лиганда. Комплекс кристаллизуется в тетрагональной сингонии с пространственной группой $I\bar{4}$. Примечательным является факт, что строение металлокластера в комплексе **5** практически совпадает со строением комплекса **4**. Как и в предыдущем случае, все атомы меди пентакоординированы. Каждый атом меди(II) имеет слегка искаженную квадратно-пирамидальную геометрию с атомом азота из пиридинового кольца в аксиальном положении ($\tau = 0,13$). Расстояние Cu...Cu составляет 4,031–4,471 Å, что несколько длиннее, чем в случае комплексов с участием протонированной формы. Депротонирование

лиганда приводит к делокализации электронной плотности и реализации практически плоской геометрии (отклонение от среднеквадратичной плоскости не превышает 0,13 Å). Таким образом, в результате проведенных исследований удалось получить серию тетраядерных комплексов общей формулы $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{-xL}^1)_4](\text{ClO}_4)_{8-4x}$ (где $x = 0, 1, 2$), отличающихся зарядом тетраядерного кластера.

Использование хлорида меди(II) в реакции с H_2L^1 приводит к кристаллизации комплекса состава $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$.



Это подтверждается данными ИК-спектроскопии (рисунок 3.12).

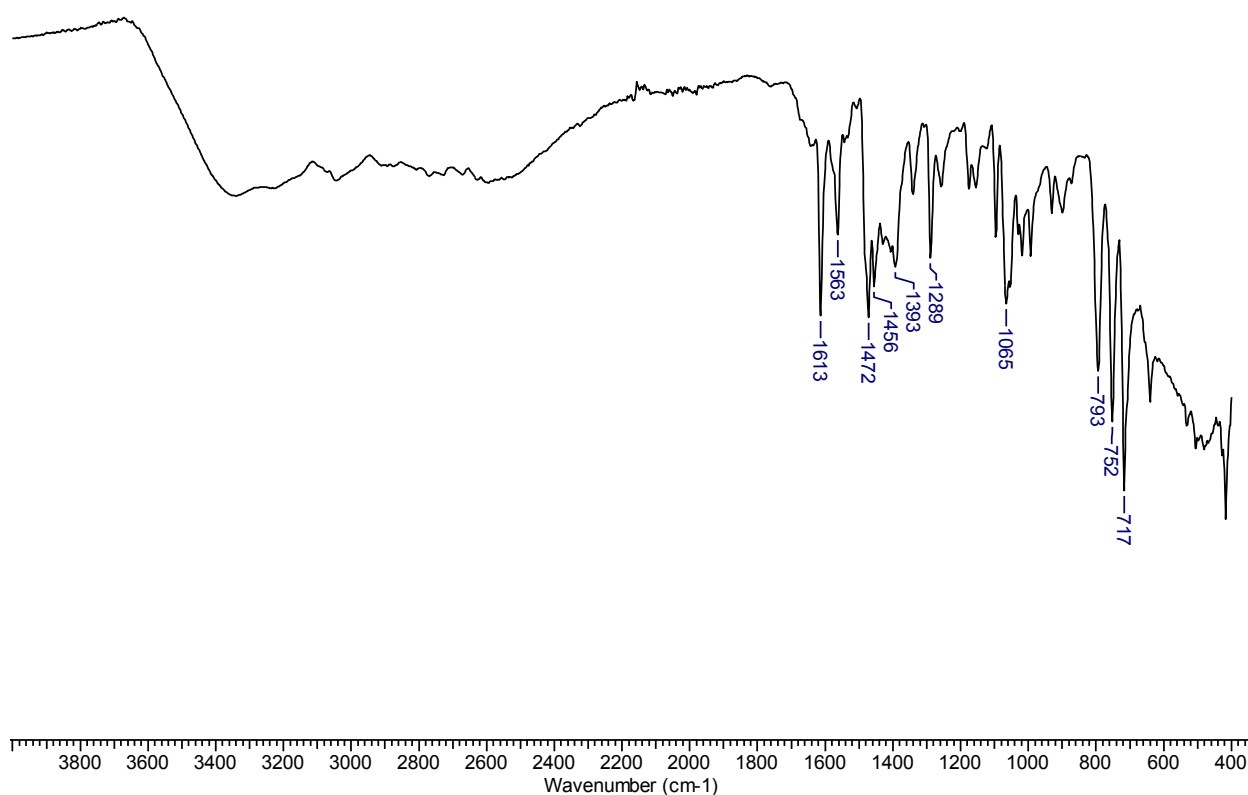


Рисунок 3.12 ИК-спектр $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$

Биядерное строение комплекса в растворах подтверждается данными ESI-MS – спектроскопии. В ИК-спектре комплекса **6** полоса валентных колебания связи C-N триазольного кольца расщеплена на две компоненты при 1563 и 1472 см⁻¹, что указывает на монодентатную координацию через аминный атом азота триазольного фрагмента.

По данным PCA комплекс **6** кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой C2/c. Комплекс имеет биядерное бисгеликатное катионное строение с двумя хлорид-анионами во внешней сфере. Строение комплекса представлено на рисунке 3.13.

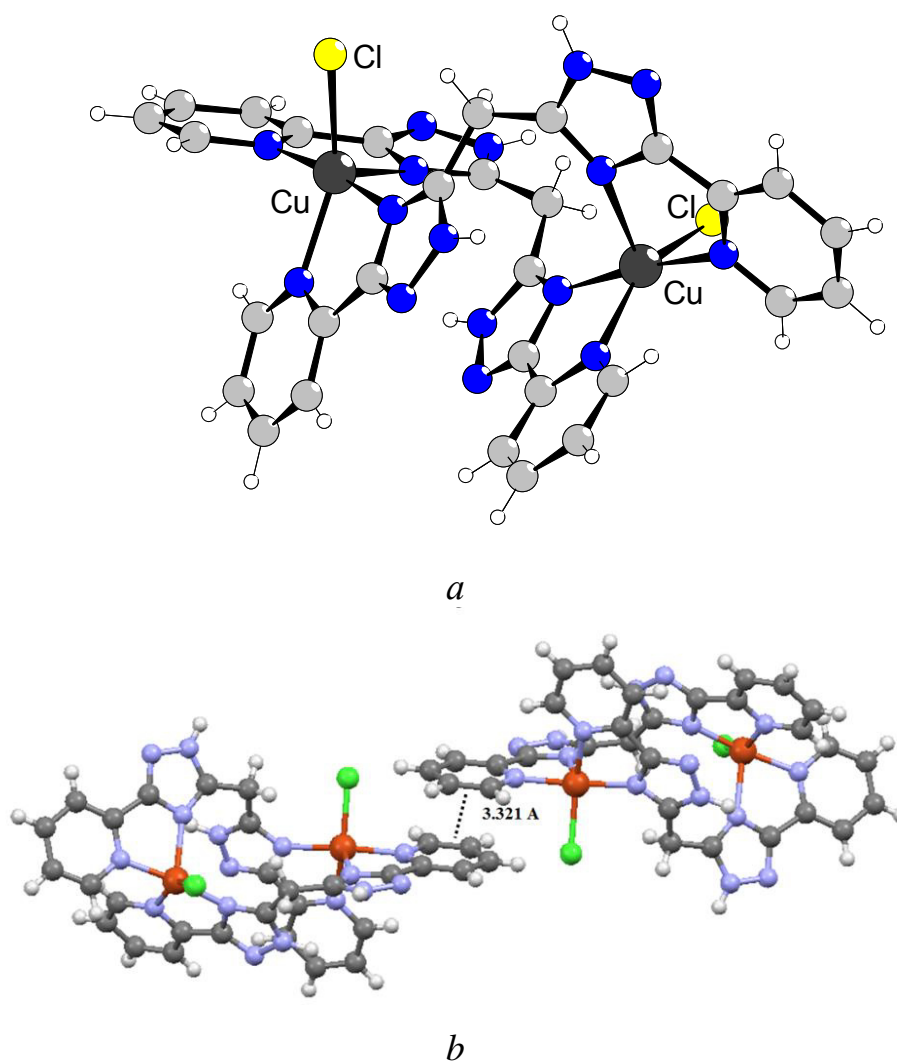


Рисунок 3.13 Молекулярная структура (a) и фрагмент кристаллической решетки комплекса **6** (b). Противоионы и молекулы растворителя опущены для ясности. Выбранные длины связей (Å): Cu1-N1 1,970 (3), Cu1-N8 1,998 (3), Cu1-N4 2,091 (3), Cu1-N5 2,187 (3), Cu1-Cl1 2,2709

Оба лиганда координированы в молекулярной форме и геликатно скручены вокруг катионов меди. Расстояние $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ составляет $6,083(2) \text{ \AA}$ и является следствием конформационной подвижности метиленового спейсера, играющего в данном случае роль мостика. Координационная сфера центрального атома построена четырьмя атомами азота от двух молекул лиганда и одним хлорид-анионом. Геометрия координационного полиэдра может быть описана как искаженная квадратная пирамида с параметром Аддисона $\tau = 0,36$. Искажения вызваны вариациями длин связи Cu-N , которые лежат в пределах $1,970 - 2,187 \text{ \AA}$. Оба хелатирующих пиридилтриазольных фрагмента одного лиганда повернуты на угол $69,88(4)^\circ$. Угол $\text{C}(5)\text{--C}(1)\text{--C}(6)$, характеризующий подвижность метиленового спейсера составляет $112,64(3)^\circ$ это указывает на то, что минимальное отталкивание пиридилтриазольных фрагментов требует реализации геликатной топологии комплекса. Конформация лиганда дополнительно стабилизирована стэкинг-взаимодействием между пиридилными кольцами соседних комплексных катионов, расположенных на расстоянии $3,321 \text{ \AA}$. Кроме этого кристаллическая решетка характеризуется разветвлённой сетью водородных связей.

Переход к солям никеля позволил выделить полиядерные комплексы иного типа. Взаимодействием хлорида и нитрата никеля с H_2L^1 были получены биядерные комплексы $[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (7) и $\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (8). Кроме этого реакцией нитрата никеля с бис-5-(пиридин-2-ил)-(1,2,4-триазол-3-ил)метаном в присутствии азидата натрия был получен биядерный комплекс $[\text{Ni}_2(\text{HL}^1)_2(\text{N}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ (9).

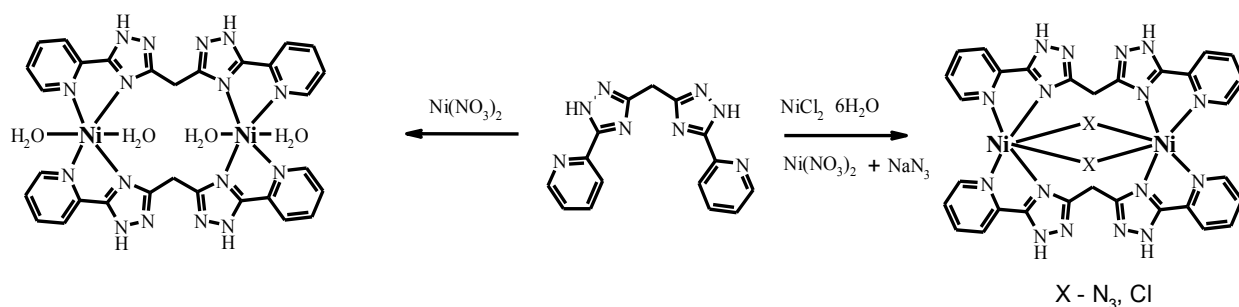


Рисунок 3.14 Схема синтеза комплексов 7, 8 и 9

По данным элементного анализа соотношение металл-лиганд 1 : 1, однако в масс-спектрах данных комплексов наиболее интенсивные сигналы молекулярных ионов отвечает биядерным частицам. В электронных спектрах комплексов **7-9** наблюдаются полосы типичные для катионов никеля в октаэдрическом окружении, отвечающие переходам ${}^3T_{2g}-{}^3A_{2g}$ (875 - 868 нм) и ${}^3T_{2g}(F)-{}^3A_{2g}$ (602 - 565 нм) соответственно. Положение полос согласуется с промежуточным полем лигандов характерным для N_4O_2 , N_6 и N_4Cl_2 окружения лигандов.

По данным РСА хлоридный комплекс никеля – **7** имеет строение отличное от медного аналога. Комплекс кристаллизуется в триклинной сингонии с пространственной группой $P\bar{1}$. Катионы никеля(II) связаны двумя мостиковыми хлорид-анионами и двумя бистриазольными лигандами в молекулярной (негеликатной) форме. Изменение роли хлорид-анионов приводит к уменьшению расстоянию между катионами никеля до 3,315 Å. Фрагмент $Ni_2(\mu-Cl)_2$ имеет плоское строение с углом Ni-Cl-Ni 87,07°. Каждый из ионов никеля находится в октаэдрическом окружении. Длины связи Ni-N находятся в диапазоне 2,062–2,120 Å, причем связи Ni- N_{tz} заметно короче связей Ni- N_{py} . Каждый из пиридилтриазольных фрагментов имеет практически плоское строение и оба H_2L^1 имеют угловое строение с углом при метиленовом спейсере 108,44°.

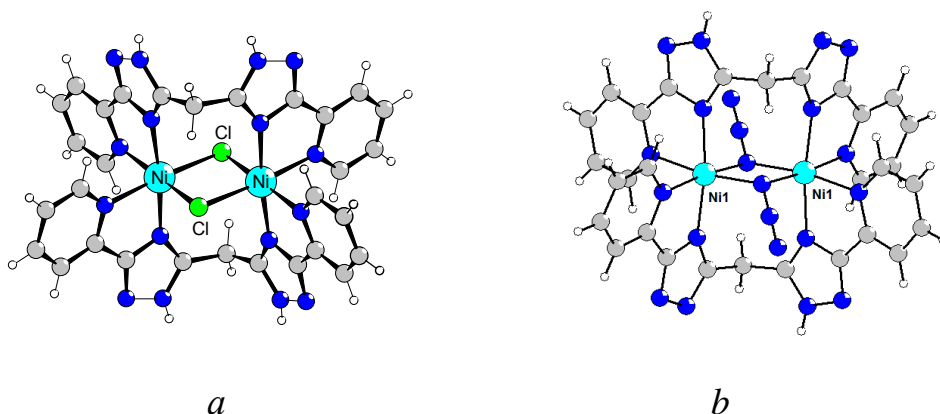


Рисунок 3.15 Строение комплексов (a) $[Ni_2(H_2L^1)_2Cl_2]Cl_2 \cdot 4H_2O \cdot 2C_4H_8O_2$
 (b) $[Ni_2(HL^1)_2(N_3)_2] \cdot 2H_2O \cdot 4CH_3OH$

Ключевые отличия связаны с увеличением валентного угла Ni-N-Ni во фрагменте $Ni_2(\mu-N_3)_2$ до 95,6°. Расстояние между центральными атомами

уменьшается до 3,127 Å. Спейсерированный триазол однократно депротонирован, что в целом определяет молекулярное строение комплекса **9**.

В реакции эквимольных количеств H_2L^1 и нитрата никеля был выделен биядерный комплекс **8** бисгеликатного строения с внутримолекулярным расстоянием Ni...Ni – 6,481 Å.

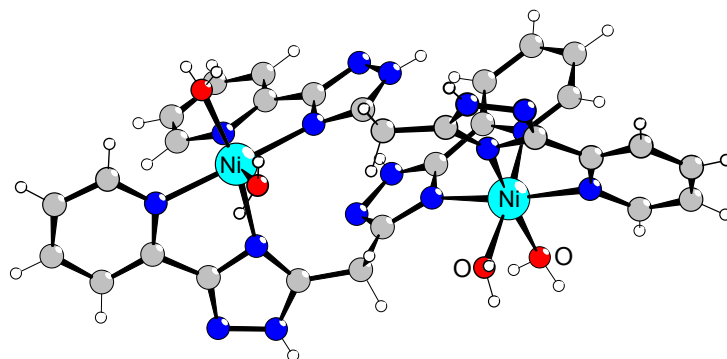


Рисунок 3.16 Строение комплекса $Ni_2(H_2L^1)_2(H_2O)_4(NO_3)_4 \cdot 6H_2O$

Катионы никеля находятся в кислородно-азотном окружении, образованном четырьмя атомами азота от двух молекул лиганда и двух координированных молекул воды, занимающих цис-положение в координационном полиэдре. Расстояние Ni–N лежат в диапазоне 2,074-2,133 Å. Пиридинильные и триазольные кольца слегка повернуты друг относительно друга на углы 3,4 – 6,0°. Триазольные кольца одной молекулы лиганда расположены под углом 82,88° и 65,46° соответственно. Угол C(5)–C(1)–C(6), отражающий конформационную подвижность монOMETИЛЕНОВОГО СПЕЙСЕРА составляет 115,24°, что определяет реализацию геликатного строения комплекса. Полости решетки занимают молекулы воды и нитрат-анионы. Кристаллическая решетка комплекса стабилизирована широкой сетью водородных связей и стэкинг-взаимодействий между пиридинильными кольцами соседних комплексных катионов.

Цис-конфигурация координационного полиэдра в комплексе **8** позволяет осуществить замещение молекул воды, используя избыток H_2L^1 и реализовать MOS-принцип при формировании комплекса.

Взаимодействие нитрата никеля с биспиридилтриазилилметаном в соотношении 2:3 в различных растворителях (этанол, ацетонитрил, ДМФА,

диоксан) приводит к образованию растворов малинового цвета. Смещение полосы ${}^3T_{2g}(F)-{}^3A_{2g}$ в коротковолновую область до 555 нм указывает на образование хромофора NiN_6 и является косвенным подтверждением вытеснения молекул воды. По данным масс-спектропии в растворе отсутствуют пики молекулярных ионов, отвечающих частицам состава $Ni_2(H_2L^1)_3^{4+}$. Между тем в растворе наблюдаются сигналы восьмиядерных катионов $\{[Ni_8(H_2L^1)_{12}](NO_3)_{16-n}\}^{n+}$ ($n = 3-6$) с корректными изотопными расстояниями, соответствующими заряду в каждом случае. Попытки выделить в кристаллическом виде соответствующий комплекс во всех случаях были безуспешными за исключением использования системы ТГФ-вода (1:1). В последнем случае удалось выделить большие кристаллы комплекса **10** $[Ni_8(H_2L^1)_{12}](NO_3)_{16} \cdot 21H_2O$, подходящие для исследования методом РСА. Комплекс **10** кристаллизуется в кубической сингонии с пространственной группой $P4_132$.

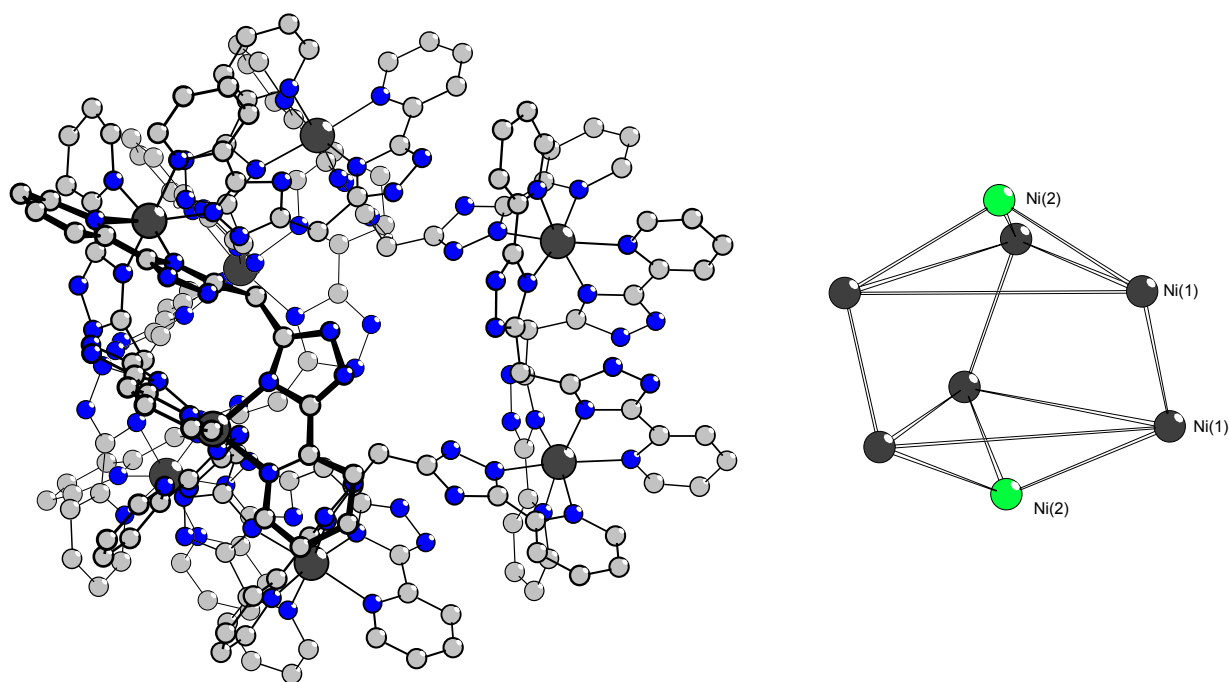


Рисунок 3.17 (а) Структура восьмиядерного комплекса **10**;
 (б) Каркас комплекса **10**, в виде двушапочной тригональной призмы

По данным РСА комплексный катион имеет восьмиядерное строение. Октаядерный кластер имеет геометрию двушапочной тригональной призмы (два катиона никеля приподняты над треугольными гранями призмы), в которой один

или два лиганда ориентированы вдоль ребер. В целом проекция комплексного катиона вдоль аксиальных ионов Ni2 имеет вид трехлепестного пропеллера с биядерными фрагментами в виде отдельных лопастей.

Расстояние между неэквивалентными катионами Ni1 и Ni2 составляет 7,725 Å, для пары Ni1...Ni1 (в пределах одного основания призмы) – 12,256 Å и для пары Ni1...Ni1 (в различных основаниях) – 6,491 Å. Наиболее удалены аксиальные катионы Ni2, которые находятся на расстоянии 12,273 Å. Все молекулы H₂L¹ связывающие базальные катионы Ni1 координированы способом А (рисунок 3.9), в то время как лиганды, связывающие Ni1 и Ni2 - способом В. Все катионы Ni(II) имеют *fac*-псевдооктаэдрическое окружение образованное атомами азота трех пиридилтриазольных фрагментов, координированных таким образом, что три оси координационного полиэдра образованы одним атомом азота от пиридилного кольца и одним атомом азота триазольного кольца. Связи Ni2-N_{py} и Ni2-N_{tz} имеют длину 2,138 и 2,048 Å соответственно. Окружение вокруг Ni1 менее симметрично и длины связей Ni-N варьируются в пределах 2,084-2,141 Å [98].

Важно отметить, что в кристаллической решетке **10**, в отличие от работ М. Варда, восьмиядерное строение кластера не стабилизировано стэкинг-взаимодействием. Центральная полость комплексного катиона имеет неправильную форму с минимальным расстоянием между симметрично-эквивалентными парами атомов углерода по обе стороны от центральной полости 7,83 Å. Кроме того, центральная полость кластера не заполнена анионами и молекулами растворителя.

Реакция H₂L¹ с нитратом кобальта инвариантна от соотношения компонентов и во всех случаях приводит к образованию четырехядерных комплексов [Co₄(HL₂¹)₂(H₂L₂¹)₂(H₂O)₄](NO₃)₄ - **11** и [Co₄(HL¹)₂(H₂L¹)₂(H₂O)₄](ClO₄)₈·8H₂O - **12** структура которых отлична от медных аналогов.

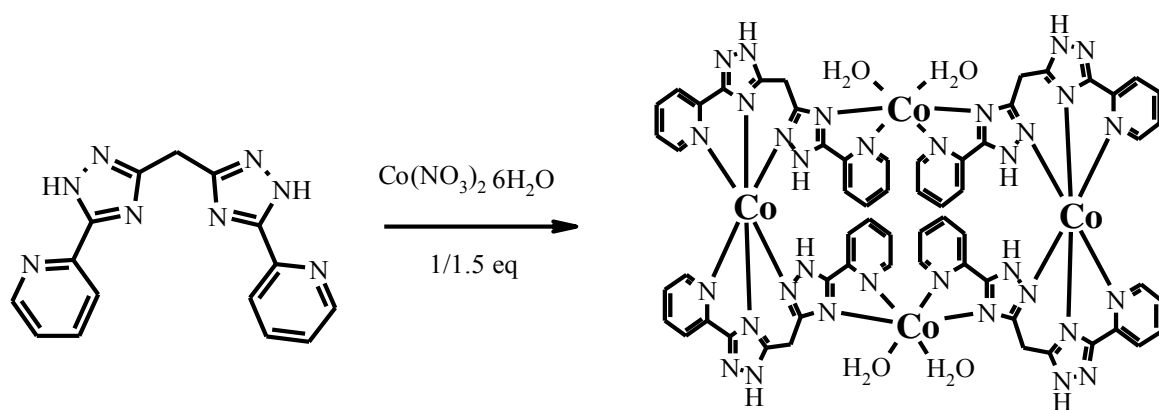


Рисунок 3.18 Схема синтеза комплекса 12

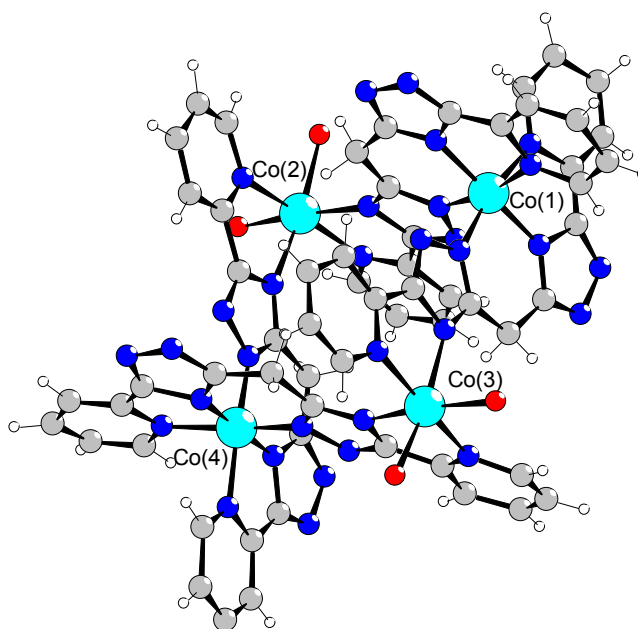


Рисунок 3.19 Молекулярная структура комплекса 11 с выделенными хромофорами ядра Co4

Комплекс **11** кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой $C_{2/c}$. Тетраядерный металлоостов имеет геометрию искаженного квадрата со средним межатомным расстоянием металл-металл 6,2 Å (рисунок 3.19). В структуре комплекса содержатся 2 пары неэквивалентных ионов кобальта. Координационная сфера катионов Co(1) и Co(3), расположенных на расстоянии 8,333 Å, образована атомами азота двух хелатирующих фрагментов двух молекул H_2L^1 , атомами кислорода молекул воды и имеет геометрию искаженного октаэдра. Атомы азота пиридинных колец занимают транс-положение, в то время как

атомы азота триазольных колец – занимают цис-положение. Средняя длина связей Co-O (2,113 Å) несколько меньше аналогичного значения для Co-N (2,147 Å). По данным магнетохимических исследований ионы Co(2) и Co(4) находятся в степени окисления +3 и расположены на расстоянии 8,606 Å. Координационная сфера данных катионов образована шестью атомами азота, по три от двух хелатирующих фрагментов разных молекул триазола. Длины связей Co-N (1,957-1,987 Å) заметно короче аналогичных связей при атомах Co1 и Co3, что согласуется со степенью окисления +3 для данных атомов. Две из четырёх молекул бис((пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол-3-ил)метана координированы в однократно депротонированной форме. Молекулы лиганда имеют практически плоское строение, наибольшее отклонение от среднеквадратичной плоскости не превышает 0,357 Å. Все четыре молекулы координированы способом C (рисунок 3.9). Принципиальное отличие в способе координации триазола H₂L¹ в комплексах меди(II) и кобальта(II) заключается в различной мостиковой функции триазольного кольца. В случае комплекса кобальта реализуется редкий случай μ_2 -N1N4 координации, приводящий к увеличению расстояния между ионами металла.

