

На правах рукописи



Рюш Ирина Олеговна

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
СО СПЕЙСЕРИРОВАННЫМИ ПИРИДИЛТРИАЗОЛАМИ**

Специальность 02.00.01 – Неорганическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Симферополь – 2020

Работа выполнена на кафедре общей и физической химии факультета биологии и химии Таврической академии (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «КФУ им. В.И. Вернадского»

Научный руководитель: **Гусев Алексей Николаевич**

доктор химических наук, доцент

**Официальные
оппоненты:**

Сидоров Алексей Анатольевич

доктор химических наук, профессор ФГБУН