Комплекс **12** кристаллизуется в моноклинной симметрии с пространственными группами C₂/c с двумя полными и кристаллографически независимыми квадратными ячейками в асимметричной единице. Несмотря на низкое качество данных, структура сложного катиона достаточно четкая, состоящая из четырехъядерной сетки, по существу идентичной **11** (рисунок 3.20). Длины связей и Co...Co очень похожи на те, которые приведены для **11** выше.

Таким образом исследование строения координационных соединений 3d-металлов показало, что при одинаковых условиях могут реализоваться несколько способов координации. Кроме этого конформационная подвижность лиганда играет решающую роль, определяя как размерность, так и топологию молекулярной структуры. Структурное разнообразие, наблюдаемое для лиганда H₂L¹, напрямую связано с различными конформациями, которая при одинаковом

способе координации приводит к разному строению комплексов. Представленная на рисунке 3.21 картина различных конформаций демонстрирует это.

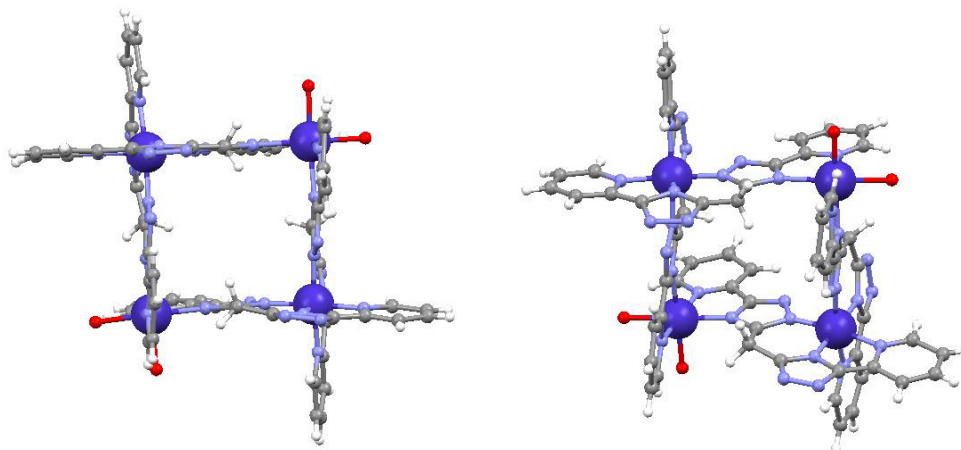


Рисунок 3.20 Вид на строение комплекса **12** в разной проекции. Выбранные длины связей (Å): Co1-N10 1,858 (17), Co1-N5 1,889 (14), Co1-N13 1,890 (15), Co1-N2 1,908 (16), Co1-N1 1,966 (15), Co1-N9 1,949 (12), Co2-N7i 2,116 (17), Co2-N8i 2,121 (16), Co2-O2W 2,171 (15), Co2-O2Wi 2,171 (15), Co3-N15 2,121 (16), Co3-N15i 2,122 (16), Co3-O1Wi 2,123 (15), Co3-O1W 2,123 (15), Co3-N16i 2,118 (15), Co3-N16 2,118 (15), Co4-N26 1,862 (15), Co4-N22 1,865 (16), Co4-N18 1,893 (15), Co4-N17 1,894 (15), Co4-N33 1,942 (14), Co4-N23 2,016 (16), Co5-N28 1,778 (13), Co5-N34 1,883 (16), Co5-N21 1,922 (19), Co5-N20 1,899 (15), Co5-N25 1,963 (17), Co5-N32 2,000 (15), Co6-N38 2,067 (16), Co6-O3W 2,091 (15), Co6-N29 2,096 (16), Co6-O5W 2,131 (16), Co6-N19 2,162 (16), Co6-N41 2,12 (2), Co7-O6W 2,107 (17), Co7-N30 2,105 (16), Co7-N42 2,134 (19), Co7-O4W 2,135 (17), Co7-N37 2,11 (2), Co7-N24 2,188 (18)

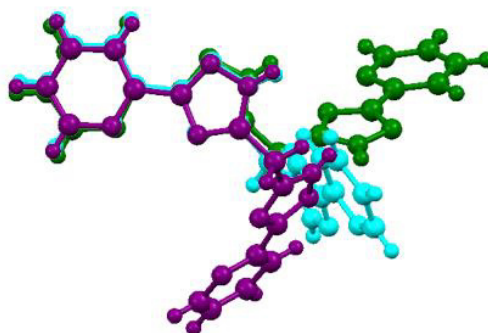


Рисунок 3.21 Различные конформации лиганда H_2L^1 , координированного способом *A* (рисунок 3.9)

В зависимости от природы металла H_2L^1 принимает различные конформации в результате изгиба, растяжения или скручивания пиридилтриазольных фрагментов, в то время как для тетрадерных комплексов это различие еще более выражено и может быть связано с различными способами координации триазольного кольца.

Наличие нескольких парамагнитных центров в координационных соединениях **4-11** делает их привлекательными объектами для исследования эффектов коллективного магнетизма. Для указанных соединений была исследована температурная зависимость магнитной восприимчивости в интервале температур 2-300 К. Температурная зависимость χ -T для четырехъядерных комплексов меди(II) представлена на рисунке 3.22

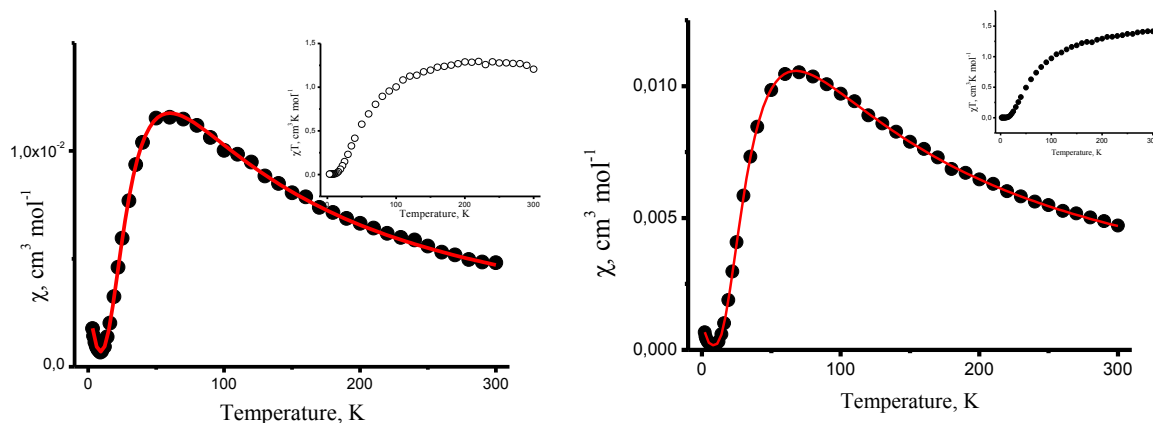


Рисунок 3.22 Температурная зависимость χ и χT (вставка) для соединений **4** и **5** (сплошные линии представляют теоретическую подгонку)

Магнитные свойства четырехъядерных комплексов **4** и **5** аналогичны, эффективный магнитный момент уменьшается при понижении температуры практически до нуля, проходя через максимум на кривой χ -T при $T \sim 70$ К. Полученные данные свидетельствуют о наличии довольно сильного антиферромагнитного обмена с наиболее вероятным каналом суперобмена через мостиковые μ -N1, N2-триазолильные кольца. При интерпретации магнитной восприимчивости тетрамера использовали спиновой гамильтониан (СГ):

$$\hat{H} = \mu_B g M_S B - J (S_1 S_2 + S_2 S_3 + S_3 S_4 + S_1 S_4) \quad (3.5)$$

Четыре взаимодействующих спина $S = \frac{1}{2}$ атомов меди могут образовать одно состояние с полным спином 2, три состояния с полным спином 1 и два состояния с полным спином 0. Собственные энергии спиновых состояний: $E(2) = -2J$, $E_1(1) = 2J$, $E_2(1) = E_3(1) = 0$, $E_1(0) = 4J$, $E_2(0) = 0$. Магнитную восприимчивость тетрамера рассчитывали согласно уравнению [99]:

$$\chi_M = \frac{N_A g^2 \beta^2}{kT} \frac{2 \exp \frac{E_1(1)}{kT} + 2 \exp \frac{E_2(1)}{kT} + 2 \exp \frac{E_3(1)}{kT} + 10 \exp \frac{E(2)}{kT}}{\exp \frac{E_1(0)}{kT} + \exp \frac{E_2(0)}{kT} + 3 \exp \frac{E_1(1)}{kT} + 3 \exp \frac{E_2(1)}{kT} + 3 \exp \frac{E_3(1)}{kT} + 5 \exp \frac{E(2)}{kT}} \quad (3.6)$$

Наилучшее согласие с экспериментом достигается, для комплекса **4** при $2J = -53,7 \text{ см}^{-1}$ и $g = 2,08$ и для комплекса **5** при $2J = -58,7 \text{ см}^{-1}$ и $g = 2,09$. Наличие участка гиперболы в области температур 2-4 К указывает на наличие мономерной примеси в количестве соответственно 0,35 и 0,33%. Интересно сравнить магнитные свойства комплексов **4** и **5**, а также ранее описанного комплекса $\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{L}^1)(\text{ClO}_4)_8$. Несмотря на общее сходство, у этих комплексов обменные параметры различны: $-53,7$, $-58,7$ и 70 см^{-1} соответственно. Все комплексы имеют близкие параметры четырехъядерных кластеров, и основное различие между ними заключается в степени протонирования лиганда, что вызывает искажение мостикового фрагмента Cu-N-N-Cu. Из литературных данных [100] известно, что абсолютное значение J уменьшается с асимметрией каркаса Cu-N-N-Cu. Асимметрия мостика может быть оценена как разница углов Cu-N-N и N-N-Cu, обозначенная здесь как Δ . Примечательно, что наибольшее значение $\Delta = 10,83^\circ$ наблюдается для комплекса **5**, для которого значение параметра обмена является наименьшим в этой серии и, наоборот, наименьшим значением $\Delta = 8,35^\circ$ соответствует максимальному значению J -параметра в $\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{L}^1)(\text{ClO}_4)_8$.

Были изучены также спектры ЭПР кристаллического образца комплекса **5** при 293 К и 50 К. Спектр ЭПР моделировали как сумму спектров четырех комплексов, три из которых имеют спин 1 (но параметры комплексов с $E_2(1) = E_3(1) = 0$ считали одинаковыми) и один – спин равный 2. Концентрации комплексов в различных спиновых состояниях рассчитывали из Больцмановских заселенностей соответствующих уровней при заданных температурах.

Спектры комплекса **5** при 50 и 293К адекватно описываются ромбически-искаженным СГ с тонкой структурой:

$$\hat{H} = \beta(g_x S_x H_x + g_y S_y H_y + g_z H_z S_z) + D(S_z^2 - S(S+1)/3) + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (3.7)$$

где $S = 1, 2$ - полный спин, S_x, S_y, S_z – проекции полного спина на оси x, y, z соответственно; D, E – компоненты тензора тонкого взаимодействия, g_x, g_y, g_z – компоненты g-тензора; H – приложенное магнитное поле.

В области слабых магнитных полей состояние с полным спином $S = 2$ характеризуется наличием трех запрещенных переходов (при условии $|D, E| \ll hv$), однако этот участок закрыт уширенным мощным переходом спинового состояния с полным спином $S = 1$ с большими значениями компонент тензора тонкого взаимодействия, и таким образом наблюдается только один запрещенный переход. Компьютерную симуляцию спектра ЭПР соединения проводили с использованием метода Белфорда (eigenfield method) [101]. Параметры D и E и компоненты g-тензора приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 Параметры СГ для комплекса **6** для двух температур

№	S	T	C %	g_x	g_y	g_z	$D(\text{cm}^{-1})$	$E(\text{cm}^{-1})$
1	1	50	71	2,01	2,17	2,25	0,2067	0,0645
		293	29,3	2,01	2,17	2,25	0,2067	0,0645
2+3	1	50	25,3	2,06	2,04	2,18	0,0421	0,0140
		293	43,6	2,07	2,04	2,18	0,0421	0,0140
4	2	50	3,7	2,10	2,10	2,28	0,0290	0,0043
		293	27,1	2,08	2,08	2,27	0,0309	0,0037

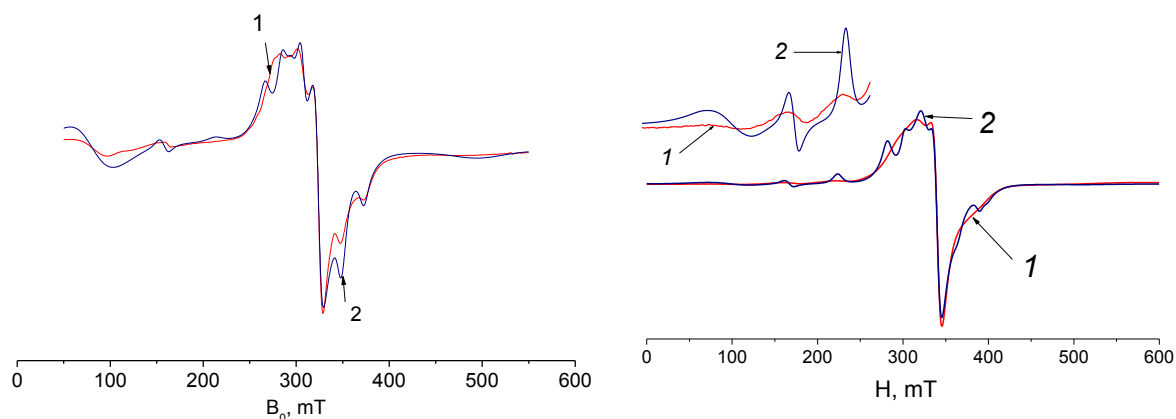


Рисунок 3.23 Спектр комплекса **5** при 50 и 293К, 1– экспериментальная кривая, 2 – теоретическая кривая

Магнитное поведение четырехядерного комплекса кобальта **11** достаточно специфично, так как магнитный обмен между соседними катионами кобальта не реализуется, из-за расположенных в двух диагонально-противоположных углах кластера диамагнитных ионов Co(III), и, следовательно, магнитные свойства определяются одноионными свойствами двух оставшихся квазиизолированных ионов Co(II). В температурном интервале 300-90 К величина χT изменяется медленно: при 300 К значение χT составляет $5,70 \text{ см}^3 \cdot \text{моль} \cdot \text{Т}^{-1}$, при 70 К – $4,68 \text{ см}^3 \cdot \text{моль} \cdot \text{Т}^{-1}$ (рисунок 3.23). Наблюдаемое значение χT несколько выше расчетного значения для двух невзаимодействующих центров со спином $S = 3/2$ – $3,75 \text{ см}^3 \cdot \text{моль} \cdot \text{Т}^{-1}$), что указывает на значительный вклад спин-орбитального взаимодействия в магнитные свойства комплекса.

Зависимости обратной магнитной восприимчивости от температуры $\chi^{-1}(T)$ для **11** подчиняются закону Кюри-Вейса $\chi = C/(T-\theta)$, при аппроксимации были получены значения постоянной $C = 6,071 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$ ($3,035 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$ на один ион Co(II) и константы $\theta = -27,6 \text{ К}$. Значение $3,035 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$ близко к значению для высокоспиновых ионов кобальта. Анализ температурной зависимости магнитной восприимчивости с помощью уравнения 3.3 дает следующие параметры: $J = -0,11 \text{ см}^{-1}$, $D = 31,5 \text{ см}^{-1}$, $A + B = 6,30 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}$. Величина $A + B$ хорошо согласуется со значением константы Кюри полученной из уравнения Кюри-Вейса, что указывает на адекватность выбранной модели. Конечно, полученные значения J and D являются оценочными, однако они точно указывают что вклад антиферромагнитного обмена пренебрежимо мал по сравнению со спин-орбитальным взаимодействием.

Биядерные комплексы меди(II) – **6** и никеля(II) – **7-9** являются интересным примером объектов в которых обменные взаимодействия могут реализовываться через цепочку σ -связей. Ранее подобное явление было изучено на примере биядерных комплексов меди(II) с ацилдигидразами. При этом примеры обменно-связанных димеров парамагнитных металлов на основе других лигандов являются единичными и недостаточно исследованными.

Магнитное поведение комплекса **6** представлено на рисунке 3.24 в виде зависимости магнитного момента от температуры. Значительное уменьшение магнитного момента ниже 50 К и наличие максимума на кривой χ -T при 6 К указывают на антиферромагнитное взаимодействие между парамагнитными катионами меди(II).

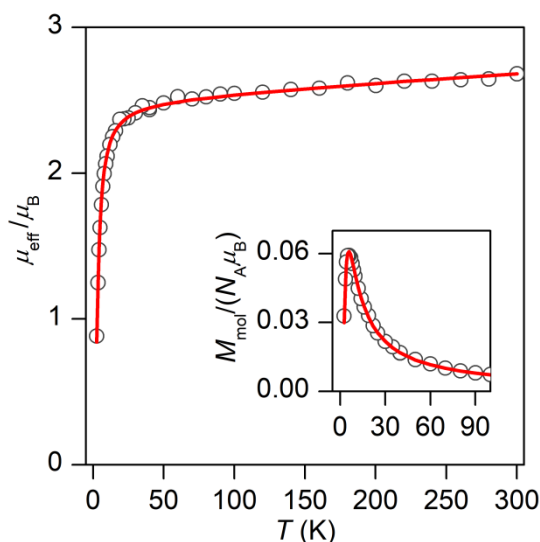


Рисунок 3.24 Температурная зависимость эффективного магнитного поля (рассчитанного по намагниченности при $B = 0,5$ Т) для $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L1})\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ с низкотемпературной областью, развернутой во вставке. Круги – экспериментальные точки, линии – рассчитаны с использованием параметров наилучшего соответствия

Спиновой гамильтониан для комплекса **6** имеет следующий вид:

$$\hat{H} = -J(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2) + \mu_B \sum_{i=1}^2 \mathbf{B} \cdot \mathbf{g}_i \cdot \mathbf{S}_i \quad (3.8)$$

Решение которого дает следующее выражение для молярной намагниченности:

$$M_{\text{mol}} = N_A \mu_B g \frac{e^{(J+x)/kT} - e^{(J-x)/kT}}{1 + e^{(J+x)/kT} + e^{J/kT} + e^{(J-x)/kT}} \quad (3.9)$$

Где $x = \mu_B B g$. Аппроксимация полученных данных дает следующие параметры $J = -6,4 \text{ см}^{-1}$, $g = 2,04$ и $\chi_{\text{ТТР}} = 5,25 \times 10^{-9} \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1}$, где $\chi_{\text{ТТР}}$ – температурно-независимый парамагнетизм. Использование модели, учитывающей возможность

межмолекулярного обмена не привело к улучшению параметров сходимости для теоретической и экспериментальной кривой. Это указывает на именно внутримолекулярный характер обмена. Учитывая значительное расстояние между ионами меди(II) (более 5 Å) прямой обмен для комплекса **6** не может быть реализован. Единственным возможным каналом обмена является сверхобмен по цепочке связей, в том числе и σ -связей метиленового мостика.

Реализация антиферромагнитного обмена согласуется также с результатами ЭПР-исследования комплекса **6**. При комнатной температуре спектр ЭПР поликристаллического образца представляет собой интенсивный сигнал, характерный для систем с ромбической симметрией. При уменьшении температуры до 7 К интенсивность сигнала возрастает, и кроме основного сигнала с $g \sim 2$, в спектре появляется сигнал запрещенного перехода с $\Delta Ms = \pm 2$, характерный для обменно-связанных димеров меди. Спектры димера описываются ромбически-искаженным СГ с тонкой структурой. Параметры наилучшего приближения, полученные теоретическим моделированием следующие: $g_x = 2,21$, $g_y = 2,08$, $g_z = 2,24$, $D = 0,0262 \text{ см}^{-1}$, $E = 0,0047 \text{ см}^{-1}$. Такие параметры характерны для парамагнитных центров меди(II) в квадратно-пирамидальном или искаженно тригонально-бипирамидальном окружении.

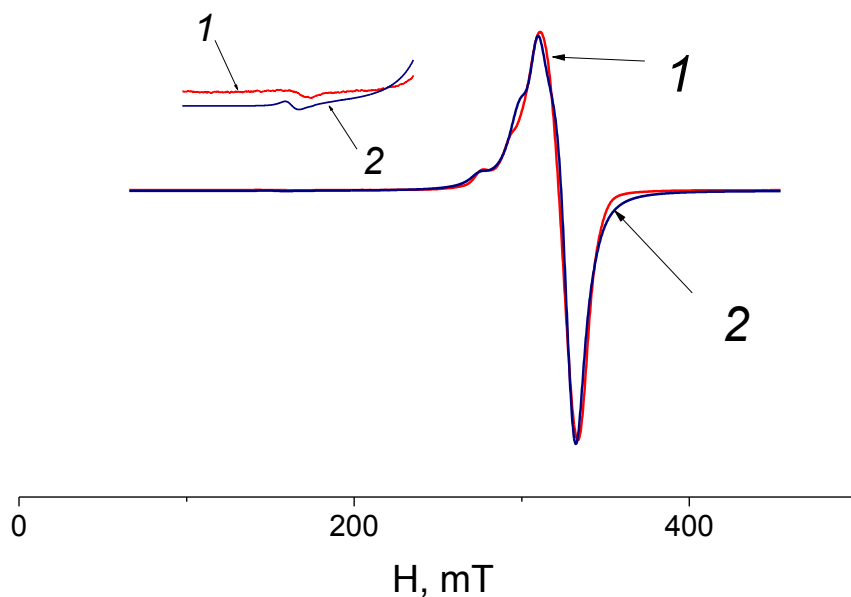


Рисунок 3.25 Экспериментальные и смоделированные спектры ЭПР в X-диапазоне поликристаллического образца комплекса 6 при 50 К

Измерены температурные зависимости магнитного момента поликристаллических образцов никелевых комплексов 7, 8 и 9 в интервале температур 2,0–300 К в постоянном магнитном поле напряженностью $H = 0,5$ Тл.

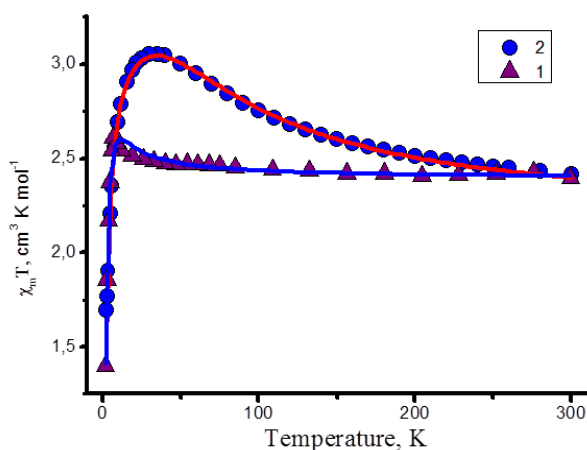


Рисунок 3.26 Температурная зависимость χT для соединений 7 (синие кружки) и 8 (фиолетовые треугольники), сплошные линии представляют теоретическую подгонку

Для всех комплексов поведение температурных зависимостей χT однотипно (рисунок 3.26). При комнатной температуре величина χT составляет 2,39-2,44 cm^3

моль⁻¹ К, что характерно для систем с S= 2. Уменьшение температуры приводит к незначительному увеличению χ_T , достигая максимума при 30 К (для **7**), 28 К (для **8**) и 8 К (для **9**) соответственно. При более низких температурах значение χ_T резко понижается, что связано с расщеплением в нулевом поле основного состояния или межмолекулярным обменом. Для определения температуры Вейсса (θ), характеризующей обменные спиновые корреляции, исследованы температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости для соединений **7-9** подчиняется закону Кюри-Вейсса. Температура Вейсса определялась посредством экстраполяции высокотемпературной части ($T > 20$ К) обратной магнитной восприимчивости на ось температур и составила: 0,6; 5,1 и 4,4 К для поликристаллических образцов комплексов **7**, **8** и **9** соответственно. Отрицательный знак температуры Вейсса для всех трех образцов указывает на ферромагнитный характер обменных взаимодействий.

Экспериментальные данные магнитной восприимчивости хорошо аппроксимируются с использованием модифицированного уравнения, которое основано на изотропной модели Гейзенберга ($H = -JS_1S_2$, $S_1 = S_2 = 1$)

$$\chi_{Dim} = \frac{2Ng^2\beta^2}{kT} \frac{e^{2J/kT} + 5e^{6J/kT}}{1 + 3e^{2J/kT} + 5e^{6J/kT}} \quad (3.9)$$

$$\chi_M = \frac{\chi_{Dim}}{1 - 2zJ' \chi_{Dim}/Ng^2\beta^2} \quad (3.10)$$

Где J – параметр внутримолекулярного обмена, а zJ' – межмолекулярного обмена. Экспериментальные данные хорошо поддаются процедуре итерации в интервале 2-300К при следующих параметрах:

для **7** $g = 2,12$, $J = 15,2$ см⁻¹ и $zJ' = -0,91$ см⁻¹;

для **8** $g = 2,32$, $J = 14,4$ см⁻¹ и $zJ' = -1,42$ см⁻¹;

для **9** $g = 2,18$, $J = 2,31$ см⁻¹ и $zJ' = 0,88$ см⁻¹.

Полученные данные указывают на реализацию ферромагнитных взаимодействий как и в случае только метиленового мостика (комплекс **9**), так и в случаях с дополнительным каналом обмена. Ферромагнитный характер обмена

подтверждается анализом полевых зависимостей намагниченности при 2 К, которые характерны для систем с $S = 2$.

Значение обменного параметра обмена для комплексов **7** и **8** хорошо согласуется с ранее описанными комплексами никеля, в которых обмен реализуется через мостиковые хлорид- и азид-анионы. Известно, что параметр обмена для таких соединений хорошо коррелирует со значением угла Ni-X-Ni, уменьшаясь с приближением угла к значению 90°. Структурные и магнитные параметры наиболее характерных комплексов представлены в таблице [102, 103].

Таблица 3.2 Значения J и угла Ni-X-Ni для различных комплексов никеля

Состав комплекса	J , см ⁻¹	\angle Ni-X-Ni, °
$[\{\text{Ni}(\text{ATsc})(\text{MeOH})\}_2(\mu\text{-Cl})_2]\text{Cl}_2$	6,4	91,5
$[\{\text{Ni}(\text{ATHAc})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-Cl})_2]\text{Cl}_2$	7,1	92,7
$[\{\text{Ni}(\text{en})_2\text{Cl}\}_2]\text{Cl}_2$	13,3	96,6
$[\text{Ni}_2(\text{bipy})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	16,8	91,56
$[\{\text{Ni}(\text{en})_2\text{Cl}\}_2](\text{ClO}_4)_2$	17,8	95,4
$[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ -комплекс 7	15,2	87,07
$[\text{Ni}_2(\text{dmpn})_2(\text{hap})_2(\mu\text{-1,1-N}_3)_2]$	29(1)	98,78(9)
$[\text{Ni}_2(\text{dmpn})_2(\text{han})_2(\mu\text{-1,1-N}_3)_2]$	15,62(2)	98,05(5)
$[\text{Ni}_2(\text{en})_4(\mu\text{-1,1-N}_3)_2](\text{ClO}_4)_2$	21,7	104,3(2)
$[\text{Ni}_2(\text{pbdiim})_4(\mu\text{-1,1-N}_3)_2](\text{N}_3)_2$	27,87	103,0(1)
$[\text{Ni}_8(\text{H}_2\text{L}^1)_{12}](\text{NO}_3)_{16} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ - комплекс 8	14,4	95,6

Dmpn - *N, N*-диметил-1,3-диаминопропан, *Hap* - 2-гидроксиацетофенон

Han 1-гидрокси-2-ацетонафтон, *En* – 1,2-этилендиамин

Pbdiim - 2- (2-пиридил)бензо[1,2-*d*: 4,5-*d'*]карбонилдиимидазол

ATsc = 2-ацетил-2-тиазолинсемикарбазон

3.3 Координационные соединения бис-5-(пиридин-2-ил)-(1,2,4-триазол-3-ил)этана

Дальнейшее увеличение длины полиметиленового мостика до двух звеньев позволило синтезировать координационные соединения с ранее не описанными способами координации спейсерированных пиридилтриазолов. Как и ожидалось, 1,2-бис-5-(пиридин-2-ил)-(1,2,4-триазол-3-ил)этан легко вступает во взаимодействие с солями Cu(II), Fe(II), Ni(II) Co(II) в водно-спиртовых растворах при pH ~ 6.

Были получены новые комплексы, которые соответствуют следующему составу $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^2)](\text{ClO}_4)_2$ - **13**, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - **14**, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ - **15** и $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - **16** (рисунок 3.27).

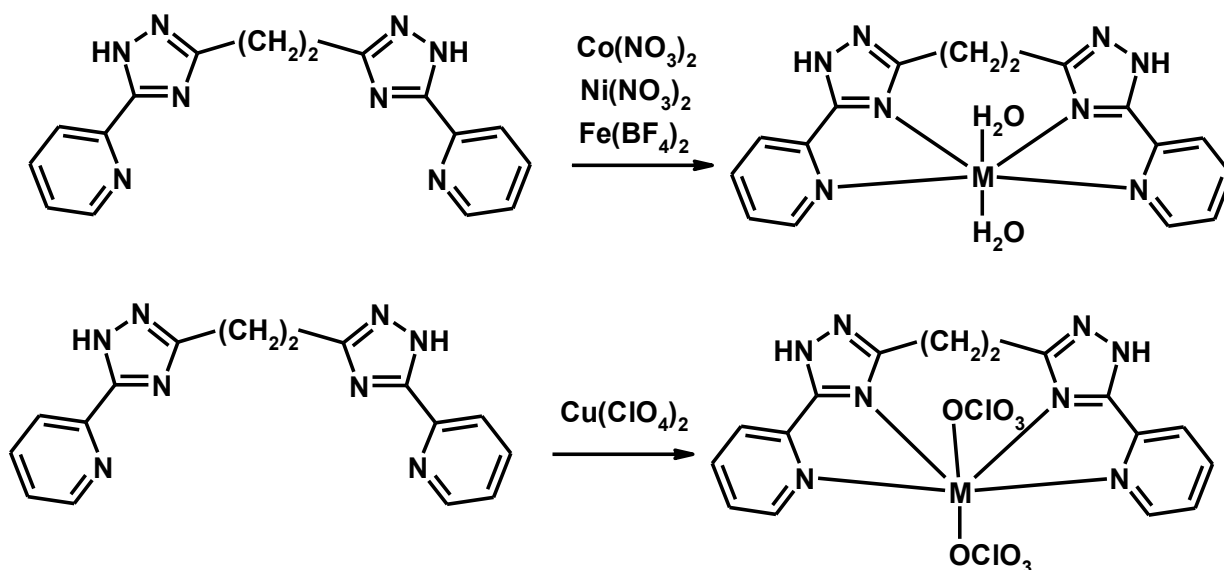


Рисунок 3.27 Схематическое строение комплексов

Можно предположить, что увеличение гибкости полиметиленового спейсера вследствие удлинения алкильной цепи увеличивает вероятность моноядерного способа координации.

Образование моноядерных катионных комплексов было зарегистрировано с помощью ESI масс-спектропии: спектры демонстрируют пики, которые отвечают ожидаемым молярным массам катионных частиц $[\text{MH}_2\text{L}^2\text{X}]$ M – Cu, Fe,

Ni, Co; X – ClO₄⁻, NO₃⁻, BF₄⁻. Кроме этого мооядерное строение комплекса меди(II) подтверждаются спектром ЭПР раствора **13**, в котором при комнатной температуре наблюдается 4 линии СТС от одного ядра атома меди (I = 3/2).

Моно- и поликристаллические образцы были выделены из реакционной смеси путем медленного упаривания на воздухе. Координационные соединения имеют окраску, характерную для кислородно-азотного окружения соответствующих катионов. Результаты исследования электронных спектров представлены в таблице 3.3. Для всех комплексов **13-16** наблюдаются ожидаемые интенсивные лиганд-центрированные переходы в УФ области 240-245 и 286-290 нм, а также значительно более слабые d-d-переходы характерные для Fe(II), Co(II), Ni(II) и Cu(II) комплексов. Спектр диффузного отражения комплекса **14** содержит слабую полосу, отвечающую переходу ⁵T_{2g} -⁵E_g, что характерно для высокоспиновой конфигурации d⁶. Для псевдооктаэдрических высокоспиновых комплексов Co(II) ожидаются три d – d перехода, из которых средний ⁴T_{1g}(F)-⁴A_{2g}(F) часто не наблюдается. Переход в ближней ИК области при 975 нм ⁴T_{1g}(F) -⁴T_{2g}(F), указывает на кислородно-азотное окружение центрального атома; для сравнения аналогичный переход для [Co(bipy)₃]²⁺ (CoN₆ – хромофор) происходит при 885 нм для, а для [Co(H₂O)₆]²⁺ (CoO₆ - хромофор) 1235 нм. Полоса при 491 нм, относящаяся к переходу ⁴T_{1g}(F) - ⁴T_{1g}(P), имеет дополнительное плечо при 512 нм, вероятно, из-за значительных искажений от правильной симметрии. Для октаэдрических комплексов Ni(II) также ожидается три d-d-перехода. Как и в случае с комплексом Co(II), разрешенные переходы ³A_{2g}(F)-³T_{2g}(F) и ³A_{2g}(F)-³T_{1g}(F), реализуемые для комплекса **14** при 890 и 595 нм являются промежуточными по энергии между соответствующими переходами для [Ni(bipy)₃]²⁺ (790 и 520 нм) и [Ni(H₂O)₆]²⁺ (1175 и 725 нм), что согласуется с промежуточной силой поля лигандов для хромофора N₄O₂. Для комплекса **13** помимо π-π* переходов лиганда наблюдается полоса при 655 нм. Учитывая эффекты Яна-Теллера, однозначно связать положение и интенсивность d-d перехода с геометрией ближайшего окружения центрального атома для медного комплекса не представляется возможным.

В ИК-спектрах комплексов **13-16** наблюдаются интенсивные полосы в интервале 1410-1610 см^{-1} , относящиеся к колебаниям связей С-С и С-N пиридильных и триазольных колец. По сравнению со спектром свободного лиганда полосы претерпевают батохромное смещение на 5-17 см^{-1} . Наиболее показательными являются появление интенсивных полос, отвечающих внешнесферным анионам. Примечательно, что только для тетрафтороборат-аниона характерная полоса (1051 см^{-1}) согласуется с внешнесферным положением, в то время как полосы перхлорат и нитрат-анионов заметно расщеплены, что может свидетельствовать о координации данных анионов или же вовлечением последних в систему прочных водородных связей, благодаря чему понижается симметрия.

Люминесцентные свойства триазольных соединений изучены относительно ограниченно. Координация парамагнитных ионов обычно приводит к гашению фотолюминесценции органических флуорофоров. К нашему удивлению, координационные соединения железа(II) **16** и кобальта(II) **15** демонстрируют довольно интенсивную фотолюминесценцию, отчетливо наблюдаемую невооруженным глазом. Интенсивные флуоресцентные излучения наблюдаются при 399-406 нм ($\lambda_{\text{ex}} = 250$ нм), что, вероятно, можно отнести к внутрелигандным переходам. Кроме того, интенсивность флуоресценции комплексов Со(II) слабее, чем у соответствующих комплексов Fe(II), что указывает на то, что эффект тушения эмиссии для ионов железа менее выражен. Однако даже для последних квантовый выход люминесценции оказался незначительным $QY < 0,3\%$.

По данным рентгеноструктурного анализа (рисунок 3.28) комплекс **13** кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой $C2/c$. Комплекс имеет моноядерное строение, в котором катион меди находится в кислородно-азотном окружении, образованном атомами азота тетрадентатно-координированного лиганда H_2L^2 , ($d(\text{Cu}-N_{\text{PyT}}) = 2,0631(17) \text{ \AA}$, $d(\text{Cu}-N_{\text{Tz}}) = 1,9690(17) \text{ \AA}$) и с двумя перхлорат-анионами в аксиальных положениях.

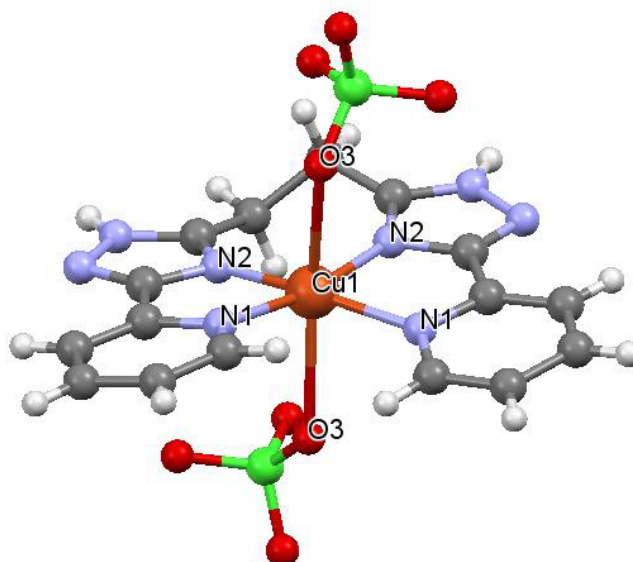


Рисунок 3.28 Молекулярная структура **13**. Выбранные длины связей (в Å): $Cu1-N1 = 2,0631 (17)$, $Cu1-N2 = 1,9690 (17)$, $Cu1-O3 = 2,521 (2)$

За счет эффекта Яна – Теллера координационная геометрия данного октаэдра несколько вытянута в осевом направлении ($d(Cu-O) = 2,521 (2) \text{ \AA}$). Два бидентатных пиридилтриазолильных фрагмента не совсем копланарны, угол между двумя среднеквадратичными плоскостями бидентатных фрагментов составляет $9,77^\circ$. Вероятно, удлинение мостиковой алифатической части между двумя координирующими фрагментами делает тетрадентатный способ координации более благоприятным. Это утверждение подтверждается данными РСА для комплексов **14** и **15**. Комплексы кристаллизуются в моноклинной сингонии с пространственными группами $P2_1/c$ и $I2/c$ соответственно.

Данные комплексы являются одноядерными, однако в отличие от медного аналога в аксиальных положениях координационного полиэдра находятся координированные молекулы воды. В молекулярных структурах обоих комплексных катионов лиганд H_2L^2 координируется тетрадентатно (рисунок 3.29).

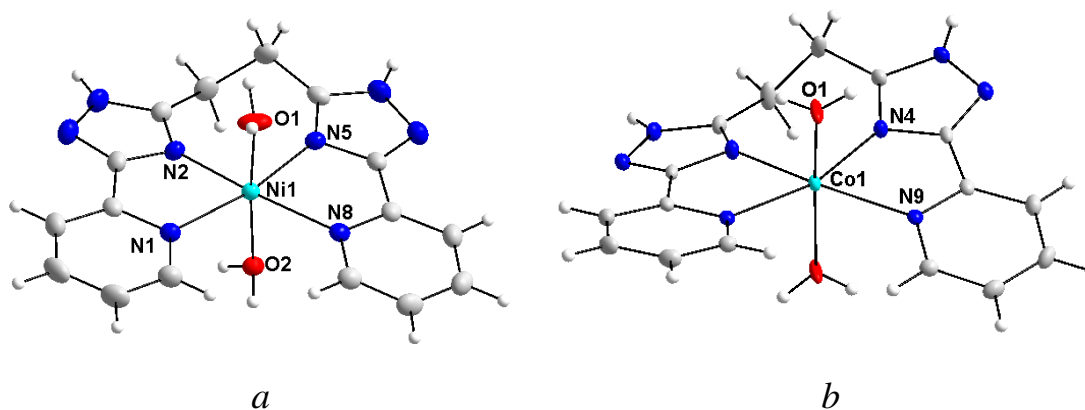


Рисунок 3.29 Изображения молекулярных структур комплексных катионов
(a) **15** и (b) **16**

Двугранный угол между плоскостями пиридилтриазолильных фрагментов принимает существенно разные значения: $4,88^\circ$ (**14**) и $24,12^\circ$ (**15**). Длины связей металл-лиганд немного больше в комплексе Co(II), особенно в случае связей с участием атомов азота пиридилного кольца (N_{Py}): $Co-N_{Py} = 2,221 \text{ \AA}$ против $Ni-N_{Py} = 2,157$ и $2,164 \text{ \AA}$. Это может быть связано с различием в ионном радиусе центральных атомов. Связи M-L, включающие атомы азота триазольного кольца (N_{Tz}) и кислорода воды, короче (в \AA): $d(Ni-N_{Tz}) = 2,036, 2,043$, $d(Ni-O) = 2,064; 2,079$ в **15**; $d(Co-N_{Tz}) = 2,104$, $d(Co-O) = 2,026$. Нитрат-анионы не координированы и занимают внешнесферное положение, однако они вовлечены в систему водородных связей с участием координированной и сольватной молекул воды [104].

Таким образом, удлинение спейсера от одной до двух метиленовых групп между пиридил-триазолильными фрагментами увеличивает гибкость лиганда и позволяет им координировать один и тот же ион металла. Это контрастирует с родственным H_2L^1 , который чаще выступает в качестве мостикового лиганда.

Соединения **15** и **16** являются моноядерными соединениями, которые не связаны напрямую невалентными взаимодействиями между координирующими атомами или ароматическими кольцами лигандов. Кратчайшие расстояния $M \cdots M$ довольно велики: $d(Ni \cdots Ni) = 7,6483(7) \text{ \AA}$ в **15**, $d(Co \cdots Co) = 7,338(2) \text{ \AA}$ в **16**. Следовательно, никаких существенных взаимодействий между носителями спина ожидать не стоит. Полученные данные (рисунок 3.29) показывают, что

магнитное поведение комплекса **15** близко к идеальному парамагнетику с g -фактором, превышающим значение для изолированного электрона (2,0023). При $T = 293$ К значение μ_{eff}/μ_B принимает значение 3,1, которое соответствует случаю невзаимодействующего спина $S = 1$ до $g = 2,2$. Значение μ_{eff}/μ_B практически не изменяется при понижении температуры, и только при температуре близкой к 2 К, наблюдается его незначительное уменьшение. Магнитные данные были интерпретированы с использованием спинового гамильтониана, включающего параметр расщепления в нулевом поле D , поправку на молекулярное поле zJ :

$$\hat{H} = D(\hat{S}_z^2 - \hat{S}^2 / 3) + \mu_B B g \hat{S}_a - zJ \langle \hat{S}_a \rangle \hat{S}_a \quad (3.11)$$

Где z определяет направление магнитного поля, $B_a = B(\sin(\vartheta)\cos(\varphi), \sin(\vartheta)\sin(\varphi), \cos(\vartheta))$. Окончательная рассчитанная молярная намагниченность рассчитывалась как интегральное среднее для правильного моделирования сигнала порошкового образца.

$$M_{\text{mol}} = 1 / 4\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} M_a \sin \theta d\theta d\varphi \quad (3.12)$$

Магнитные данные для **15** комплекса могут быть аппроксимированы без использования zJ , и незначительное уменьшение μ_{eff}/μ_B при очень низких температурах привела к пренебрежимо малому значению $|D|$ (0,002 см⁻¹).

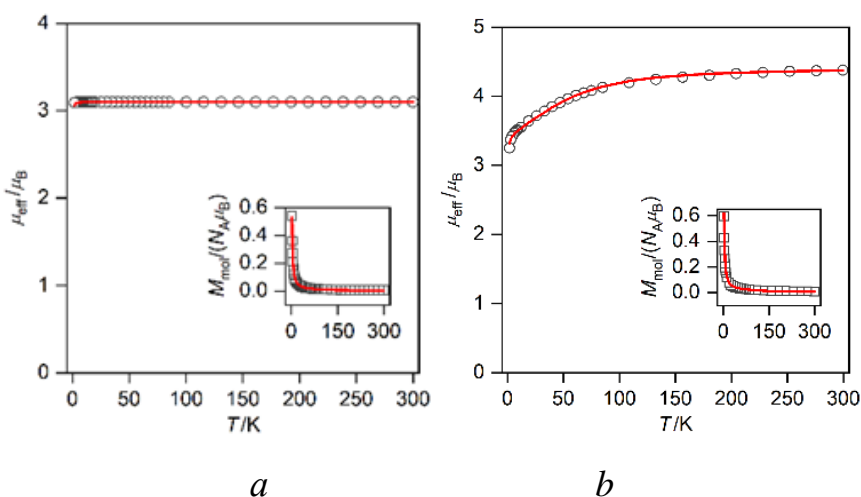


Рисунок 3.30 Магнитные данные для комплексов **15** (a) и **16** (b) изображены в виде температурной зависимости магнитного момента, рассчитанной по молярной намагниченности, измеренной при $B = 0,5$ Тл, показанной на вставке.

Магнитные данные для соединения **16** (рисунок 3.30) показали совершенно другое поведение по сравнению с **15**. При комнатной температуре значение $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$ составляет 4,3, что больше, чем чисто спиновое значение ($S = 3/2$, $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}} = 3,87$). Значение магнитного момента практически постоянно вплоть до 100 К, а затем наблюдается значительное его уменьшение приблизительно до 3,2 М.В. Такое поведение характерно для комплексов Co(II) с очень большой магнитной анизотропией. Поэтому для моделирования этих данных использовался спиновый гамильтониан, учитывающий параметр D (уравнение 3.11). Моделирование экспериментальных данных привело к очень большим значениям D (+53,6 см⁻¹) и $g = 2,20$, что указывает заметную плоскостную магнитную анизотропию для комплекса **16**.

Попытки синтезировать комплексы Fe(II), Co(II), Ni(II) и Cu(II) с депротонированной формой лиганда 1,2-бис(5-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол-3-ил)этана путем проведения комплексообразования в щелочной среде, во всех случаях приводило к выпадению аморфных осадков, для которых не удалось установить строение. Варьирование природы основания (NaOH, Et₃N, CH₃ONa), соотношений реагентов и условий проведения реакции (температура и растворитель) также не привели к желаемому результату. Однако при длительном кипячении (более 6 ч) H₂L², в сочетании с двумя эквивалентами Cu(ClO₄)₂·6H₂O в присутствии избытка NaOH в ацетоне, удалось выделить изумрудные кристаллы комплекса **14**.

Согласно данным элементного анализа и ESI-масс-спектрологии полученное соединение отвечает формуле [Cu₃(OH)Na₂(L')₆](ClO₄), где HL' 3,5-бис-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол. Масс-спектры комплекса **14**, содержат несколько преобладающих пиков, соответствующих молекулярному иону [Cu₃(OH)Na₂(L')₆]⁺ m/z 1586,9 (с учетом изотопной картины) и продуктам его распада. Присутствие молекул воды и ацетона в комплексе подтверждено термогравиметрическим анализом. Кривая ТГА для комплекса **14**, показывает две последовательные потери массы - 2,8% (связанна с присутствием одной молекулы ацетона, расчетная потеря = 2,94%) и 5,2% (связанна с пятью молекулами воды,

расчетная потеря $m / m = 4,91\%$) приблизительно при $55-60^\circ \text{C}$ и при $95-110^\circ \text{C}$ соответственно (рисунок 3.31).

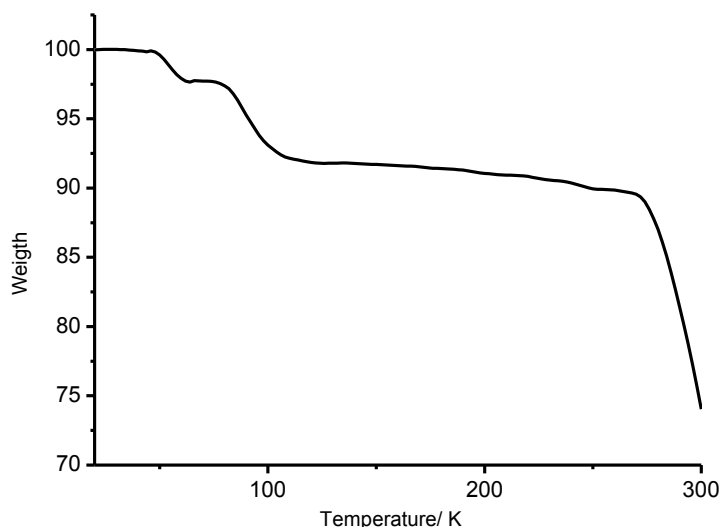


Рисунок 3.31 Кривая ТГ для комплекса **14**

В ИК-спектре комплекса **14** отсутствуют, характерные для спейсерированных триазолов полосы валентных колебаний С-Н полиметиленового мостика, вместе с тем сохраняются полосы, характерные для колебаний связей С-N пиридиньного и триазольного колец.

Комплекс **14** кристаллизуется в триклинной сингонии с пространственной группой $P\bar{1}$ в виде сольвата с 11 молекулами воды (некоторые сольватные молекулы были разупорядочены и были удалены с помощью процедуры SQUEEZE [105, 106]). Различия в сольватном составе для поликристаллического образца и монокристалла связаны с частичной десольватацией образца при хранении на воздухе. Фазовая чистота объемных образцов была подтверждена с помощью рентгеноструктурного анализа, как показано на рисунке 3.32.

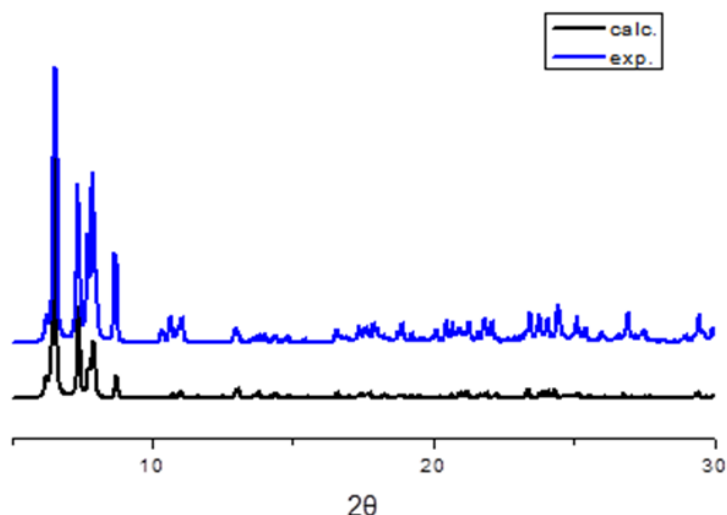


Рисунок 3.32 Кривая XRPD для комплекса **14**

Кристаллическая решетка комплекса **14** (рисунок 3.33) состоит из трехъядерных $[\text{Cu}_3(\mu^3\text{-OH})\text{Na}_2(\text{L}')_6]^+$ комплексных катионов и перхлорат-анионов.

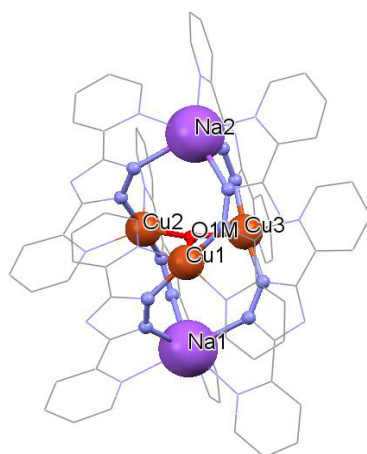


Рисунок 3.33 Молекулярная структура **14** (атомы H и противоионы не показаны)

Металлоостов имеет геометрию тригонально-бипирамидального многогранника, в котором три катиона Cu(II) образуют экваториальную плоскость и два катиона Na – занимают аксиальные положения. Средние расстояния Cu...Na, Cu...Cu и Na...Na составляют 4,564, 3,510 и 8,177 Å соответственно. Вокруг гетероядерного кластера расположены шесть 3,5-бис-(пиридин-2-ил) - 1,2,4-триазолат-анионов, которые координируются с кластером Cu_3Na_2 с

образованием геликатной структуры. Апикальные ионы Na находятся в искаженном октаэдрическом окружении, образованном шестью атомами азота трех 3,5-бис-(пиридин-2-ил) -1,2,4-триазолат-анионов. Средняя длина связей составляет для Na-N_{py} 2,507 и Na-N_{tz} 2,445 Å. Координационная сфера трех экваториальных атомов Cu(II) имеет искаженную тригонально-пирамидальную геометрию N₄O ($\tau = 0,76; 0,74; 0,68$), и образована четырьмя атомами азота от двух пиридилтриазольных фрагментов различных лигандов, а также атомом кислорода мостиковой OH-группой (рисунок 3.34). Трехъядерный Cu₃O металлоостов заметно ассиметричен. Неэквивалентность ядра отражается в различных длинах связей Cu-O, расстояниях Cu-Cu, а также в углах Cu-O-Cu.

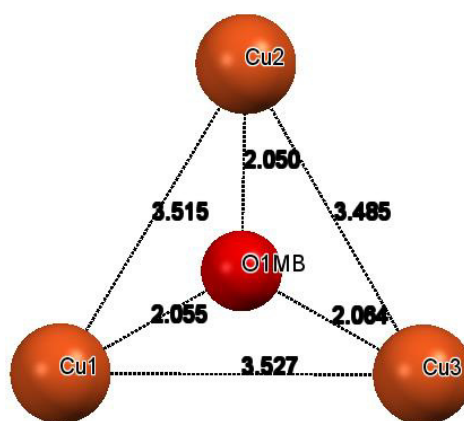


Рисунок 3.34 Структура трехъядерного ядра Cu₃OH в комплексе 14

Мостиковый атом кислорода слегка приподнят над плоскостью (на 0,157 и 0,353 Å для двух положений неупорядоченной OH-группы), образованной тремя атомами меди. Молекулы воды образуют водородные-связи друг с другом (O... O 2,712-3,299 Å), атомами кислорода аниона ClO₄⁻ (O₂S... O₃W₂, 901 Å) и атомом азота триазольного фрагмента (N... O 2,782-2,986 Å).

Жесткий бисбидентатный 3,5-бис-(пиридин-2-ил) -1,2,4-триазолат-анион связывает один апикальный ион натрия и один экваториальный ион меди(II) проявляя мостиковую цис-функцию. Подобные трисгеликатные комплексы с тригонально-бипирамидальной топологией описаны ранее, однако при их получении использовался 3,5-бис-(пиридин-2-ил) -1,2,4-триазол в качестве исходного соединения.

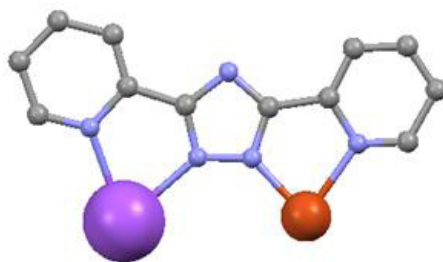


Рисунок 3.35 Способ координации 3,5-бис- (пиридин-2-ил) -1,2,4-триазолатных лигандов в **14**

Мы предполагаем, что присутствие 3,5-бис- (пиридин-2-ил) -1,2,4-триазолат-аниона связано с деградацией H_2L^2 в щелочной среде и последующей симметризацией, движущей силой которой является образование устойчивого дикетопиразина. Наиболее вероятный механизм процесса симметризации представлен на рисунке 3.36.

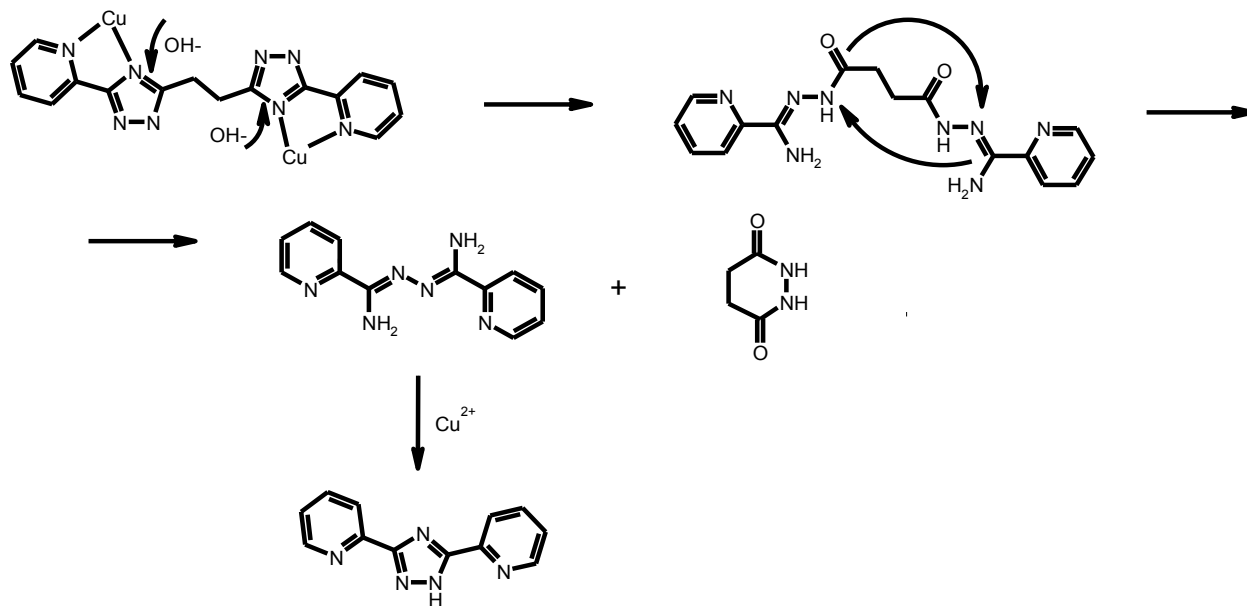


Рисунок 3.36 Предложенный механизм перегруппировки лиганда H_2L^2 с получением 3,5-бис- (пиридин-2-ил) -1,2,4-триазола

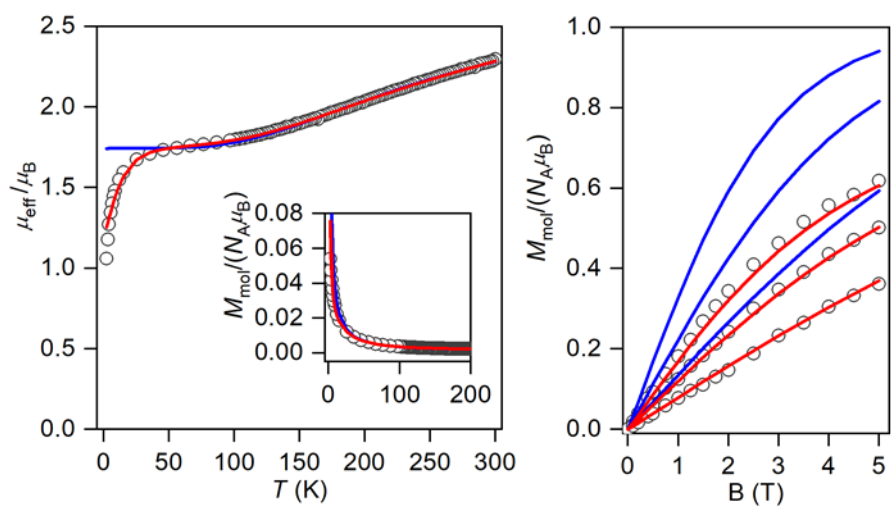
Несмотря на то, что координационные соединения переходных металлов на основе 3,5-бис- (пиридин-2-ил) -1,2,4-триазолат-аниона известны и описаны в нескольких обзорах, структура полученного комплекса **14** ранее не была описана.

Уникальная структура комплекса **14** позволяла ожидать реализацию интересных магнитных свойств характерных для спин-фрустрированных

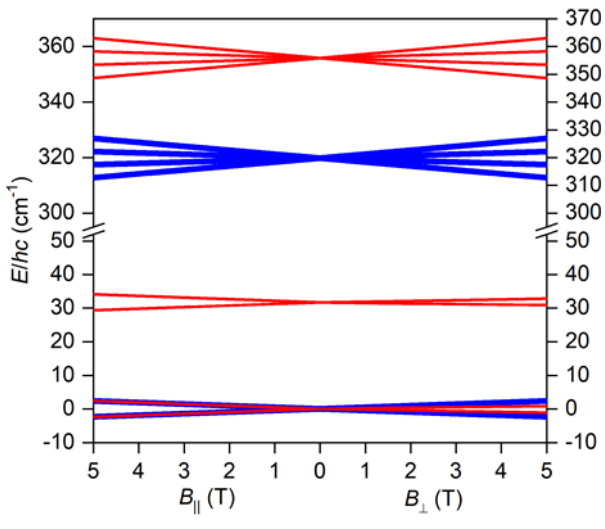
магнитных систем. Этот интерес связан с развитием теории резонансных валентных связей, объясняющей механизм высокотемпературной сверхпроводимости медьсодержащих керамик. Особенности магнетизма таких систем связаны с дополнительной степенью свободы, возникающей из вырождения классического основного состояния. В частности, для трехъядерных треугольных систем, содержащих по одному неспаренному электрону в вершине треугольника, минимум обменной энергии реализуется при 120° между неспаренными электронами, и реализуются негейзенберговские типы обмена. Описано, несколько типов спин-фрустрированных трехъядерных комплексов меди(II) в которых реализуется антисимметричный обмен. Однако на основе биспиридилтриазола такие системы ранее описаны не были, что побудило нас детально исследовать свойства комплекса **14**.

Магнитные свойства соединения $[\text{Cu}_3(\mu^3\text{-OH})\text{Na}_2(\text{L}')_6]\text{ClO}_4$ были охарактеризованы путем исследования зависимости $\chi_{\text{M}}T$ от температуры в интервале температур от 2 до 300 К при напряженности поля 5000 Э. Полученные данные для трехъядерного комплекса **14** указывают на реализацию сильного антиферромагнитного обмена, о чем свидетельствует значение эффективного магнитного момента ($2,3 \mu_{\text{B}}$) при комнатной температуре, которое значительно ниже теоретического значения ($3,0 \mu_{\text{B}}$) для трех не взаимодействующих спиновых центров ($S_i = 1/2$ при $g = 2,0$) (рисунок 3.37).

При охлаждении, эффективный магнитный момент плавно снижается примерно до 100 К, после чего плато со значением $1,8 \mu_{\text{B}}$ сохраняется в диапазоне температур от 80 до 40 К, что хорошо согласуется с основным состоянием $S = 1/2$. Однако дальнейшее охлаждение до $T = 2$ К приводит к падению μ_{eff} до $1,1 \mu_{\text{B}}$. Это падение может быть объяснено антисимметричным обменом между атомами меди в пределах треугольного металлоядра.



a



b

Рисунок 3.37 (a) Температурная зависимость эффективного магнитного поля момент (рассчитанный по намагниченности при $B = 0,5$ Тл) комплекса **14** с низкотемпературной областью, расширенной во вставке, и данные изотермической намагниченности, измеренные при $T = 2, 3$ и 5 К. Круги являются экспериментальными точками, синие линии рассчитаны с использованием параметра наилучшего соответствия: $J = -213 \text{ см}^{-1}$ и $g = 2,02$, красными линиями рассчитаны с использованием параметров наилучшего соответствия: $J_{12} = -236 \text{ см}^{-1}$, $J_{13} = J_{23} = -223 \text{ см}^{-1}$, $g = 2,05$ и $|d_z| = 16,8 \text{ см}^{-1}$;
 (b) Рассчитанные уровни энергии в магнитном поле с использованием $J = -213 \text{ см}^{-1}$ и $g = 2,02$ (синий цвет) и $J_{12} = -236 \text{ см}^{-1}$, $J_{13} = J_{23} = -223 \text{ см}^{-1}$, $g = 2,05$ и $|d_z| = 16,8 \text{ см}^{-1}$ (красный цвет)

Концепция этого взаимодействия была разработана Дзялошинским и Морией [107, 108], недавно рассмотренной в работе [109] и типична для антиферромагнитно связанных трехъядерных комплексов меди [110-112]. Магнитная система комплекса **14** может быть описана с помощью следующего спинового гамильтониана:

$$\hat{H} = -J_{12}(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2) - J_{23}(\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3) - J_{13}(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3) + \\ + \mathbf{d}_{12}(\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2) + \mathbf{d}_{23}(\mathbf{S}_2 \times \mathbf{S}_3) + \mathbf{d}_{31}(\mathbf{S}_3 \times \mathbf{S}_1) + \mu_B \sum_{i=1}^3 \mathbf{B} \cdot \mathbf{g}_i \cdot \mathbf{S}_i \quad (3.13)$$

где \mathbf{d}_{ij} - соответствующие антисимметричные векторы $\mathbf{d}_{ij} = (d_x, d_y, d_z)_{ij}$.

Треугольник $\mu^3\text{-O-Cu}_3$ можно аппроксимировать как равносторонний, поскольку углы O-Cu-O ($119\text{-}120^\circ$), расстояния Cu-O ($2,00\text{-}2,06\text{\AA}$) и Cu \cdots Cu ($3,49\text{-}3,53\text{\AA}$) имеют близкое строение. Следовательно, можно предположить, что $J_{12} = J_{23} = J_{13} = J$ и $\mathbf{d}_{12} = \mathbf{d}_{23} = \mathbf{d}_{31} = \mathbf{d}$. Более того, вектор \mathbf{d} можно упростить до $\mathbf{d} = (0, 0, d_z)$ по правилам Мория. Таким образом, у нас остаются три свободных параметра J , g и d_z . Здесь был использован локальный базисный набор $|S_1M_1\rangle |S_2M_2\rangle |S_3M_3\rangle$ и молярная намагниченность была рассчитана как:

$$M_{\text{mol},a} = N_A kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial B_a} \right)_T \quad (3.14)$$

где Z - функция разделения, а направление магнитного поля определяется как $B_a = B (\sin\theta\cos\varphi, \sin\theta\sin\varphi, \cos\theta)$. Затем усредненную молярную намагниченность образца порошка рассчитывали, как интегральное (ориентационное) среднее:

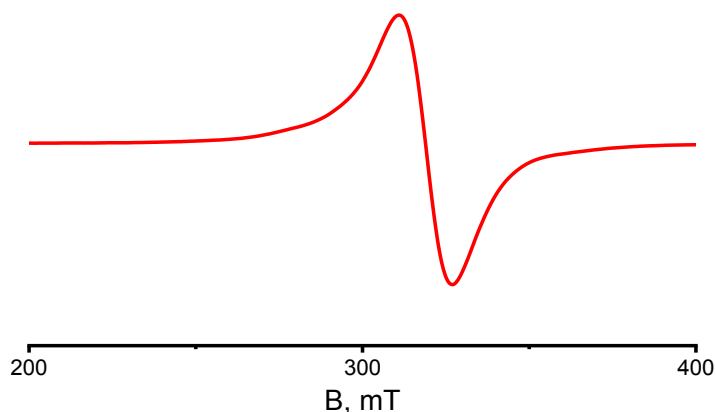
$$M_{\text{mol}} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi M_{\text{mol},a} \sin\theta d\theta d\varphi \quad (3.15)$$

На первом этапе экспериментальные данные были проанализированы без введения антисимметричного обмена (ASE), что привело к $J = -213\text{ см}^{-1}$ и $g = 2,02$. ASE был включен в процедуру аппроксимации, так как эта модель не учитывает низкотемпературные данные. Наилучшие результаты были получены при $J_{12} = -236\text{ см}^{-1}$, $J_{13} = J_{23} = -223\text{ см}^{-1}$, $g = 2,05$ и $|d_z| = 16,8\text{ см}^{-1}$ (рисунок 3.29) или, как альтернатива $J_{12} = -218\text{ см}^{-1}$, $J_{13} = J_{23} = -231\text{ см}^{-1}$, $g = 2,05$ и $|d_z| = 16,7\text{ см}^{-1}$. Равносторонняя модель с $J_{12} = J_{23} = J_{13} = J$ не смогла одновременно описать

температурные и полевые магнитные данные для **14**, и была применена равнобедренная модель.

Соответствующие уровни энергии показаны на рисунке 3.29, где диаграмма направленности энергии соответствует двум $S = 1/2$ и одному $S = 3/2$ спиновым состояниям, расщепленным из-за антиферромагнитной связи. Кроме того, очевидно, что ASE генерирует большую магнитную анизотропию двух уровней $S = 1/2$, которая может быть определена количественно путем вычисления g -факторов для нижних крамерсовских дублетов с использованием эффективного спина $S_{\text{eff}} = 1/2$, что приводит к $g_{xy} = 0,83$ и $g_z = 2,05$.

Спектры электронного парамагнитного резонанса измельченного кристаллического образца **14** регистрировали при комнатной температуре и при 2 К на частотах X-диапазона. При комнатной температуре спектр ЭПР тримера содержит один слабый неразрешенный сигнал с $g = 2,04$ (рисунок 3.38).



*Рисунок 3.38 Экспериментальные спектры ЭПР в X-диапазоне поликристаллического образца комплекса **14** при 294 К*

При охлаждении до 2 К в дополнение к основному сигналу в спектре ЭПР появляется вторая полоса в высоких полях с $g = 1,01$. Эти особенности связаны с наличием антисимметричного обмена, приводящего к большой анизотропии g -тензора основного состояния с эффективным спином $1/2$. Кроме того, экспериментальное значение $g_{xy} = 1,01$ хорошо согласуется со значением $g_{xy} = 0,83$, полученным при моделировании магнитных данных.

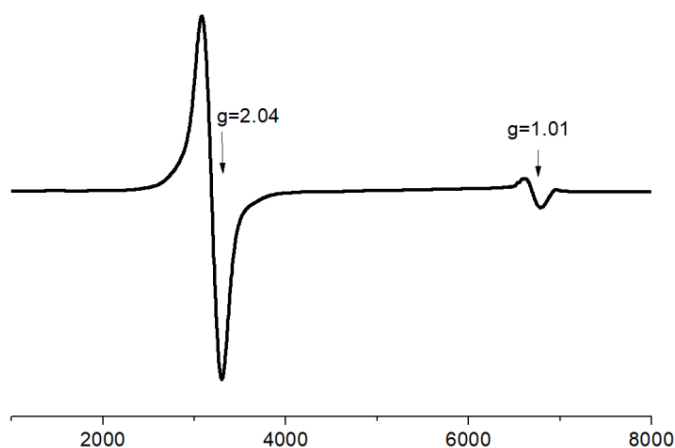


Рисунок 3.39 ЭПР-спектры в X-диапазоне поликристаллического образца комплекса **14** при 2 К

3.4 Синтез, установление состава и исследование особенностей строения биядерных комплексов на основе 1,3-бис-5-(пиридин-2-ил)-(1,2,4-триазол-3-ил)пропана и 1,4-бис-5-(пиридин-2-ил)-(1,2,4-триазол-3-ил)бутана

Мы ожидали, что дальнейшее увеличение числа метиленовых групп в спейсере лиганда до трех (H_2L^3) и четырех (H_2L^4) также сделают способ моноядерной координации более предпочтительным. Однако проведенные исследования показали, что биядерный способ координации является более предпочтительным при образовании координационных соединений с Ni(II), Co(II) и Fe(II).

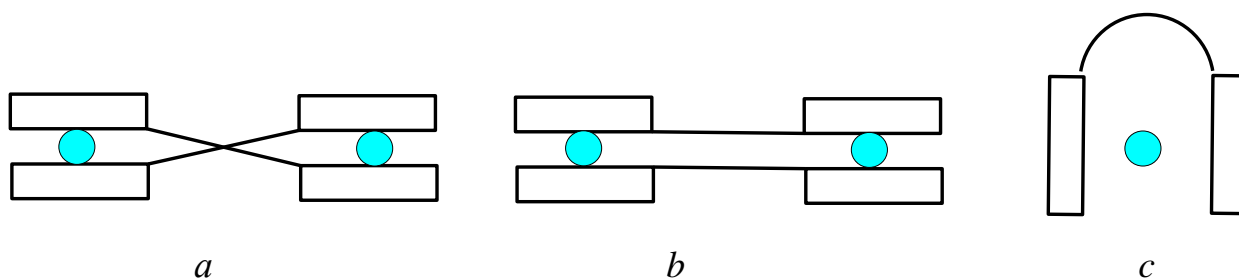


Рисунок 3.40 Способы координации H_2L^3 и H_2L^4 : (a) – *цис-геликатный димер*; (b) – *цис-двусторонний димер*; (c) – *мономер*

Реакция солей Ni(II), Co(II) и Fe(II) с H_2L^3 или H_2L^4 в водно-спиртовых растворах позволила получить координационные соединения **18-23**. Результаты

исследования данных комплексов методами СДО и ИК-спектроскопии свидетельствует об односторонности строения координационного полиэдра комплексов **15-17** и **18-23** для соответствующих металлов. По данным элементного анализа, синтезированные соединения характеризуются соотношением металл-лиганд 1:1. Однако данные ESI-масс-спектроскопии четко свидетельствуют об образовании биядерных комплексов с соотношением M: L = 2: 2. В частности, в масс-спектрах комплексов **18-23** наблюдаются пики, отнесенные к частицам $[M_2L_2(NO_3)_2]^{2+}$ (M – Co, Ni) и $[Fe_2L_2(BF_4)_2]^{2+}$ с характерным для биядерных комплексов изотопным распределением (рисунок 3.42).

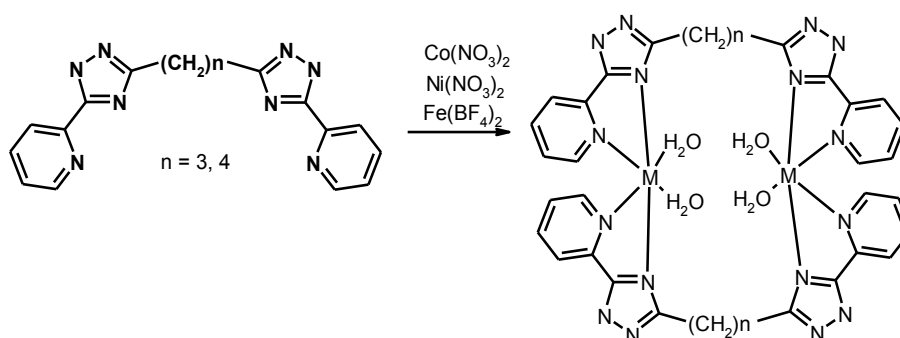


Рисунок 3.41 Схематическое изображение образования комплексов

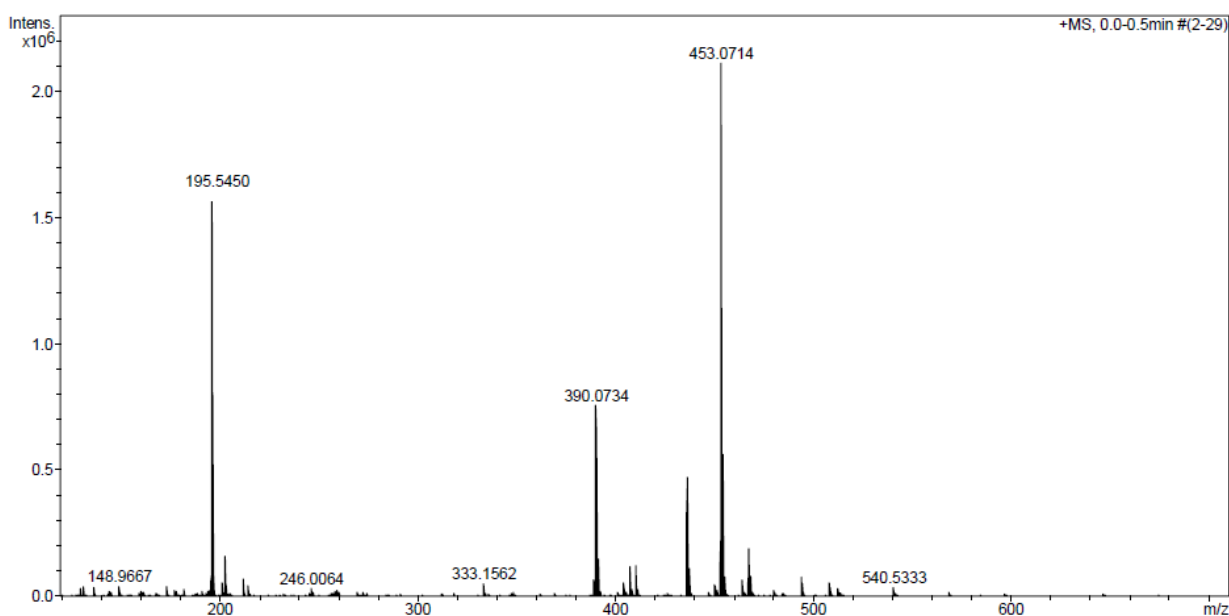


Рисунок 3.42 ESI-MS спектры комплекса **19**

Биядерное строение комплексов в кристалле было подтверждено методом рентгеноструктурного анализа. Путем перекристаллизации поликристаллических образцов из систем метанол-вода и изопропанол-вода были получены монокристаллы комплексов **19**, **21** и **22**, подходящие для РСА. Строение комплексов **19** и **22** показаны на рисунке 3.43.

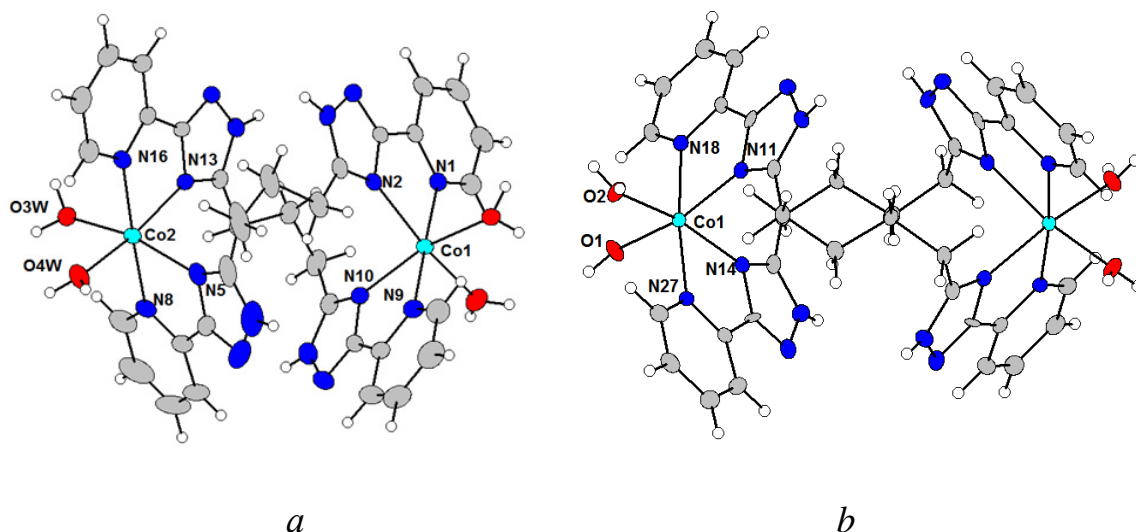


Рисунок 3.43 Молекулярные структуры комплексных катионов в **19** (a) и **22** (b)

Комплексные катионы в **19**, **21** и **22** представляют собой биядерные двухцепочечные геликаты, в которых два лиганда скручены вокруг двух атомов металла, что приводит к хиральности комплексов. Однако, поскольку пространственные группы являются centrosимметричными (комплекс **19** - $P2_1/n$, комплекс **21** - $Pnma$, комплекс **22**: $P2_1/c$), два энантиомера совместно кристаллизуются в одном кристалле, а в **21** оба энантиомера находятся в асимметричной единице кристаллической структуры, что приводит к общей ахиральности кристалла.

Молекулярные структуры катионов комплексов **19**, **21** и **22** состоят из двух атомов металлов. Координационная сфера гексакоординированных центральных атомов образована, четырьмя донорными атомами азота, от двух пиридилтриазольных хелатирующих субъединиц от двух разных лигандов, и атомами кислорода двух аква-лигандов, расположенных в цис-положении, что придает псевдооктаэдрическую форму координационным многогранникам. Длина

связей М - N_{Py} больше, чем у М-N_{Tz}, а также в комплексах кобальта **19** и **22** более длинные связи М - L, чем в комплексе **21** (в Å): d (М - N_{Py}) = 2,14–2,19 в **19**; 2,11–2,16 в **21**, 2,15–2,20 в **22**; d (М - N_{Tz}) = 2,13–2,17 в **19**; 2,11–2,13 в **21**; 2,11–2,16 в **22**. Расстояния М-О очень близки для всех трех соединений (в Å): d (М - О) = 2,07–2,14 в **19**; 2,07–2,12 в **21** и 2,06–2,10 в **22**. Расстояния М...М в биядерном фрагменте значительно меньше для **19**, чем для **21** и **22**, что согласуется с длиной алкильного спейсера в **19** (H₂L³) против **21** и **22** (H₂L⁴), (в Å): d (М ··· М) = 7,2989 (6) в **19**; 7,891 в **21**; 8,720 и 8,532 в **22**. Можно предположить, что основное различие между молекулярными структурами катионов с лигандами H₂L² и H₂L³ или H₂L⁴, например, между **15** и **21**, **19** или **22** и **16**, обусловлено различной степенью вращения пиридилтриазолильных фрагментов. Две хелатирующие группы от каждого лиганда в **19**, **21** и **22** повернуты друг относительно друга на углы 49,4 - 74,7 ° за счет гибкости спейсера. Скорее всего, большая конформационная подвижность лигандов H₂L³ и H₂L⁴ делает термодинамически более стабильным биядерный способ координации этих лигандов, и он отличается от соединений с участием лиганда H₂L².

Соединения **18-20** и **21-23** являются двухъядерными комплексами (рисунок 3.44), в которых магнитные центры не связаны короткими ковалентными связями, но центральные атомы удерживаются вместе посредством мостиковых лигандов L³ или L⁴. Это означает, что возможный путь суперобмена включает также алкильные цепи и, следовательно, как и в случае **15** и **16**, сильного магнитообменного взаимодействия не ожидается. Внутримолекулярные π-π взаимодействия между триазольными фрагментами наблюдающиеся в **19** и **21**, также могут вносить вклад через механизм спиновой поляризации в суперобменные взаимодействия. Так как водородные связи в **18-20** и **21-23** образуются только между аква-лигандами и нитрат-анионами, а прямая водородная связь между аква-лигандами, координирующими металлические центры отсутствует, тогда магнитное межмолекулярное взаимодействие посредством водородных связей может быть исключено.

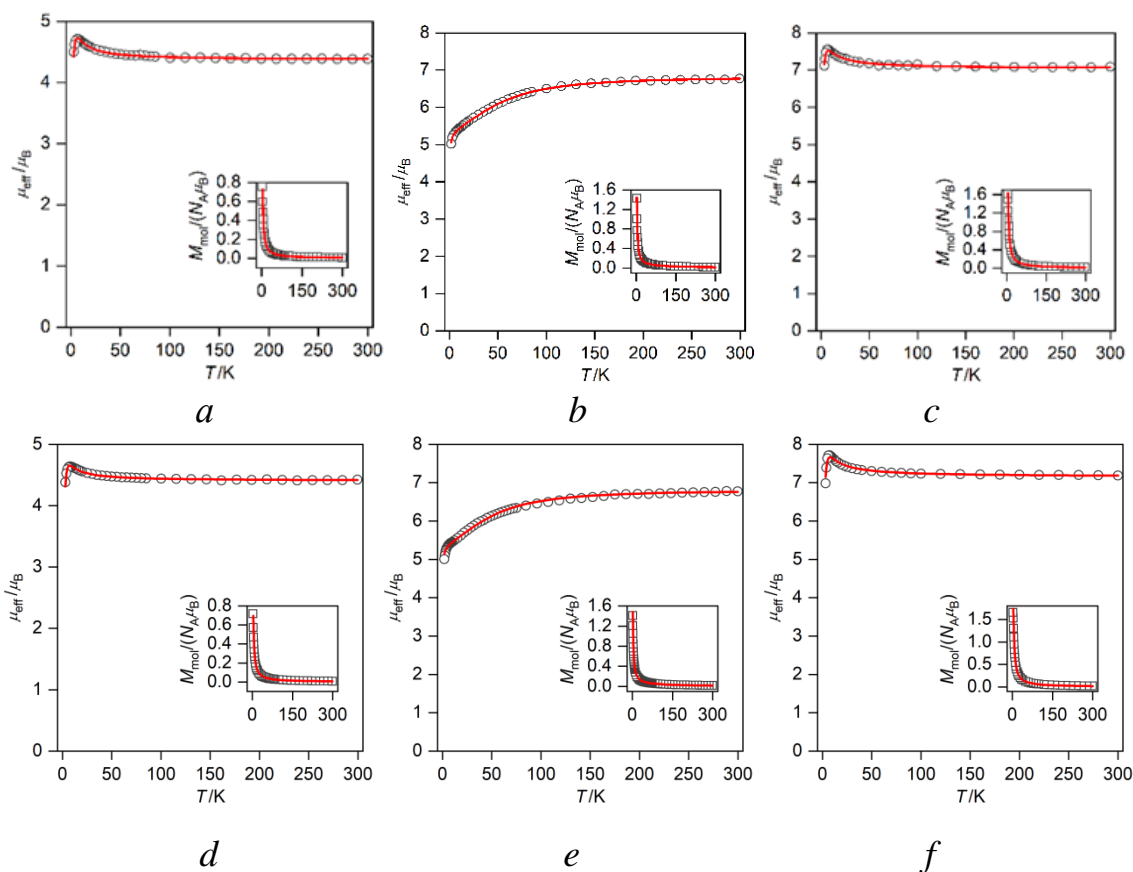


Рисунок 3.44 Магнитные данные для **18** (a), **19** (b), **20** (c), **21** (d), **22** (e) и **23** (f) изображены как температурная зависимость магнитного момента, рассчитанная из молярной намагниченности, измеренной при $B = 0,5$ Тл показано на вставке. Экспериментальные данные показаны в виде пустых кружков, подогнанные данные показаны в виде красных линий

При комнатной температуре значение μ_{eff}/μ_B немного больше, чем значение характерное для двух несвязанных спиновых систем (для $g = 2,0$ и $S = 1$, $\mu_{\text{eff}}/\mu_B = 4,0$; для $g = 2,0$ и $S = 3 / 2$, $\mu_{\text{eff}}/\mu_B = 5,5$; для $g = 2,0$ и $S = 2$, $\mu_{\text{eff}}/\mu_B = 6,9$): $\mu_{\text{eff}}/\mu_B = 4,4$ для **18** и **21**, $\mu_{\text{eff}}/\mu_B = 6,8$ для **19** и **22**; $7,1-7,2$ для **20** и **23**. Температурные зависимости μ_{eff}/μ_B очень похожи для соединений Ni(II) и Fe(II). При понижении температуры ниже 50 К наблюдается небольшое увеличение значения μ_{eff}/μ_B , это можно объяснить только очень слабым ферромагнитным взаимодействием между магнитными центрами. Магнитные данные были аппроксимированы с использованием следующего спинового гамильтониана, включающего

изотропное обменное взаимодействие J , осевую магнитную анизотропию и Зеемановские составляющие:

$$\hat{H} = -J(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2) + \sum_{i=1}^2 D_i (\hat{S}_{z,i}^2 - \hat{S}_i^2 / 3) + \mu_B B g_i \hat{S}_{a,i} \quad (3.16)$$

Удовлетворительные результаты были получены для соединений Ni(II), при учете небольших положительных значения D-параметра (5,25 см⁻¹ в **18**, 5,22 см⁻¹ в **21**) и довольно слабых ферромагнитных обменных взаимодействиях ($J = +2,27$ см⁻¹ в **18**, + 1,65 см⁻¹ в комплексе **21**, таблица 3.3).

Таблица 3.3 Рассчитанные параметры спинового гамильтониана для комплексов **18-29**

Соединение	D (см ⁻¹)	g	zJ or J (см ⁻¹)
[Ni ₂ (L ³) ₂ (H ₂ O) ₄](NO ₃) ₄ ·4H ₂ O, (18)	5,3	2,18	+2,27
[Co ₂ (L ³) ₂ (H ₂ O) ₄](NO ₃) ₄ ·5H ₂ O, (19)	66,1	2,49	-0,082
[Fe ₂ (L ³) ₂ (H ₂ O) ₄](BF ₄) ₄ ·4H ₂ O, (20)	5,7	2,03	+0,84
[Ni ₂ (L ⁴) ₂ (H ₂ O) ₄](NO ₃) ₄ ·4H ₂ O, (21)	5,2	2,20	+1,65
[Co ₂ (L ⁴) ₂ (H ₂ O) ₄](NO ₃) ₄ ·4H ₂ O, (22)	61,5	2,48	-0,035
[Fe ₂ (L ⁴) ₂ (H ₂ O) ₄](BF ₄) ₄ ·4H ₂ O, (23)	5,9	2,06	+0,89
[Ni ₂ (L ³) ₂ (ox)](ClO ₄) ₂ ·4MeOH, (24)	14,0	2,35	-40,0
[Co ₂ (L ³) ₂ (ox)](BF ₄) ₂ ·4MeOH, (25)	75,8	2,74	-9,4
[Fe ₂ (L ³) ₂ (ox)](BF ₄) ₂ ·4MeOH, (26)	-5,1	2,37	-6,60
[Ni ₂ (L ⁴) ₂ (ox)](ClO ₄) ₂ ·4H ₂ O·2C ₃ H ₆ O, (27)	15,6	2,28	-36,0
[Co ₂ (L ⁴) ₂ (ox)](BF ₄) ₂ ·4H ₂ O·2C ₃ H ₆ O, (28)	46,3	2,57	-10,8
[Fe ₂ (L ⁴) ₂ (ox)](BF ₄) ₂ ·4H ₂ O·2C ₃ H ₆ O, (29)	-70,2	2,09	-2,8

В случае соединений Fe(II) результаты моделирования также подтвердили слабый ферромагнитный обмен и малые осевые параметры ZFS (в см⁻¹): $D = 5,68$, $J = +0,84$ в **20** и $D = 5,93$, $J = +0,89$ в **23**. В случае соединений Co(II) **19** и **22** наблюдается заметное падение эффективного магнитного момента из-за большой

магнитной анизотропии. Процедура итерации показала для **19** и **22** очень большую плоскостную анизотропию (в см^{-1} , $D = + 66,1$ для **19**, $+61,5$ для **22**) и только очень слабый антиферромагнитный обмен учитывался для удовлетворительного моделирования магнитных данных (таблица 3.3). Однако из-за малого значения $|J|$ и очень большие ZFS, доминирующие в низкотемпературных данных, нельзя исключать слабое ферромагнитное взаимодействие в **19** и **22**.

Динамические магнитные измерения были проведены для димера Co(II) **19** и подтвердили медленную релаксацию намагниченности, индуцированную полем, характерную для молекулярных магнитов, и анализ времени релаксации показывает процессы прямой и комбинированной релаксации (рисунок 3.45).

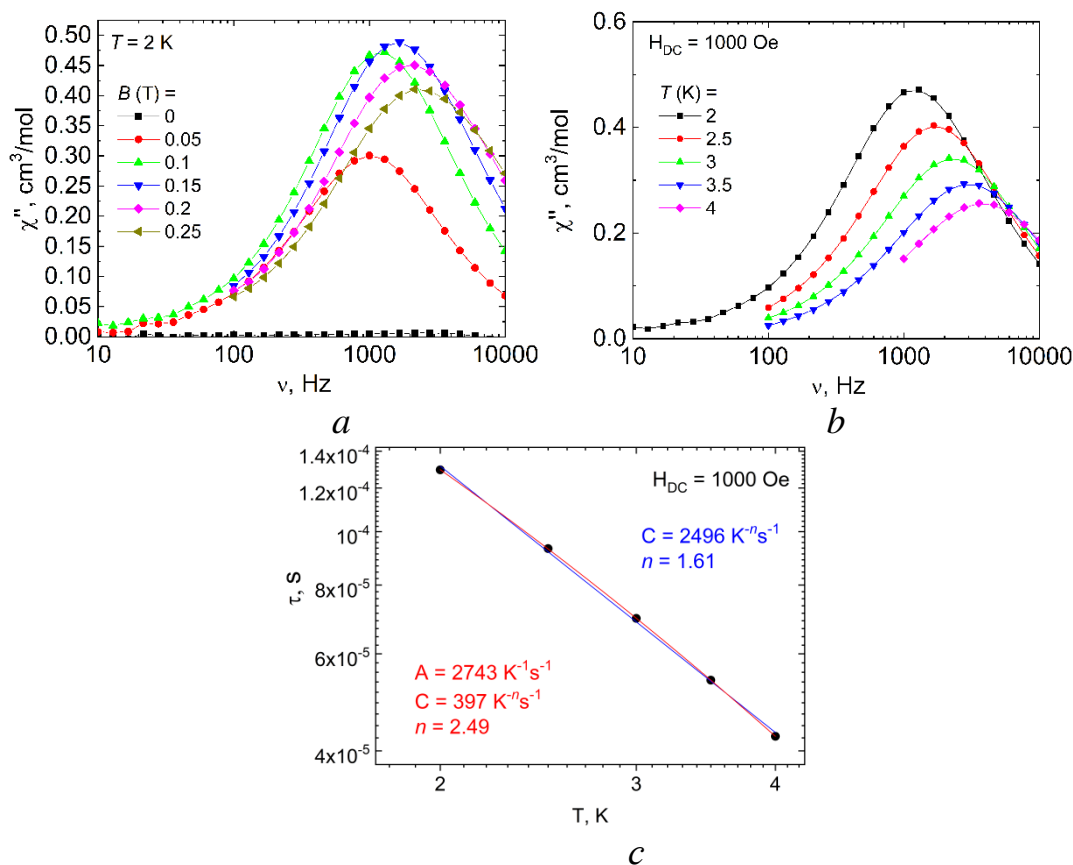


Рисунок 3.45 Данные по восприимчивости к переменному полю для **19**:
 (а) Магнитная восприимчивость (мнимая часть) χ'' при различных магнитных полях; (b) Магнитная восприимчивость χ'' в зависимости от температуры, измеренной при $H_{DC} = 0,1$ Тл; (с) Анализ времен релаксации, полученных из данных восприимчивости к переменному току для **19**, с процессом комбинационного расслабления (синяя линия) или с комбинацией прямого и комбинационного процессов (красная линия)

Полевая зависимость магнитной восприимчивости была измерена при $T = 2$ К, а статическое магнитное поле (B_{DC}) варьировалось от 0 до 0,25 Тл, это показало, что небольшой ненулевой B_{DC} необходим для подавления квантового туннелирования намагниченности. Поэтому данные о полевой зависимости восприимчивости в зависимости от температуры были получены при $B_{DC} = 0,1$ Тл, а анализ на основе однокомпонентной модели Дебая позволил определить время релаксации (τ). Закон Аррениуса использовался для аппроксимации температурной зависимости τ , что привело к значениям $\tau_0 = 1.0 \times 10^{-5}$ с, $U_{eff} = 6$ К. Кроме того, времена релаксации подбирались для комбинации Орбаховых и прямых членов, обеспечивая $A = 3624 \text{ K}^{-1}\text{s}^{-1}$, $\tau_0 = 6,4 \times 10^{-6}$ с, $U_{eff} = 11,4$ К (рисунок 3.46). Значения U_{eff} довольно малы по сравнению с полученным D-значением, что позволяет предположить, что ведущую роль играет другой процесс релаксации.

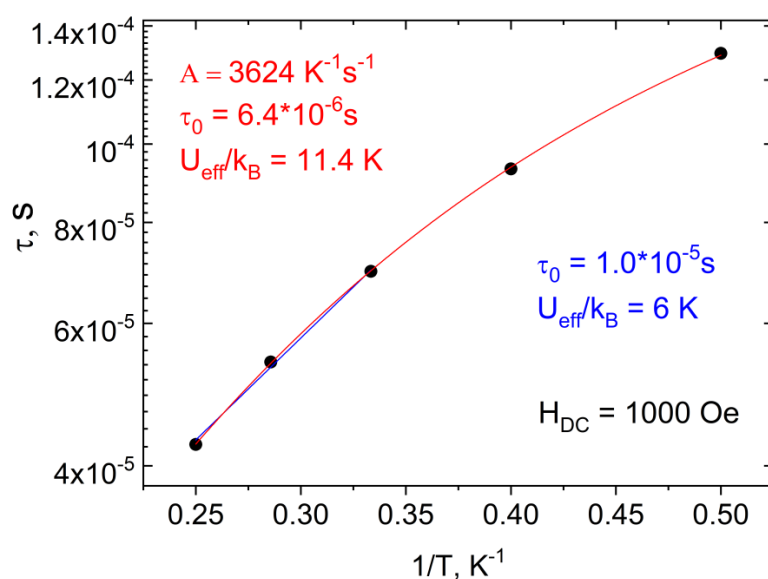


Рисунок 3.46 Анализ времени релаксации, полученного по данным восприимчивости к переменному току для **19** с законом Аррениуса (синяя линия) и с комбинацией прямого и Орбаховского процессов (красная линия)

Примечательной особенностью молекулярных структур комплексов **18-23** является образование металлоцикла $M-L_2-M$, позволяющего инкапсулировать

небольшие гостевые молекулы в его полости. Рациональный дизайн молекул-хозяев, которые могут избирательно распознавать гостей, является одним из главных достижений супрамолекулярной химии, поэтому исследования таких объектов актуальны для многих исследовательских групп. Несмотря на благоприятные расстояния $M \cdots M$ в исследованных комплексах и относительно большую полость, наши попытки внедрить различные лиганды, такие как пиразин, азид и оксалат-анион внутрь **18-23**, привели к выделению «пустых» комплексов-хозяев или к осаждению не поддающихся идентификации нерастворимых продуктов. В качестве альтернативного подхода мы исследовали, может ли молекула гостя быть захвачена внутрь хозяина во время самосборки. Путем обработки солей Ni(II), Co(II) и Fe(II) растворами H_2L^3 или H_2L^4 и оксалатом калия в соотношении 2: 2: 1 в растворах метанола или ацетона, были получены близкие по строению комплексы **24-26** и **27-29**, в которых оксалат-анион выступает в качестве внутреннего мостикового лиганда.

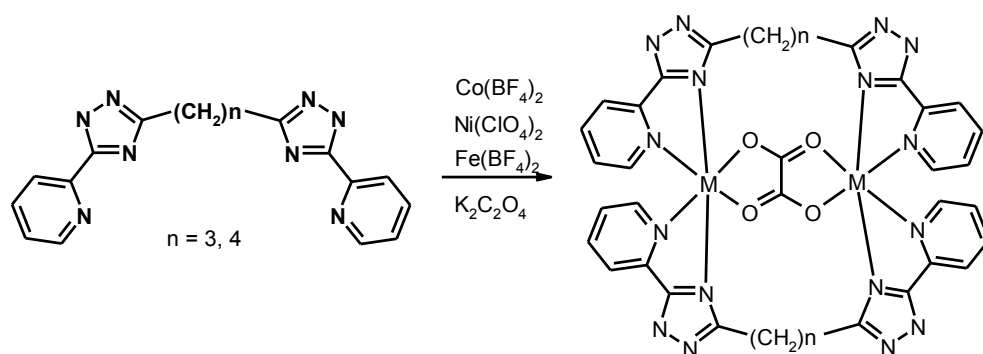


Рисунок 3.47 Схематические изображения образования комплексов

Спектры ES-MS комплексов **24-26** и **27-29**, образованных дитопными лигандами H_2L^3 и H_2L^4 , содержат пики, соответствующие $[M_2(L)_2(ox)A]^+$ и $[M_2(L)_2(ox)]^{2+}$, соответственно ($A - BF_4^-, ClO_4^-$), что указывает на образование биядерных металлоциклических структур в растворе (рисунок 3.48).

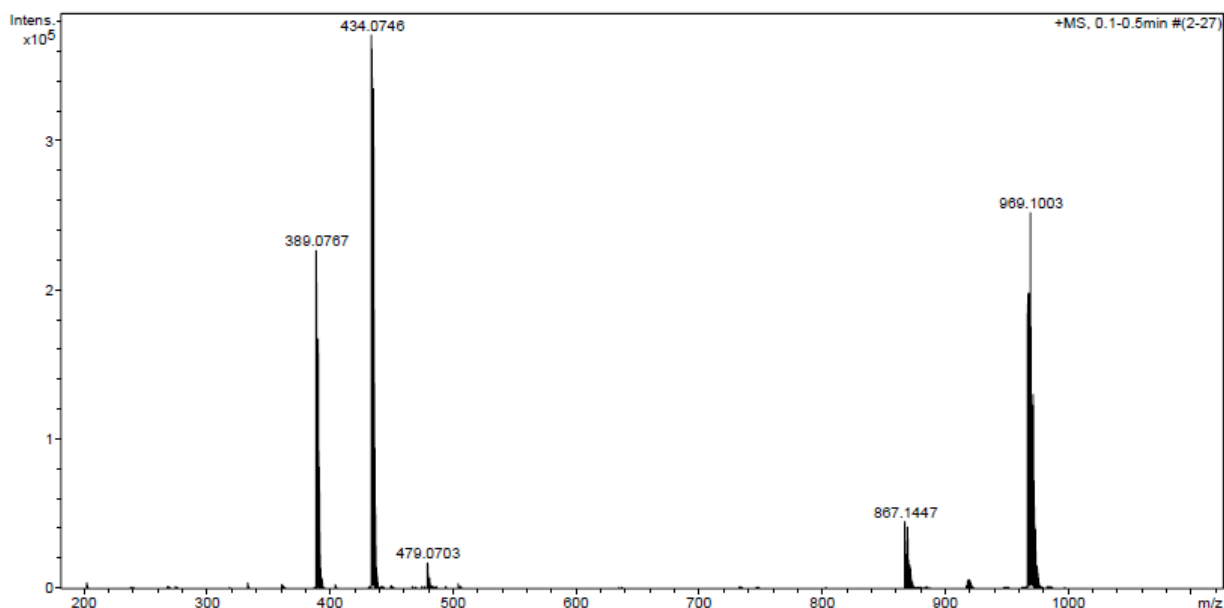


Рисунок 3.48 ESI-MS спектры для комплекса **24**

Комплексы Ni(II), Co(II), и Fe(II) **24-29** структурно охарактеризованы методом РСА и имеют одинаковую базовую структуру, хотя наблюдается и несколько структурных особенностей. Полученные комплексы изоструктурны. Молекулярные структуры **24** и **26** показывают, что H_2L^3 действует как мостиковый лиганд между двумя металлическими центрами в расположении «лицом к лицу», и они координируют катионы металлов двумя бидентатными пиридилтриазолильными хелатирующими фрагментами (рисунок 3.49).

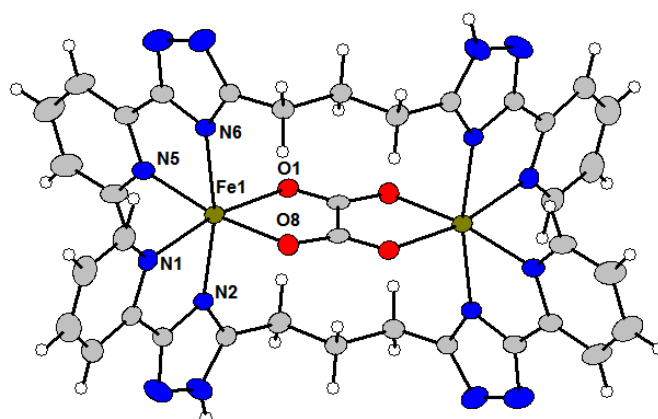


Рисунок 3.49 Структура комплексного катиона в **26**

Образование двухъядерного комплекса дополнительно стабилизируются мостиковым соединением оксалатного лиганда (ox^{2-}) с образованием ядра $\{\text{M}_2(\mu\text{-ox})\}^{2+}$. Поэтому каждый металлический центр является гексакоординированным с искаженной октаэдрической геометрией координационного полиэдра.

В $[\text{Ni}_2(\text{L}^3)_2(\text{ox})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{MeOH}$ все длины связей M-L лежат в диапазоне 2,07–2,13 Å, тогда как Ni-N_{py} являются самыми длинными (2,121 и 2,123 Å), а Ni-O - самыми короткими (2,070 Å). Образование ядра $\{\text{Ni}_2(\mu\text{-ox})\}^{2+}$ приводит к довольно короткому разделению Ni \cdots Ni, равному 5,392 Å.

Длина связи Fe-N в **26** (2,15–2,21 Å) указывает на высокоспиновое состояние атома Fe(II) в данном комплексе, что ожидаемо, учитывая природу набора доноров лигандов. Обе связи Fe-O немного короче (2,11–2,12 Å). Опять же, образование ядра $\{\text{Fe}_2(\mu\text{-ox})\}^{2+}$ приводит к довольно короткому расстоянию Fe...Fe 5,515 Å. Взаимное расположение двух бидентатных триазолилпиридиновых фрагментов отличается по сравнению с ранее осаждавшимися структурами комплексов. Величина угла между среднеквадратичными плоскостями триазолилпиридиновых фрагментов, расположенных на одном и том же лиганде, принимает довольно большие значения: 90,0° в **24** и 88,6 в **26**.

Молекулы метанола в кристаллических структурах изоструктурных комплексов **24** и **26** были сильно разупорядочены. Решить проблему удалось, используя ограничения, но полученный результат не обеспечил физически обоснованную модель без очень коротких контактов Н...Н возникающих между атомами водорода и молекулами растворителя. В связи с чем при дальнейшем уточнении структур, электронную плотность молекул метанола удалили с помощью процедуры SQUEEZE. Нековалентные контакты, в которые не входят молекулы растворителя, являются слабыми, включают в основном π взаимодействия С-Н \cdots О и С-Н. Примечательно, что взаимодействия между соседними комплексными молекулами обеспечиваются короткими контактами N \cdots N (рисунок 3.39) между атомами триазолила азота. Эти довольно короткие взаимодействия (в Å, $d(\text{N} \cdots \text{N}) = 2,867(5)$ в **24**, $2,903(5)$ в **26**), скорее всего,

представляют собой водородные связи с неупорядоченными атомами водорода между положениями 1 и 2 в триазолильных кольцах.

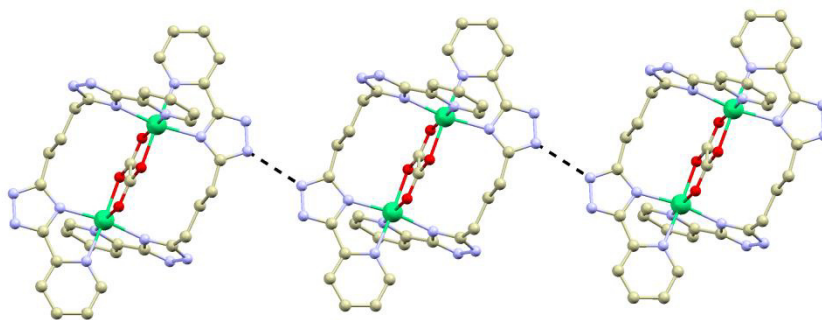


Рисунок 3.50 Образование водородной связи (черные пунктирные линии) в 24. Атомы водорода (за исключением тех, которые участвуют в водородных связях) были опущены для ясности

Комплексы **27-29** относятся к изоструктурному ряду (пространственная группа $P2_1/c$). Увеличение длины спейсера от трех метиленовых групп к четырем не оказывает влияния на способ координации лиганда. Биядерные комплексы $[M_2(H_2L^4)_2(\mu\text{-ox})]^{2+}$, близки по строению ряду катионов $[M_2(H_2L^3)_2(\mu\text{-ox})]^{2+}$ и состоят из двух лигандов H_2L^4 и одного оксалатного лиганда, связывающего два атома металла. В качестве примера на рисунке 3.51 приведена молекулярная структура катиона $[Ni_2(H_2L^4)_2(\mu\text{-ox})]^{2+}$ характерная для **27-29**.

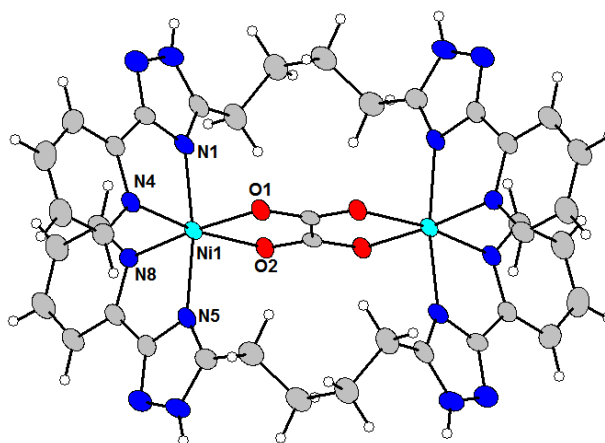


Рисунок 3.51 Структура комплексного катиона в 27

Атомы металлов принимают ожидаемую искаженную октаэдрическую координационную геометрию, в которой они координируются четырьмя атомами азота (из двух триазолилпиридиновых групп лигандов H_2L^4) и двумя кислородами

оксалат-аниона. Длина связей вокруг Co(II) и Fe(II) соответствует ожидаемым для высокоспинового состояния, а средняя длина связей ML уменьшается в ряду Fe (2,162 Å) > Co (2,131 Å) > Ni (2,089). Å). Внутренние димерные расстояния M ... M довольно короткие: 5,436 Å в **27**, 5,522 Å в **28** и 5,569 Å в **29**. При расположении лицом к лицу скоординированные лиганды L⁴ располагаются в форме «бабочки». Большая длина спейсера (по сравнению с L³) и жесткость ядра {M₂ (μ-ox)}²⁺ привели к образованию этой нетипичной конформации алифатической цепи.

Углы между плоскостями наименьших квадратов триазолилпиридиновых фрагментов, расположенных на одном и том же лиганде H₂L⁴, очень похожи на те, которые наблюдаются в ряду **24-26**: 89,9 ° для **27**, 89,0 ° для **28** и 88,9 ° для **29**.

В кристаллических структурах **27-29** наиболее важные нековалентные контакты обеспечиваются водородными связями, включающими комплексные катионы, анионы (ClO₄⁻ в **27**, BF₄⁻ в **28** и **29**) и решеток молекул растворителя (ацетон и вода). Связь между соседними комплексными молекулами в кристаллических структурах обеспечивается двумя кристаллическими молекулами воды, когда одна из них образует водородную связь N-H ... O (в качестве акцептора водородной связи) с триазолильной группой N-H (в Å, d (N ... O) = 2,681 (6) для **27**; 2,618 (3) для **28**, 2,677 (3) для **29**). Эта молекула воды далее образует две водородные связи O-H...O, одну с молекулой ацетона (в Å, d (O ... O) = 2,854 (4) для **27**; 2,834 (3) для **28**; 2,820 (2) для **29**) и вторую с другой молекулой кристаллической воды (в Å, d (O ... O) = 2,695 (6) для **27**; 2,713 (3) для **28**; 2,720 (4) для **29**). Также образуются две водородные связи O-H ... O / F, одну с оксалатным лигандом (в Å, d (O ... O) = 2,853 (4) для **27**; 2,888 (2) для **28**; 2,887 (2) для **29**) и вторую с анионом (в Å, d (O ... O) = 2,827 (7) для **27**; d (O ... F) = 2,779 (3) для **28**; 2,752 (4) для **29**). Кроме того, анион стабилизируется водородной связью между N-H -группой триазолильных групп и атомом кислорода / фтора аниона (d (N ... O) = 2,872 (6) для **27**, d (N ... F) = 2,818 (3) для **28**, 2,819 (4) для **29**).

Соединения **24-29** являются биядерными соединениями, включающими в свою структуру ядро {M₂(ox-ox)}²⁺, ранее известное своими сильными магнитными обменными взаимодействиями. График температурной зависимости

магнитной восприимчивости для **24-29** (рисунок 3.52 а - f), содержит четкий максимум при низких температурах, что указывает на реализацию антиферромагнитных взаимодействий между атомами металла. Значения μ_{eff}/μ_B для этих соединений, как и ранее, оказывается при комнатной температуре больше, чем значения чисто спинового значения, что указывает на значительный вклад орбитальной составляющей: $\mu_{\text{eff}}/\mu_B = 4,6$ для **24** и **27**; $7,1$ для **25** и $7,0$ для **28**; $7,9$ для **26** и $7,0$ для **29**.

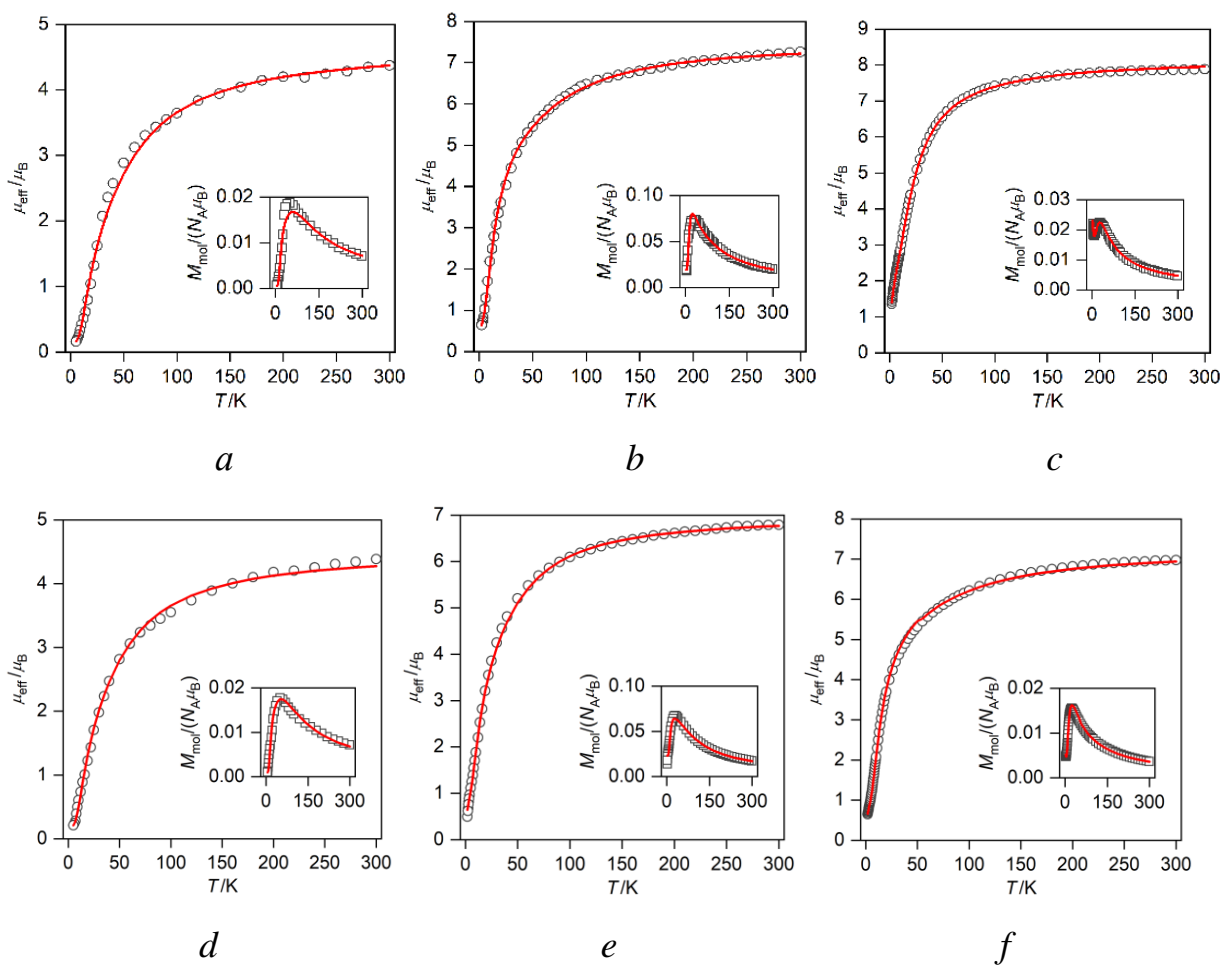


Рисунок 3.52 Магнитные данные для **24** (a), **25** (b), **26** (c), **27** (d), **28** (e) и **29** (f) изображены как температурная зависимость магнитного момента, рассчитанная по молярной намагниченности, измеренная при $B = 0,5$ Тл, показана на вставке. Экспериментальные данные показаны в виде пустых кружков, подогнанные данные показаны в виде красных линий

В данных соединениях резкое снижение μ_{eff}/μ_B начинается примерно со 100 К, и при экстраполяции $\mu_{\text{eff}}/\mu_B = 0$ при 0 К, что опять указывает на основное состояние спина $S = 0$ и довольно сильное антиферромагнитное взаимодействие (рисунок 3.52). Поэтому магнитные данные **24-29** были аппроксимированы с использованием спинового гамильтониана для димера (уравнение 3.16).

Процедура подгонки показала отрицательные значения параметров изотропного обменного взаимодействия и большую магнитную анизотропию (в см^{-1}): $J = -40,0$, $D = +14,0$ для **24**; $J = -36,0$, $D = +15,6$ для **27**, $J = -9,4$, $D = +75,8$ для **25**, $J = -10,8$, $D = +46,3$ для **28**, $J = -6,60$, $D = -5,1$ для **26**, $J = -2,8$, $D = -70,2$ для **29** (таблица 3.3). Довольно большое значение D для комплекса **29** может быть рационализировано тем, что он обладает большей симметричной длиной связи внутри хромофора $\{\text{FeN}_4\text{O}_2\}$, чем комплекс **26**, поэтому расщепление основного состояния T_{2g} идеализированной симметрии O_h электронной конфигурации $3d^6$ является менее выраженным, что приводит к большему вкладу орбитального момента импульса возбужденных состояний в тензор расщепления нулевого поля.

В случае соединений с оксалатными мостиками расчеты были выполнены для комплексов **24**, **26** и **27-29** с использованием подходов Руиса и Ямагучи, (таблица 3.4).

Таблица 3.4 Параметры изотропного обмена, рассчитанные DFT-методом в базе B3LYP/def2-TZVP

Катион	J^{Ruiz} (см^{-1})	J^{Yam} (см^{-1})	J^{exp} (см^{-1})
$[\text{Co}_2(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ для 19	+0,10	+0,14	-0,082
$[\text{Ni}_2(\text{L}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ для 21	+0,006	+0,009	+1,65
$[\text{Co}_2(\text{L}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ для 22	+0,12	+0,16	-0,035
$[\text{Ni}_2(\text{L}^3)_2(\text{ox})]^{2+}$ для 24	-42,1	-63,1	-40,0
$[\text{Fe}_2(\text{L}^3)_2(\text{ox})]^{2+}$ для 26	-8,0	-10,0	-6,6
$[\text{Ni}_2(\text{L}^4)_2(\text{ox})]^{2+}$ для 27	-41,1	-61,6	-36,0
$[\text{Co}_2(\text{L}^4)_2(\text{ox})]^{2+}$ для 28	-13,8	-18,4	-10,8
$[\text{Fe}_2(\text{L}^4)_2(\text{ox})]^{2+}$ для 29	-7,6	-9,5	-2,8

Подход Руиса довольно хорошо согласуется с экспериментом. Графики спиновой плотности, показывающие состояние спина BS, показаны для $[\text{Co}_2(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ из **19** и для $[\text{Ni}_2(\text{L}^4)_2(\text{ox})]^{2+}$ из **27** на рисунке 3.53.

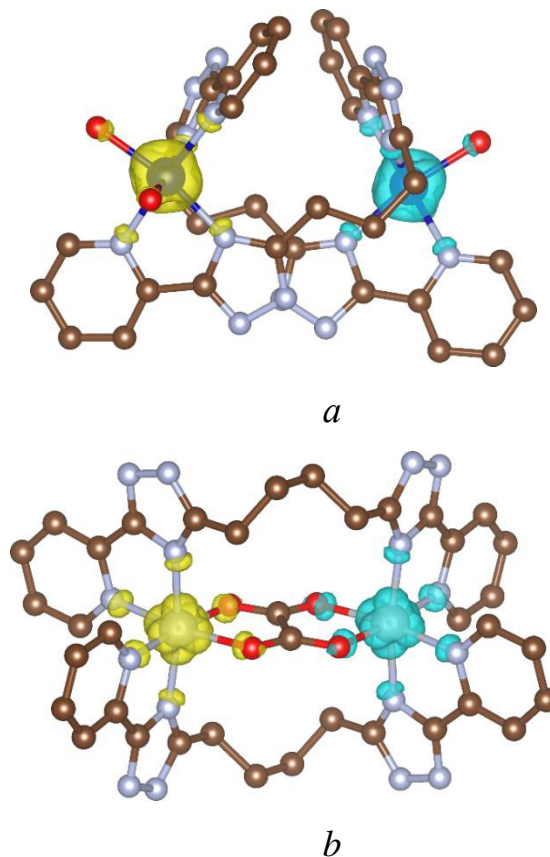


Рисунок 3.53 Рассчитанное распределение спиновой плотности спиновых состояний с нарушенной симметрией для $[\text{Co}_2(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ из **19** (a) и для $[\text{Ni}_2(\text{L}^4)_2(\text{ox})]^{2+}$ из **27** (b) с использованием $\text{B3LYP} / \text{de2-TZVP}$. Положительные и отрицательные спиновые плотности представлены желтой и голубой поверхностями соответственно. Поверхности изоплотности нанесены с отсечением $0,01 \text{ ea}_0^{-3}$. Атомы водорода не показаны для ясности

Таким образом, лиганды H_2L^3 и H_2L^4 , несмотря на довольно длинный канал суперобмена, вторично способствуют слабому ферромагнитному обмену между ионами Ni(II) и Fe(II). Теоретические расчеты, основанные на теории DFT и функционале B3LYP, подтвердили, что добавление второго мостикового лиганда - оксалата приводит к довольно сильному антиферромагнитному обмену между ионами металлов.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы и изучены координационные соединения никеля(II), кобальта(II), железа(II) и меди(II) со спейсерированными бис(2-пиридил-1,2,4-триазалил)алканами, содержащими два хелатофорных фрагмента, соединенных подвижным полиметиленовым мостиком. Показана возможность использования спейсерного подхода как метода управления составом и строением координационных соединений данного типа. Установлено, что конформационная подвижность спейсера позволяет реализовать различные способы координации за счет изменения пространственного расположения пиридилтриазольных фрагментов.

2. Дополнительными факторами, определяющими особенности саморганизации спейсерированных бис(2-пиридил-1,2,4-триазалил)алканов в реакциях комплексообразования, являются природа металла и противоиона, а также соотношение реагентов. Совокупностью спектральных методов и методом рентгеноструктурного анализа, показано, что спейсерированные 2-пиридил-1,2,4-триазолы и ионы 3d-ряда в реакции комплексообразования образуют структуры разной ядерности в зависимости от длины спейсера: би-, тетра и октаядерные для монометиленового производного, моноядерные для диметиленового и биядерные для три- и тетраметиленовых производных.

3. Использование в процессах целенаправленного синтеза по механизму самосборки дополнительных бинуклеирующих анионных лигандов (хлорид, азид или оксалат-анионы) стабилизирует бидентатный способ координации спейсерированных 2-пиридил-1,2,4-триазолов.

4. Методами магнетохимии исследованы параметры, каналы и механизмы обменного взаимодействия между парамагнитными центрами. Обнаружено, что в биядерных комплексах реализуется внутримолекулярный обмен через цепочку σ -связей полиметиленового мостика. Теоретическими расчетами продемонстрирована возможность образования протяженных

молекулярных орбиталей, объясняющая перенос спиновой плотности через спейсер.

5. Комплексообразование 1,2-бис(5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ил)этана с перхлоратом меди(II) вызывает перегруппировку лиганда, приводящую к образованию комплекса $[\text{Cu}_3(\text{OH})\text{Na}_2(\text{L}')_6](\text{ClO}_4)$, где L' - 3,5-биспиридилтриазолат-анион. Установлено, что для трехъядерного комплекса $[\text{Cu}_3(\text{OH})\text{Na}_2(\text{L}')_6](\text{ClO}_4)$, при $T < 10 \text{ K}$ реализуется антисимметричный обмен, что подтверждается анализом температурной зависимости магнитной восприимчивости, спектров ЭПР, а также теоретическими расчетами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ahmad, N. Discrete metal-carboxylate self-assembled cages: Design, synthesis and applications / N. Ahmad, A. H. Chughtaia, H. A. Younusa, F. Verpoort // *Coordination Chemistry Reviews.*— 2014. — V. 280. — P. 1–27.
2. Chi, Y. Metal complexes with pyridyl azolates: Design, preparation and applications / Y. Chia, B. Tonga, P.T. Chouc // *Coordination Chemistry Reviews.*— 2014. — V. 281. — P. 1–25.
3. Vardhan, H. Self-assembled metal–organic polyhedra: An overview of various applications / H. Vardhan, M. Yusubov, F. Verpoort // *Coordination Chemistry Reviews.*— 2016. — V. 306. — Part 1. — P. 171–194.
4. Castro, I. Dicopper(II) pyrazolenophanes: Ligand effects on their structures and magnetic properties / I. Castro, W. P. Barros, M. L. Calatayud, F. Lloret, N. Marino, G. D. Munno, H. O. Stumpf, R. Ruiz-García, M. Julve // *Coordination Chemistry Reviews.* — 2016. — V. 315. — P. 135–152.
5. Zhang, J.-P. Crystal engineering of binary metal imidazolate and triazolate frameworks / J.-P. Zhang, X.-M. Chen // *Chemical Communications.* — 2006. — V. 0. — P. 1689–1699.
6. Aromí, G. Triazoles and tetrazoles: Prime ligands to generate remarkable coordination materials / G. Aromí, L. A. Barrios, O. Roubeau, P. Gamez // *Coordination Chemistry Reviews.*— 2011. — V.255. — № 5-6. — P. 485–546.
7. Haasnoot, J.G. Mononuclear, oligonuclear and polynuclear metal coordination compounds with 1,2,4-triazole derivatives as ligands / J.G. Haasnoot // *Coordination Chemistry Reviews.* — 2000. — V. 200–202. — P. 131–185.
8. Klingele, M.H. The coordination chemistry of 4-substituted 3,5-di(2-pyridyl)-4*H*-1,2,4-triazoles and related ligands / M.H. Klingele, S. Brooker // *Coordination Chemistry Reviews.*— 2003. — V. 241. — № 1-2. — P. 119–132.
9. Yu, J.-H. Designed Assemblies of Metal Halo and Pseudohalo Coordination

Polymers with Bridging 1-Substituted Ditetrazoles / J.-H. Yu, K. Mereiter, N. Hassan, C. Feldgitscher, W. Linert // *Crystal Growth & Design*. – 2008.– V. 8. – № 5. – P. 1535–1540.

10. Ouellette, W. Solid state coordination chemistry of metal-1,2,4-triazolates and the related metal-4-pyridyltetrazolates / W. Ouellette, S. Jones, J. Zubieta // *CrystEngComm*.– 2011. – V. 13. – P. 4457–4485.

11. Pettinari, C. Coordination polymers and metal–organic frameworks based on poly(pyrazole)-containing ligands / C. Pettinari, A. Tăbăcaru, S. Gallic // *Coordination Chemistry Reviews*.– 2016. – V. 307. – Part 1. – P. 1–31.

12. Tabacaru, A. Enlarging an Isorecticular Family: 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-bipyrazolato-Based Porous Coordination Polymers / A. Tabacaru, C. Pettinari, I. Timokhin, F. Marchetti, F. Carrasco-Marin, F.J.Maldonado-Hodar, S. Galli, N. Masciocchi // *Crystal Growth & Design*. – 2013. – V. 13. – № 7. – P. 3087–3097.

13. Boldog, I. 4,4'-Bipyrazolyl: new bitopic connector for construction of coordination networks / I. Boldog, J. Sieler, A.N. Chernega, K.V. Domasevitch // *Inorganica Chimica Acta*. – 2002. – V. 338. – № 14. – P. 69–77.

14. Tabacaru, A. Bis(pyrazolato)-Based Metal–Organic Frameworks Fabricated with 4,4'-Bis((3,5-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)methyl)biphenyl and Late Transition Metals / A. Tabacaru, C. Pettinari, F. Marchetti, S. Galli, N. Masciocchi // *Crystal Growth & Design*. – 2014. – V. 14. – № 6. – P. 3142–3152.

15. Tabacaru, A. Pro-porous Coordination Polymers of the 1,4-Bis((3,5-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)-methyl)benzene Ligand with Late Transition Metals / A. Tabacaru, C. Pettinari, N. Masciocchi, S. Galli, F. Marchetti, M. Angjellari // *Inorganic Chemistry*.– 2011. – V. 50. – № 22. – P. 11506–11513.

16. Xia, J. Copper(I) Cyanide Coordination Polymers Constructed from Bis(Pyrazole-1-yl)alkane Ligands: Observation of the Odd-Even Dependence in the Structures / J. Xia, Z. Zhang, W. Shi, J. Wei, P. Cheng // *Crystal Growth & Design*. – 2010. – V. 10. – № 5. – P. 2323–2330.

17. Mena, H. Synthesis and characterization of metal-organic and supramolecular compounds based on the 1,2-bis(1,2,4-triazol-4-yl)ethane ligand: PhD thesis. / Hesham Mena. - Albert-Ludwigs-Universitt Freiburg im Breisgau, 2008. – 195 p.

18. Zhang, Y. M. A novel dimeric zinc(II) complex: bis-[μ -1,2-bis-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethane- $\kappa^4N^4:N^4$]-bis- [diisothio-cyanato-zinc(II)] / Y. M. Zhang, Y. P. Zhang, B.L. Li, Y. Zhang // Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications. – 2007. – V. 63. – № 3. – P. 120–122.

19. Garcia, Y. Crystal Structure, Magnetic Properties, and Fe Mossbauer Spectroscopy of the Two-Dimensional Coordination Polymers [M(1,2-bis(1,2,4-triazol-4-yl)ethane)₂(NCS)₂] (MII) Fe, Co) / Y. Garcia, G. Bravic, Ch. Gieck, D. Chasseau, W. Tremel, P. Gultlich // Inorganic Chemistry.– 2005. – V. 44. – № 26. – P. 9723–9730.

20. Liang, N. Anion-controlled four silver coordination polymers with flexible bis(1,2,4-triazol-4-yl)ethane / N. Liang, Y.-F. Cui, D.-Y. Yuan, B.-L. Li, H.-Y. Li // Inorganica Chimica Acta. – 2011. – V. 376. – № 1. – P. 612–618.

21. Li, B. The infinite double-stranded chain polymer catena-poly [[bis(dicyanamido)zinc(II)]-di- μ -1,2-bis(1,2,4-triazol-1-yl)ethane- $\kappa^4N^4:N^4$] / B. Li, B. Li, X. Zhu, L. Zhu, Y. Zhang // Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications. – 2003. – V. 59. – № 9. – P. 350–351.

22. Absmeier, A. Both Spacer Length and Parity Influence the Thermal and Light-Induced Properties of Iron(II) α , ω Bis(tetrazole-1-yl)alkane Coordination Polymers / A. Absmeier, M. Bartel, Ch. Carbonera, G. N. L. Jameson, P. Weinberger, A. Caneschi, K. Mereiter, J. Letard and W. Linert // Chemistry - A European Journal. – 2006. – V. 12. – № 8. – P. 2235–2243.

23. Shena, X.-P. Poly[[cyanatocobalt(II)]bis[*l*-1,4-bis(1,2,4-triazol-1-ylmethyl)benzene]] / X.-P. Shena, H. Zhou // Acta Crystallographica Section E.– 2006. – V.62. – № 12. – P. 3548–3550.

24. Albada, G. A. Two Examples of Novel and Unusual Double-Layered, Two-Dimensional CuII Compounds with Bridging 1,3-Bis(1,2,4-triazol-1-yl)propane / G. A. van Albada, R. C. Guijt, J. G. Haasnoot, M. Lutz, A. L. Spek, J. Reedijk // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2000. – V.2000. – № 1. – P. 121–126.

25. Bondar, O. A. New microporous copper(II) coordination polymers based upon bifunctional 1,2,4-triazole/tetrazolate bridges / O. A. Bondar, L. V. Lukashuk, A. B. Lysenko, H. Krautscheid, E. B. Rusanov, A. N. Chernegac, K. V. Domasevitch // *CrystEngComm.* – 2008. – V. 10. – P. 1216–1226.

26. Grunert, C.M. Structure and Physical Properties of [μ -Tris(1,4-bis(tetrazol-1-yl)butane-N₄,N₄')iron(II)] Bis(hexafluorophosphate), a New Fe(II) Spin-Crossover Compound with a Three-Dimensional Threefold Interlocked Crystal Lattice / C. M. Grunert, J. Schweifer, P. Weinberger, W. Linert // *Inorganic Chemistry.* – 2004. – V. 43. – № 1. – P. 155–165.

27. Bronisz, R. Synthesis and Characterisation of Coordination Polymers of CuII and ZnII with 1,3-Bis(1,2,3,4-tetrazol-2-yl)propane – Rotational Freedom of the Donor Group Favours Structural Diversification/ R. Bronisz // *European Journal of Inorganic Chemistry.* – 2004. – V. 2004. – № 18. – P. 3688–3695.

28. Liu, P. Cobalt(II) Coordination Networks Dependent upon the Spacer Length of Flexible Bis(tetrazole) Ligands /P. Liu, A. Cheng, Q. Yue, N. Liu, W. Sun, E. Gao // *Crystal Growth & Design.* – 2008. – V. 8. – № 5. – P. 1668–1674.

29. Quesada, M. [Fe(μ -btzmp)₂(btzmp)₂](ClO₄)₂: doubly-bridged 1D spin-transition bistetrazole-based polymer showing thermal hysteresis behavior / M. Quesada, H. Kooijman, P. Gamez, J. S. Costa, P. J. Koningsbruggen, P. Weinberger, M. Reissner, A.L. Spek, J. G. Haasnoot, J. Reedijka // *Dalton Transactions.* – 2007. – V. 0. – № 46. – P. 5434–5440.

30. Schweifer, J. Catena- $[\mu$ -Tris(1,2-bis(tetrazol-1-yl)ethane-N₄,N₄')iron(II)] bis(tetrafluoroborate): synthesis, structure, spectroscopic and magnetic characterization of a chain-type coordination polymer spin-crossover compound / J. Schweifer, P. Weinberger, K. Mereiter, M. Boca, Ch. Reichl, G. Wiesinger, G. Hilscher, P. J. Koningsbruggen, H. Kooijman, M. Grunert, W. Linert // *Inorganica Chimica Acta.* – 2002. – V. 339. – P. 297–306.

31. Lin, T.-Y. The Empirical Correlation between Hydrogen Bonding Strength and Excited-State Intramolecular Proton Transfer in 2-Pyridyl Pyrazoles / T.-Y. Lin, K.-

C. Tang, S.-H. Yang, J.-Y. Shen, Y.-M. Cheng, H.-A. Pan, Y. Chi, P.-T. Chou // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2012. – V. 116. – № 18 – P. 4438–4444.

32. Wang, D. The Clicked Pyridyl-Triazole Ligand: From Homogeneous to Robust, Recyclable Heterogeneous Mono- and Polymetallic Palladium Catalysts for Efficient Suzuki–Miyaura, Sonogashira, and Heck Reactions / D. Wang, D. Denux, J. Ruiz, D. Astruc // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2013. – V. 355. – № 1. – P. 129–142.

33. Orselli, E. Blue-Emitting Iridium Complexes with Substituted 1,2,4-Triazole Ligands: Synthesis, Photophysics, and Devices / E. Orselli, G.S. Kottas, A.E. Konradsson, P. Coppo, R. Froehlich, L. De Cola, A. van Dijken, M. Buechel, H. Boerner // *Inorganic Chemistry*. – 2007. – V. 46. – № 26. – P. 11082–11093.

34. Chen, J.-L. Synthesis, Characterization, and Photophysical Properties of Heteroleptic Copper(I) Complexes with Functionalized 3-(2'-Pyridyl)-1,2,4-triazole Chelating Ligands / J.-L. Chen, X.-F. Cao, J.-Y. Wang, L.-H. He, Z.-Y. Liu, H.-R. Wen, Z.-N. Chen // *Inorganic Chemistry*. – 2013. – V. 52. – № 17. – P. 9727–9740.

35. Orselli, E. 1,2,3-Triazolyl-pyridine derivatives as chelating ligands for blue iridium(III) complexes. Photophysics and electroluminescent devices / E. Orselli, R.Q. Albuquerque, P.M. Fransen, R. Froehlich, H.M. Janssen, L. DeCola // *Journal of Materials Chemistry*. – 2008. – V. 18. – № 38. – P. 4579–4590.

36. Liu, S. “Click” Synthesis of Heteroleptic Tris-Cyclometalated Iridium(III) Complexes: Cu(I) Triazolide Intermediates as Transmetalating Reagents / S. Liu, P. Muller, M.K. Takase, T.M. Swager // *Inorganic Chemistry*. – 2011. – V. 50. – № 16. – P. 7598–7609.

37. Felici, M. Ir(III) and Ru(II) Complexes Containing Triazole-Pyridine Ligands: Luminescence Enhancement upon Substitution with β -Cyclodextrin / M. Felici, P. Contreras-Carballada, Y. Vida, J.M.M. Smits, R.J.M. Nolte, L. De Cola, R.M. Williams, M.C. Feiters // *Chemistry - A European Journal*. – 2009. — V. 15. – № 47. – P. 13124–13134.

38. Mann, K.L.V. Synthesis and coordination chemistry of the tetradentate chelating ligand 1,3-bis[3-(2-pyridyl)pyrazol-1-yl]propane: crystal structures of

complexes with FeII, CuII, ZnII, AgI and PbII / K.L.V. Mann, J.C. Jeffery, J.A. McCleverty, M.D. Ward // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions: Inorganic Chemistry.*– 1998. — V. 0. – № 18. – P. 3029–3036.

39. Mann, K.L.V. Synthesis and coordination chemistry of the compartmental tetradentate ligand bis[3-(2-pyridyl)pyrazol-1-yl]methane / K.L.V. Mann, J.C. Jeffery, J.A. McCleverty, P. Thornton, M.D. Ward. // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions: Inorganic Chemistry.* – 1998. – V. 0. – № 1. – P. 89–90.

40. Sykes, D. Sensitisation of Eu(III)- and Tb(III)-based luminescence by Ir(III) units in Ir/lanthanide dyads: evidence for parallel energy-transfer and electron-transfer based mechanisms / D. Sykes, A.J. Cankut, N.M. Ali, A. Stephenson, S.J.P. Spall, S.C. Parker, J.A. Weinstein, M.D. Ward // *Dalton Transactions.*– 2014. – V. 43. – № 17. – P. 6414–6428.

41. Mishra, V. Coordination versatility of 1,3-bis[3-(2-pyridyl)pyrazol-1-yl]propane: Co(II) and Ni(II) complexes / V. Mishra, F. Lloret, R. Mukherjee // *Inorganica Chimica Acta.*– 2006. – V. 359. – № 12. – P. 4053–4062.

42. Fleming, J. S. Anion-Templated Assembly of a Supramolecular Cage Complex / J.S. Fleming, K.L.V. Mann, C.-A. Carraz, E. Psillakis, J.C. Jeffery, J.A. McCleverty, M.D. Ward // *Angewandte Chemie International Edition.* – 1998. – V. 37. – № 9. – P. 1279–1281.

43. Hartshorn, C. M. Bis(3-(2-pyridyl)pyrazol-1-ylmethyl)benzenes: doubly-chelating binucleating ligands and encapsulation of a linear trisilver(I) moiety / C.M. Hartshorn, P.J. Steel. // *Inorganic Chemistry Communications.* – 2000. – V. 3. – № 9. – P. 476–481.

44. Tidmarsh, I.S. Further investigations into tetrahedral M4L6 cage complexes containing guest anions: new structures and NMR spectroscopic studies / I.S. Tidmarsh, B.F. Taylor, M.J. Hardie, L. Russo, W. Clegg, M.D. Ward // *New Journal of Chemistry.* – 2009. – V. 33. – № 2. – P. 366–375.

44. Paul, R. L. Complexes of a bis-bidentate ligand with d^{10} ions: a mononuclear complex with Ag(I), and a tetrahedral cage complex with Zn(II) which encapsulates a

fluoroborate anion / R.L. Paul, Z.R. Bell, J.C. Jeffery, L.P. Harding, J.A. McCleverty, M.D. Ward // *Polyhedron*. – 2003. – V. 22. – № 5. – P. 781–787.

45. Hall, B.R. A family of tetrahedral coordination cages with different symmetries by assembly of bis-bidentate bridging ligands with first-row transition metal dications / B.R. Hall, H. Adams, M.D. Ward // *Journal of Supramolecular Chemistry*. – 2012. – V. 24. – № 7. – P. 499–507.

46. Stephenson, A. Molecular squares, cubes and chains from self-assembly of bis-bidentate bridging ligands with transition metal dications / A. Stephenson, M.D. Ward // *Dalton Transactions*. – 2011. – V. 40. – № 40. – P. 10360–10369.

47. Paul, R.L. Structures and anion-binding properties of M₄L₆ tetrahedral cage complexes with large central cavities / R.L. Paul, S.P. Argent, J.C. Jeffery, L.P. Harding, J.M. Lynam, M.D. Ward // *Dalton Transactions*. – 2004. – V. 0. – № 21. – P. 3453–3458.

48. Hall, B.R. Structures, host–guest chemistry and mechanism of stepwise self-assembly of M₄L₆ tetrahedral cage complexes / B.R. Hall, L.E. Manck, I.S. Tidmarsh, A. Stephenson, B.F. Taylor, E.J. Blaikie, D.A.V. Griend, M.D. Ward // *Dalton Transactions*. – 2011. – V. 40. – № 45. – P. 12132–12145.

49. Najar, A.M. Cubes, Squares, and Books: A Simple Transition Metal/Bridging Ligand Combination Can Lead to a Surprising Range of Structural Types with the Same Metal /Ligand Proportions / A.M. Najar, I.S. Tidmarsh, H. Adams, M.D. Ward // *Inorganic Chemistry*. – 2009. – V. 48. – № 24. – P. 11871–11881.

50. Stephenson, A. Structures and Dynamic Behavior of Large Polyhedral Coordination Cages: An Unusual Cage-to-Cage Interconversion / A. Stephenson, S.P. Argent, T. Riis-Johannessen, I.S. Tidmarsh, M.D. Ward // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – V. 133. – № 4. – P. 858–870.

51. Najar, A.M. Self-assembly of trigonal prismatic M₆(μ-L)₉ coordination cages / A.M. Najar, C. Avci, M.D. Ward // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2012. – V. 15. – P. 126–129.

52. Argent, S.P. Coordination Chemistry of Tetradentate N-Donor Ligands Containing Two Pyrazolyl-Pyridine Units Separated by a 1,8-Naphthyl Spacer:

Dodecanuclear and Tetranuclear Coordination Cages and Cyclic Helicates / S.P. Argent, H. Adams, T. Riis-Johannessen, J.C. Jeffery, L.P. Harding, O. Mamula, M.D. Ward // *Inorganic Chemistry*. – 2006. – V. 45. – № 10. – P. 3905–3919.

53. Argent, S.P. A closed molecular cube and an open book: two different products from assembly of the same metal salt and bridging ligand / S.P. Argent, H. Adams, L.P. Harding, M.D. Ward // *Dalton Transactions*. – 2006. – V. 0. – № 4. – P. 542–544.

54. Tidmarsh, I.S. Octanuclear Cubic Coordination Cages / I.S. Tidmarsh, T.B. Faust, H. Adams, L.P. Harding, L. Russo, W. Clegg, M.D. Ward // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – V. 130. – № 45. – P. 15167–15175.

55. Bell, Z.R. Self-assembly of a molecular M_8L_{12} cube having S_6 symmetry / Z.R. Bell, L.P. Harding, M.D. Ward // *Chemical Communications*. – 2003. – V. 0. – № 19. – P. 2432–2433.

56. Bell, Z.R. Assembly of a Truncated-Tetrahedral Chiral $[M_{12}(\mu-L)_{18}]^{24+}$ Cage / Z.R. Bell, J.C. Jeffery, J.A. McCleverty, M.D. Ward. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2002. – V. 41. – № 14. – P. 2515–2518.

57. Argent, S.P. High-nuclearity Homoleptic and Heteroleptic Coordination Cages Based on Tetra-Capped Truncated Tetrahedral and Cuboctahedral Metal Frameworks / S.P. Argent, H. Adams, T. Riis-Johannessen, J.C. Jeffery, L.P. Harding, M.D. Ward // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – V. 128. – № 1. – P. 72–73.

58. Sykes, D. d→f Energy Transfer in Ir(III)/Eu(III) Dyads: Use of a Naphthyl Spacer as a Spatial and Energetic “Stepping Stone” / D. Sykes, S. C. Parker, I. V. Sazanovich, A. Stephenson, J. A. Weinstein, M. D. Ward // *Inorganic Chemistry*. – 2013. – V. 52. – № 18. – P. 10500–10511.

59. Sykes, D. Visible-light sensitisation of Tb(III) luminescence using a blue-emitting Ir(III) complex as energy-donor / D. Sykes, M. D. Ward // *Chemical Communications*. – 2011. – V. 47. – № 8. – P. 2279–2281.

60. Sykes, D. d → f Energy Transfer in a Series of Ir^{III}/Eu^{III} Dyads: Energy-Transfer Mechanisms and White-Light Emission / D. Sykes, I.S. Tidmarsh, A. Barbieri,

I.V. Sazanovich, J. A. Weinstein, M. D. Ward // *Inorganic Chemistry*.– 2011. – V. 50. – № 22. – P. 11323–11339.

61. Yao, P.-F. A family of Zn(II)/Cd(II) halide systems incorporating 5,5'-di(pyridin-2-yl)-3,3'-bi(1,2,4-triazole) / P.-F. Yao, H.-F. Liu, F.-P. Huang, F. Feng, X.-H. Qin, M.-L. Huang, Q. Yu, H.-D. Bian // *Cryst Eng Comm*.– 2016. – V. 18. – № 6. – P. 938–947.

62. Yao, P.-F. A Family of Fe(II)/Cl Supramolecular Coordination Systems Incorporating 5,5'-Di(pyridin-2-yl)-3,3'-bi(1,2,4-triazole) / P.-F. Yao, Y. Tao, H.-Y. Li, X.-H. Qin, D.-W. Shi, F.-P. Huang, Q. Yu, X.-X. Qin, He-D. Bian // *Crystal Growth & Design*. – 2015. – V. 15. – № 9. – P. 4394–4405.

63. Huang, F.-P. An intuitional hierarchical assembly of cluster–organic frameworks with a thickness of 1,97 nm from a discrete Co₁₄ cluster / F.-P. Huang, P.-F. Yao, H.-Y. Li, Q. Yu, H.-D. Bian, H. Liang // *Chemical Communications*. – 2015. – V. 51.– № 36. – P. 7598–7601.

64. Gusev, A.N. Versatile coordination modes of bis[5-(2-pyridine-2-yl)-1,2,4-triazole-3-yl]alkanes in Cu(II) complexes / A.N. Gusev, I. Nemeč, R. Herchel, E. Bayjyyev, G.A. Nyshchimenko, G.G. Alexandrov, I.L. Eremenko, Z. Trávníček, M. Hasegawa, W. Linert // *Dalton Transactions*. – 2014. – V. 43. – № 19. – P. 7153–7165.

65. Gusev, A.N. Binuclear copper(II) complexes of functionalized 1,2,4-triazoles: Synthesis, structure, and magnetic properties / A.N. Gusev, V.F. Shul'gin, E.A. Ugolkova, N.N. Efimov, G.G. Aleksandrov, V.V. Minin, I.L. Eremenko // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2014. – V. 59. – № 7. – P. 699–705.

66. Gusev, A.N. Anion-triggered coordination mode of the new chelating ligand 1,3-bis[5-(2-pyrimidinyl)-1,2,4-triazol-3-yl]propane / A.N. Gusev, V.F. Shul'gin, E. Beyjyyev, G.G. Alexandrov, I.L. Eremenko, W. Linert // *Polyhedron*. – 2015. – V. 85. – P. 525–529.

67. Gusev, A.N. / A new family of Co(II), Ni(II), Fe(II) triple helicate systems on 5,5'-di(pyridin-2-yl)-3,3'-bi(1,2,4-triazole) basis: Synthesis, structure and magnetic studies // A.N. Gusev, V.F. Shul'gin, I.O. Riush, K.A. Lyssenko, I.L. Eremenko, W. Linert // *Inorganica Chimica Acta*.– 2017. – V. 456. – P. 136–141.

68. Lin, W.-Q. Metal-Ion Induced In Situ Ligand Oxidation for Self-Assembled Clusters: from Bis(5-(2-pyridine-2-yl)-1,2,4-triazole-3-yl)methane to Alcohol or Ketone / W.-Q. Lin, Y.-Y. Peng, L. Tong, J.-H. Jia, J.-L. Liu, Y.-C. Chen, W.-B. Chen, M.-L. Tong // *Asian Journal of Chemistry*. – 2017. – V. 12. – № 17. – P. 2172–2176.

69. Wang, X.R. Hydrothermal Preparation of a Series of Luminescent Cadmium(II) and Zinc(II) Coordination Complexes and Enhanced Real-time Photoluminescent Sensing for Benzaldehyde / X.R. Wang, X.Z. Wang, Y. Li, J. Du, S.X. Liu, Y.Luo, J.Z. Huo, Y.Y. Liu, X.X. Wu, B. Ding. // *Wiley-VCH. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 2018. – V. 644. – P. 357–368.

70. Chesman, A.S.R. Chains, helices, sheets and unusual 3D nets: Diverse structures of the flexible, ditopic ligand 1,2-bis(3-(4-pyridyl)pyrazolyl)ethane / A. S.R. Chesman, D. R. Turner, T. M. Ross, S. M. Neville, J. Lu, K. S. Murray, S. R. Batten // *Polyhedron*. – 2010. – V. 29. – № 1. – P. 2–9.

71. Prananto, Y. P. Solvent-Induced Structural Changes in Complexes of 1,2-Bis(3-(3-pyridyl)pyrazolyl)ethane / Y. P. Prananto, D.R. Turner, J. Lu, S. R. Batten // *Australian Journal of Chemistry*. – 2009. – V. 62. – № 2. – P. 108–114.

72. Гордон, А. Спутник химика: физико–химические свойства, методики, библиография / А. Гордон, Р. Форд – М.: Мир, 1976. – 540 с.

73. Fatin-Rouge, N. Self-Assembly of Tricuprous Double Helicates: Thermodynamics, Kinetics, and Mechanism/ N. Fatin-Rouge, S. Blanc, A. Pfeil, A. Rigault, A.M. Albrecht-Gary, J.-M. Lehn// *Helvetica Chimica Acta*. – 2001. – V. 84. – № 6. – P. 1694–1711.

74. Hasenknopf, B. Kinetic and Thermodynamic Control in Self-Assembly: Sequential Formation of Linear and Circular Helicates / B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, N. Boumediene, E. Leize, A. van Dorsselaer// *Angewandte Chemie International Edition*. – 1998. – V. 37. – № 23. – P. 3265–3268.

75. Вульфсон, Н.С. Препаративная органическая химия / Н.С. Вульфсон. – М.: ГНТИ химической литературы, 1959. – 889 с.

76. Губен, И.Н. Методы органической химии. / под ред. А.В.Кирсанова. – М.: Главная редакция химической литературы, 1935. Т. 3, вып. 2 – 532 с.

77. Беккер, Х. Органикум / Х. Беккер, Р. Беккерт, В. Бергер, К. Гевальд, Ф. Генц и др.; пер. с нем. к.х.н. С.В. Грюнер, проф. П.Б. Терентьева 4-е изд. – М.: Мир, 2008. – Т. 2. – 488 с.
78. Методы получения химических реактивов и препаратов/ под ред. Р.П. Ластовского // М.- ИРЕА. 1970,–вып. 22. – 117 с.
79. Климова, В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений / В.А. Климова. – М.: Химия, 1975. – С. 75– 104.
80. Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси. – М.: Мир, 1965. – 216 с.
81. Сильверстейн, Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Г. Басслер, Т. Моррил. – М.: Мир, 1977. – 592 с.
82. Смит, А. Прикладная ИК-спектроскопия / А. Смит. – М.: Мир, 1982. – 327 с.
83. Браун, Д. Спектроскопия органических веществ / Д. Браун, А. Флорид, М. Сейнзбери. – М.: Мир, 1992. – 300 с.
84. Накамото, К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1966. – 411 с.
85. CrystalStructure 4.0: Crystal Structure Analysis Package, Rigaku Corporation (2000-2011). Tokyo 196– 8666, Japan.
86. SMART (Control) and SAINT (Integration) Software, Version 5.0, Bruker AXS Inc., Madison(WI), 1997.
87. Sheldrick, G.M. // SHELXL-97. Program for the Refinement of Crystal Structures / G.M. Sheldrick. – University of Göttingen, Germany, 1997.
88. Sheldrick, G.M. A short history of SHELX / G.M. Sheldrick // Acta Crystallographica. – 2008. – V. A 64. – P. 112– 122.
89. Ракитин, Ю.В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений / Ю.В. Ракитин, Г.М. Ларин, В.В. Минин. – М.: Наука, 1993. – 399 с.
90. Ракитин, Ю. В. Современная магнетохимия / Ю. В. Ракитин, В. Т. Калинин. – Санкт-Петербург: Наука, 1994. – 276 с.

91. Boča, R. A Handbook of Magnetochemical Formulae / R. Boča. – Elsevier, Amsterdam. – 2012. – 991 p.

92. Gusev, A. N. Versatile coordination modes of bis[5-(2-pyridine-2-yl)-1,2,4-triazole-3-yl]alkanes in Cu(II) complexes / A. N. Gusev, I. Nemec, R. Herchel, E. Bayjyyev, G. A. Nyshchimenko, G. G. Alexandrov, I. L. Eremenko, Z. Travnicek, M. Hasegawa, W. Linert // Dalton Transactions. – 2014. – V. 43. – № 19. – P. 7153–7165.

93. Yao, P.-F. A family of Zn(II)/Cd(II) halide systems incorporating 5,5'-di(pyridin-2-yl)-3,3'-bi(1,2,4-triazole) / P.-F. Yao, H.-F. Liu, F.-P. Huang, F. Feng, X.-H. Qin, M.-L. Huang, Q. Yua, H.-D. Bian // CrystEngComm. – 2016. – V. 18. – № 6. – P. 938–947.

94. Yao, P.-F. A Family of Fe(II)/Cl Supramolecular Coordination Systems Incorporating 5,5'-Di(pyridin-2-yl)-3,3'-bi(1,2,4-triazole) / P.-F. Yao, Y. Tao, H.-Y. Li, X.-H. Qin, D.-W. Shi, F.-P. Huang, Q. Yu, X.-X. Qin, H.-D. Bian // Crystal Growth & Design. – 2015. – V. 15. – № 9. – P. 4394-4405.

95. Huang, F.P. An intuitional hierarchical assembly of cluster–organic frameworks with a thickness of 1.97 nm from a discrete Co₁₄ cluster / F.P. Huang, P.-F. Yao, H. Li, Q. Yu, H.-D. Bian, H. Lianga // Chemical Communications. – 2015. – V. 51. – № 36. – P. 7598–7601.

96. Rueff, J.-M. Structure and Magnetism of a Polycrystalline Transition Metal Soap – CoII[OOC(CH₂)₁₀COO](H₂O)₂ / J.-M. Rueff, N. Masciocchi, P. Rabu, A. Sironi, A. Skoulios // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2001. – V. 2001. – № 11. – P. 2843–2848.

97. Stassen, A. F. Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of a Tris[3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole]iron(II) Spin-Crossover Complex / A. F. Stassen, M. Vos, P. J. Koningsbruggen, F. Renz, J. Ensling, H. Kooijman, A. L. Spek, J. G. Haasnoot, P. Gütlich, J. Reedijk // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2000. – V. 2000. – № 10. – P. 2231–2237.

98. Gusev, A. N. Copper(II), Nickel(II), and Cobalt(II)/(III) Self-Assembled Polynuclear Complexes of Bis[(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazol-3-yl]methane / A. N. Gusev, V. F. Shul'gin, I. O. Ryush, M. Hasegawa, M. A. Kiskin, N. N. Efimov, K. A.

Lyssenko, I. L. Eremenko, W. Linert // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2017. – V. 2017. – № 3. – P. 704–712.

99. Gusev, A. Copper(II) self-assembled clusters of bis((pyridin-2-yl)-1,2,4-triazol-3-yl)alkanes. Unusual rearrangement of ligands under reaction conditions // A. Gusev, I. Nemeč, R. Herchel, V. Shul'gin, I. Ryush, M. Kiskin, N. Efimov, E. Ugolkova, V. Minin, K. Lyssenko, I. Eremenko, W. Linert // *Dalton Transactions*. – 2019. – V. 48. – № 9. – P. 3052–3060.

100. Ferrer, S. Dimetallic complexes derived from a novel dinucleating chelating symmetric triazole ligand; crystal structure, magnetic properties and ESR study of bis[μ -3,5-diacetyl-amino-1,2,4-triazolato-O', N¹, N², O^{''}]bis[(nitrate)(aqua)copper(II)] / S. Ferrer, P. J. Koningsbruggen, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, H. Kooijman, A. L. Spek, L. Lezama, A. M. Arif, J. S. Miller // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 1999. – № 23. – P. 4269–4276.

101. Belford, G. Eigenfields: A practical direct calculation of resonance fields and intensities for field-swept fixed-frequency spectrometers / G. Belford, R. L. Belford, J. F. Burkhaven // *Journal of Magnetic Resonance*. – 1973. – V. 11 – № 2. – P. 251–265.

102. Klingele, J. Pyrazolate-based copper(II) and nickel(II) [2 × 2] grid complexes: protonation-dependent self-assembly, structures and properties / J. Klingele, A. I. Prykhod'ko, S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer // *Dalton Transactions*. – 2007. – № 20. – P. 2003–2013.

103. Zhang, H. A pyrazolate-bridged cyclic tetranuclear copper(II) complex: synthesis, crystal structure and magnetic properties / H. Zhang, D. Fu, F. Ji, G. Wang, K. Yu, T. Yao // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 1996. – № 19. – P. 3799–3803.

104. Gusev, A. Structural and magnetic characterization of Ni(II), Co(II), and Fe(II) binuclear complexes on a bis(pyridyl-triazolyl)alkane basis / A. Gusev, I. Nemeč, R. Herchel, I. Riush, J. Titiš, R. Boča, K. Lyssenko, M. Kiskin, I. Eremenko, W. Linert // *Dalton Transactions*. – 2019. – V. 48. – № 28. – P. 10526–10536.

105. Speck, A.L. PLATON, a multipurpose crystallographic tool. Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, 2001.
106. Page, Y. L. Computer programs/ Y. L. Page // Journal of Applied Crystallography. – 1988. – № 21. – P. 983–984.
107. Dzyaloshinsky, I. A thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism of antiferromagnetics / I. Dzyaloshinsky // Journal of Physics and Chemistry.–1958. – V. 4.– № 4. – P. 241–255.
108. Moriya, T. Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism / T. Moriya // Physical Review.–1960. – V. 120. – № 1. – P. 91–98.
109. Boča, R. Antisymmetric exchange in polynuclear metal complexes / R. Boča, R. Herchel // Coordination Chemistry Reviews. – 2010. – V. 254. – № 23–24.– P. 2973–3025.
110. Ferrer, S. Antisymmetric Exchange in Triangular Tricopper(II) Complexes: Correlation among Structural, Magnetic, and Electron Paramagnetic Resonance Parameters / S. Ferrer, F. Lloret, E. Pardo, J. M. Clemente-Juan, M. Liu-González, S. García-Granda // Inorganic Chemistry. – 2012. – V. 51.– № 2. – P. 985–1001.
111. Nicola, C. D. Reactions of a Coordination Polymer Based on the Triangular Cluster $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3]^{2+}$ with Strong Acids. Crystal Structure and Supramolecular Assemblies of New Mono-, Tri-, and Hexanuclear Complexes and Coordination Polymers / C. Di Nicola, F. Garau, M. Gazzano, M. Monari, L. Pandolfo, C. Pettinari, R. Pettinari // Crystal Growth & Design. – 2010. – V. 10. – № 7. – P. 3120–3131.
112. Zueva, E. M. Electronic structure and magnetic properties of a trigonal prismatic Cu^{II}_6 cluster / E. M. Zueva, M. M. Petrova, R. Herchel, Z. Trávníček, R. G. Raptis, L. Mathivathanan, J. E. McGrady // Dalton Transactions. – 2009. – № 30. – P. 5924–5932.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ ИССЛЕДОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Соединение	1	2	4	5
CCDC	1491504	1491503	1494275	1890951
Формула	$C_{42}H_{37.5}Ni_2N_{27.5}O_{14.5}$	$C_{42}H_{41}Co_2N_{27}O_{15}$	$C_{40}H_{40}Cl_4Cu_4N_{40}O_{20}$	$C_{62.8}H_{57.6}Cu_4N_{32}O_{8.8}$
М г/моль	1276,5	1281,81	1867,90	1655,51
Сингония	Триклинная	Триклинная	Триклинная	Тетрагональная
Пространственная группа	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$I\bar{4}$
Параметры ячейки				
$a, \text{Å}$	13.2944(6)	13.8358(6)	15.110(3)	13.1705(9)
$b, \text{Å}$	14.4052(7)	14.7060(6)	15.483(2)	13.1705(9)
$c, \text{Å}$	16.0211(8)	16.4842(7)	19.729(4)	19.6437(14)
α°	99.3102(10)	79.4452(9)	72.388(4)	90
β°	111.9169(9)	69.5546(8)	83.549(4)	90
γ°	91.4150(10)	68.7979(8)	84.376(5)	90
$V, \text{Å}^3$	2796.8(2)	2923.8(2)	4361.3(13)	3407.4(5)
Z	2	2	2	2
$\mu_{Mo}, \text{мм}^{-1}$	0.771	0.655	1.225	1.314
Число отражений	14826	16050	1119	254
Параметры	864	785	18027	4536
No. $I > 2\sigma(I)$	11203	11773	11468	3931
$R(I > 2\sigma(I))$	0.0509	0.0629	0.0935	0.0371
wR_2	0.1411	0.1862	0.2508	0.0939

Соединение	6	7	8	9
CCDC	1860809	1494274	1457135	
Формула	C _{36.5} H ₅₀ Cl ₄ Cu ₂ N ₁₆ O _{6.5}	C ₁₉ H ₂₄ Cl ₂ N ₈ Ni ₂ O ₄	C ₃₀ H ₄₅ N ₂₀ Ni ₂ O ₂₃	C ₃₂ H ₃₂ N ₂₂ Ni ₂ O ₃
М г/моль	1085,79	558,04	1171,1853	972,31
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Триклинная	Моноклинная
Пространственная группа	<i>C2/c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P 2₁/n</i>
Параметры ячейки				
<i>a</i> , Å	19.725(3)	9.663(3)	12.6582(8)	11.378(2)
<i>b</i> , Å	18.998(3)	10.917(3)	13.9416(9)	17.139(3)
<i>c</i> , Å	12.833(2)	12.082(3)	15.2497(10)	11.436(2)
α °	90	92.435(4)	87.1670(13)	
β °	95.971(5)	97.719(4)	68.5031(12)	104.812(3)
γ °	90	107.763(4)	73.1283(12)	2156(1)
<i>V</i> , Å ³	4783.0(14)	1198.1(6)	2391.3(3)	2
<i>Z</i>	4	2	2	
μ Mo, мм ⁻¹	1.175	1.076	0.89	0.945
Параметры	328	331	762	309
Число отражений	5761	6339	12699	5731
No. $I > 2\sigma(I)$	4107	5155	9291	4238
$R(I > 2\sigma(I))$	0.0531	0.0385	0.0434	0.0987
wR_2	0.1544	0.0917	0.0970	0.0468

Соединение	10	11	13	14
CCDC	1457216	1494276	1860807	1890952
Формула	$C_{180}H_{186}N_{112}Ni_8O_{69}$	$C_{60}H_{62}Co_4N_{32}O_{40}$	$C_{16}H_{14}Cl_2CuN_4O_8$	$C_{72}H_{70}ClCu_3N_{30}Na_2O_{16}$
М г/моль	5491,66	2107,05	524,75	1883,58
Сингония	Кубическая	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	$P4_13_2$	$P2_1/c$	$C2/c$	$P\bar{1}$
Параметры ячейки				
$a, \text{Å}$	28.869(2)	17.0128(10)	13.0990(11)	15.506(3)
$b, \text{Å}$	28.869(2)	28.727(2)	11.6970(7)	16.160(3)
$c, \text{Å}$	28.869(2)	19.2188(11)	14.5274(12)	20.311(4)
α°	90.0	90.0	90.0	86.840(3)
β°	90.0	107.756(1)	112.745(10)	89.884(3)
γ°	90.0	90.0	90.0	61.689(3)
$V, \text{Å}^3$	24059(3)	8945.2(9)	2052.8(3)	4472.5(16)
Z	4	4	4	2
$\mu_{Mo}, \text{мм}^{-1}$	0.72	0.78	1.392	0.824
Параметры	506	902	159	1124
Число отражений	8359	18175	1819	14633
No. $I > 2\sigma(I)$	3120	7808	1595	4410
$R(I > 2\sigma(I))$	0.089	0.081	0.0250	0.0658
wR_2	0.240	0.256	0.0695	0.1459

Соединение	15	16	19	21
CCDC	1907069	1907068	1907070	1907071
Формула	$C_{16}H_{22}N_{10}NiO_{10}$	$C_{16}H_{18}CoN_{10}O_8$	$C_{34}H_{44}Co_2N_{20}O_{13}$	$C_{36}H_{48}N_{20}Ni_2O_{18}$
М г/моль	573,10	537,31	1058,71	1166,27
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	P 21/c	I2/c	P 2 ₁ /n	P 2 ₁ /c
Параметры ячейки <i>a</i> , Å <i>b</i> , Å <i>c</i> , Å	8.1311(6) 27.5357(19) 10.5281(7)	15.2228(6) 10.2158(4) 14.4221(5)	12.1261(8) 31.410(2) 13.6475(10)	12.203(2) 29.025(6) 15.894(3)
α° β° γ°	102.1120(10)	110.266(4)	109.6370(10)	107.88(3)
<i>V</i> , Å ³ <i>Z</i>	2304.7(3) 4	2103.98(15) 4	4895.8(6) 4	5358(2) 4
μ_{Mo} , мм ⁻¹	0.918	0.886	0.753	0.788
Параметры	356	167	645	697
Число отражений	5035	2413	8617	9439
No. $I > 2\sigma(I)$	3670	2175	7194	6088
$R(I > 2\sigma(I))$	0.0429	0.0324	0.0519	0.0601
wR_2	0.0919	0.0745	0.1309	0.1530

Соединение	22	24	26	27
CCDC	1907074	1907077	1907075	1907072
Формула	$C_{72}H_{114}Co_4N_{40}O_{45}$	$C_{36}H_{32}Cl_2N_{16}Ni_2O_{12}$	$C_{36}H_{32}B_2F_8Fe_2N_{16}O_4$	$C_{44}H_{56}Cl_2N_{16}Ni_2O_{18}$
М г/моль	2495,65	1069,03	1038,04	1285,30
Сингония	Орторомбическая	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	P nna	P 2 ₁ /c	P 2 ₁ /c	P 2 ₁ /c
Параметры ячейки a, Å b, Å c, Å	16.1207(19) 42.286(5) 15.3893(18)	12.3683(3) 15.2467(3) 16.1543(4)	12.445(5) 15.122(5) 16.263(5)	14.649(5) 12.745(5) 17.960(4)
α° β° γ°	—	128.416(2)	128.124(19)	125.061(18)
V, Å ³ Z	10491(2) 4	2386.84(11) 2	2407.7(15) 2	2744.7(16) 2
μ_{Mo} , мм ⁻¹	0.732	0.975	0.688	0.870
Параметры	790	303	307	384
Число отражений	11468	4180	4239	4380
No. I > 2 σ (I)	8656	3241	3174	3236
R(I > 2 σ (I))	0.0707	0.0517	0.0551	0.0474
wR ₂	0.1636	0.1502	0.1562	0.1225

Соединение	28	29
CCDC	1907073	1907076
Формула	$C_{44}H_{56}B_2Co_2F_8N_{16}O_{10}$	$C_{44}H_{56}B_2F_8Fe_2N_{16}O_{10}$
М г/моль	1260,49	1254,32
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	P 2 ₁ /c	P 2 ₁ /c
Параметры ячейки		
<i>a</i> , Å	14.538(5)	14.527(5)
<i>b</i> , Å	12.883(5)	12.915(5)
<i>c</i> , Å	18.054(4)	18.114(4)
α°		
β°	125.500(18)	125.778(18)
γ°		
<i>V</i> , Å ³	2752.8(16)	2757.1(16)
<i>Z</i>	2	2
μ_{Mo} , мм ⁻¹	0.699	0.623
Параметры	397	397
Число отражений	4835	4846
No. I > 2 σ (I)	4106	3826
<i>R</i> (I > 2 σ (I))	0.0278	0.0342
<i>wR</i> ₂	0.0730	0.0856

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

ДАННЫЕ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ СИНТЕЗИРОВАННЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Ni₂(H_{1.5}L⁰)(H₂L⁰)₂(NO₃)_{3.5}·4H₂O (1). Для C₄₂H_{37.5}Ni₂N_{27.5}O_{14.5} вычислено, %: С 39.51, Н 2.94, N 30.15. Найдено, %: С 39.23, Н 3.56, N 30.02.

Co₂(HL⁰)(H₂L⁰)₂(NO₃)₃·3H₂O (2). Для C₄₂H₄₁Co₂N₂₇O₁₅ вычислено, %: С 41.08, Н 2.87, N 30.80. Найдено, %: С 41.17, Н 3.10, N 30.71.

Fe₂(H_{1.5}L⁰)(H₂L⁰)₂(NO₃)_{3.5}·4H₂O (3). Для C₄₂H_{37.5}Fe₂N_{27.5}O_{14.5} вычислено, %: С 39.65, Н 2.95, N 30.29. Найдено, %: С 39.46, Н 3.11, N 30.32.

[Cu₄(HL¹)₄](ClO₄)₄·C₂H₅OH·4H₂O (4). Для C₆₂H₅₆Cl₄Cu₄N₁₆O₂₀ вычислено, %: С 42,77; Н 3,24; N 12,87. Найдено, %: С 42,85; Н 3,14; N 12,93.

[Cu₄L¹]₄·4H₂O (5). Для C₆₀H₄₈Cu₄N₃₂O₄ вычислено, %: С, 54.95; Н, 3.69; N, 17.09. Найдено, %: С, 54.89; Н, 3.52; N, 17.02.

[Cu₂(H₂L¹)Cl₂][Cl₂·4CH₃OH (6). Для C₃₄H₄₀Cl₄Cu₂N₁₆O₄ вычислено, %: С, 40.60; Н, 4.01; N, 22.28%. Найдено, %: С, 40.47; Н, 4.12; N, 22.

[Ni₂(H₂L¹)₂Cl₂][Cl₂·4H₂O·2C₄H₈O₂ (7). Для C₃₈H₄₆C₁₄N₁₆Ni₂O₈ вычислено, %: С 40,97; Н 4,16; N 20,12. Найдено, %: С 40,91; Н 4,26; N 20,05.

Ni₂(H₂L¹)₂(H₂O)₄(NO₃)₄·6H₂O (8). Для C₃₀H₄₄N₂₀Ni₂O₂₂ вычислено, %: С 31,22; Н, 3,84; N 24, 27. Найдено, %: С 31,18; Н, 3,85; N 24,21.

Ni₂(HL¹)₂(N₃)₂·2CH₃OH H₂O (9). Для C₃₂H₃₂N₂₂Ni₂O₃ вычислено, %: С 43,18; Н, 3,62; N 34,68. Найдено, %: С 43,24; Н, 3,51; N 34,72.

[Ni₈(H₂L¹)₁₂](NO₃)₁₆·21H₂O (10). ESMS: m/z 1642,4 [Ni₈(H₂L¹)₁₂](NO₃)₁₃³⁺; 1216,3 [Ni₈(H₂L¹)₁₂](NO₃)₁₂⁴⁺; 960,6 [Ni₈(H₂L¹)₁₂](NO₃)₁₁⁵⁺; 790,2 [Ni₈(H₂L)₁₂](NO₃)₁₀⁶⁺. Для C₁₈₀H₁₈₆N₁₁₂Ni₈O₆₉ вычислено, %: С 39,37; Н, 3,41; N 28,57. Найдено, %: С 39,43; Н 3,32; N 28,45.

[Co₄(HL¹)₂(H₂L¹)₂(H₂O)₄](NO₃)₈·C₂H₅OH·6H₂O (11). Для C₆₂H₇₀Co₄N₄₀O₃₅ вычислено, %: С, 34,26; Н 3,34; N 25,78. Найдено, %: С 34,23; Н 3,24; N 25,92.

[Co₄(HL)₂(H₂L)₂(H₂O)₄] (ClO₄)₈·8H₂O (12). Для C₆₀H₇₀Cl₈Co₄N₃₂O₄₄ вычисленно, %: С, 29.26; Н, 2.86; N, 18.20%. Найдено, %: С 29,33; Н 2,78; N 18,07%.

[Cu(H₂L²)](ClO₄)₂ (13). Для C₁₆H₁₄Cl₂CuN₈O₈ вычислено, %: С 33,08; Н 2,43; N 19,29%. Найдено, %: С 33,22; Н 2,73; N 19,10.

[Cu₃OHNa₂(L')₆](ClO₄)·5H₂O·C₃H₆O (14). (HL' - 3,5-бис- (пиридин-2-ил) - 1,2,4-триазол): Для C₇₅H₆₅ClCu₃Na₂N₃₀O₁₁ вычислено, %: С 49,10; Н, 3,57; N 22, 90. Найдено, %: С 48,88; Н, 3,71; N 23,03.

[Ni(H₂L²)(H₂O)₂](NO₃)₂·2H₂O (15). Для C₁₆H₂₄NiN₁₀O₁₀ вычислено, %: С 33,41; Н 4,21; N 24, 35. Найдено, %: С 33,34; Н 4,47; N 24,03. ESI-MS (m / z): рассчитано для [Ni(H₂L²)NO₃]⁺ 439,03. ИК ν_{max} (см⁻¹): 3240, 1615, 1555, 1504, 1478, 1371 (NO₃), 1321 (NO₃), 1072, 1016, 755.

[Co(H₂L²)(H₂O)₂](NO₃)₂ (16): Для C₁₆H₂₀CoN₁₀O₈ вычислено, %: С 35,63; Н, 3,74; N 25,97%. Найдено, %: С 35,77; Н 3,60; N 25,93. ESI-MS (m/z): рассчитано для [Co(H₂L²)NO₃]⁺ 439,27. ИК ν_{max} (см⁻¹): 3215, 1617, 1561, 1505, 1478, 1373, 1325, 1071, 1016, 754

[Fe(H₂L²)(H₂O)₂](BF₄)₂·2H₂O (17): Для C₁₆H₂₄B₂F₈FeN₈O₄ вычислено, %: С 30,90; Н 3,89; N 18,02%. Найдено, %: С, 31,01; Н 4,04; N 17,94. ESI-MS (m / z): рассчитано для [Fe(H₂L²)BF₄]⁺ 460,98. ИК ν_{max} (см⁻¹): 3240, 1612, 1549, 1501, 1473, 1054, 1016, 754.

[Ni₂(H₂L³)₂(H₂O)₄](NO₃)₄·4H₂O (18): Для C₃₄H₄₈Ni₂N₂₀O₂₀ вычислено, %: С 34,77; Н 4,12; N 23,85. Найдено, %: С 34,52; Н, 3,99; N 23,92. ESI-MS (m / z): рассчитано для [Ni₂((H₂L³)₂(NO₃)₂)²⁺ 453,05. ИК ν_{max} (см⁻¹): 1609, 1562, 1473, 1391, 1283, 1067, 1016, 752.

[Co₂(H₂L³)₂(H₂O)₄](NO₃)₄·5H₂O (19): Для C₃₄H₅₀Co₂N₂₀O₂₁ вычислено, %: С 34,25; Н 4,23; N 23,49. Найдено, %: С 34,11; Н 4,41; N 23,43. ESI-MS (m / z): рассчитано для [Co₂((H₂L³)₂(NO₃)₂)²⁺ 453,07. ИК ν_{max} (см⁻¹): 1609, 1564, 1473, 1394, 1282, 1067, 1016, 752.

[Fe₂(H₂L³)₂(H₂O)₄](BF₄)₂·4H₂O (20): Для C₃₄H₄₈B₄F₁₆Fe₂N₁₆O₈ вычислено, %: С, 32,21; Н, 3,82; N 17,68. Найдено, %: С 32,27; Н, 3,51; N 17,80. ESI-MS (m /

z): рассчитано для $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{L}^3)_2(\text{BF}_4)_2]^{2+}$ 475,00. ИК ν_{max} (cm^{-1}): 1611, 1561, 1478, 1055, 1016, 754.

$[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (21): Для $\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{Ni}_2\text{N}_{20}\text{O}_{20}$ вычислено, %: C 35,96; H 4,36; N 23,30%. Найдено, %: C 36,04; H 4,57; N 23,19. ESI-MS (m/z): рассчитано для $[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L}^4)_2(\text{NO}_3)_2]^{2+}$ 467,08. ИК ν_{max} (cm^{-1}): 1609, 1564, 1473, 1394, 1282, 1067, 1016, 752.

$[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{L}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (22): Для $\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{Co}_2\text{N}_{20}\text{O}_{20}$ вычислено, %: C 35,95; H 4,36; N 23,29%. Найдено, %: C 35,83; H 4,16; N 23,12. ESI-MS (m/z): рассчитано для $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{L}^4)_2(\text{NO}_3)_2]^{2+}$ 467,33. ИК ν_{max} (cm^{-1}): 1609, 1564, 1473, 1394, 1282, 1067, 1016, 752.

$[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{L}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{BF}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (23): Для $\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{B}_4\text{F}_{16}\text{Fe}_2\text{N}_{16}\text{O}_8$ вычислено, %: C 33,37; H 4,04; N 17,29%. Найдено, %: C 32,46; H 4,13; N 17,40. ESI-MS (m/z): рассчитано для $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{L}^4)_2(\text{BF}_4)_2]^{2+}$ 489,04. ИК ν_{max} (cm^{-1}): 1611, 1558, 1474, 1054, 1015, 754.

$[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L}^3)_2(\text{ox})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{MeOH}$ (24): Для $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{N}_{16}\text{O}_{16}\text{Ni}_2$ вычислено, %: C 40,25; H, 3,72; N 18,77. Найдено, %: C 40,03; H 3,60; N 18,94. ESI-MS (m/z): рассчитано для $[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L}^3)_2\text{OxClO}_4]^+$ 969,10, рассчитано для $[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L}^3)_2\text{Ox}]^{2+}$ 434,07. ИК ν_{max} (cm^{-1}): 1640, 1612, 1562, 1477, 1083, 622.

$[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{L}^3)_2(\text{ox})](\text{BF}_4)_2 \cdot 4\text{MeOH}$ (25): Для $\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_{16}\text{O}_8\text{Co}_2$ вычислено, %: C 41,20; H 4,14; N 19,22. Найдено, %: C 41,47; H, 3,95; N 19,50. ESI-MS (m/z): рассчитано для $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{L}^3)_2\text{OxClO}_4]^+$ 969,12, рассчитано для $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{L}^3)_2\text{Ox}]^{2+}$ 434,11. ИК ν_{max} (cm^{-1}): 1642, 1611, 1562, 1478, 1083, 626.

$[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{L}^3)_2(\text{ox})](\text{BF}_4)_2 \cdot 4\text{MeOH}$ (26): Для $\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_{16}\text{O}_8\text{Fe}_2$ вычислено, %: C 40,99; H 4,13; N 19,12. Найдено, %: C 40,08; H 3,88; N 19,64. ESI-MS (m/z): рассчитано для $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{L}^3)_2\text{OxBF}_4]^+$ 950,22, рассчитано для $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{L}^3)_2\text{Ox}]^{2+}$ 432,22. ИК ν_{max} (cm^{-1}): 1642, 1612, 1562, 1475, 1055, 622.

$[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L}^4)_2(\text{ox})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (27): Для $\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{Cl}_2\text{N}_{16}\text{O}_{18}\text{Ni}_2$ вычислено, %: C 41,10; H 4,39; N 17,43. Найдено, %: C 40,92; H 4,31; N 17,75. ESI-MS (m/z): рассчитано для $[\text{Ni}_2((\text{H}_2\text{L}^4)_2\text{OxClO}_4]^+$ 997,13, рассчитано

для $[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L}^4)_2\text{Ox}]^{2+}$ 448,09. ИК ν_{max} (cm^{-1}): 1707, 1634, 1615, 1560, 1474, 1091, 620

$[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{L}^4)_2(\text{ox})](\text{BF}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (28): Для $\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_{16}\text{O}_{10}\text{Co}_2$ вычислено, %: С 41,93; Н 4,47; N 17,78. Найдено, %: С 41,52; Н 4,23; N 18,04. ESI-MS (m/z): рассчитано для $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{L}^4)_2\text{OxClO}_4]^+$ 997,17; рассчитано для $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{L}^4)_2\text{Ox}]^{2+}$ 448,12. ИК ν_{max} (cm^{-1}): 1703, 1638, 1614, 1562, 1476, 1089, 621.

$[\text{Fe}_2(\text{L}^4)_2(\text{ox})](\text{BF}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (29): Для $\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_{16}\text{O}_{10}\text{Fe}_2$ вычислено, %: С 42,13; Н 4,50; N 17,87. Найдено, %: С 42,40; Н 4,64; N 17,94. ESI-MS (m/z): рассчитано для $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{L}^4)_2\text{OxBF}_4]^+$ 978,31, рассчитано для $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{L}^4)_2\text{Ox}]^{2+}$ 445,26. ИК ν_{max} (cm^{-1}): 1711, 1640, 1612, 1559, 1472, 1092, 620.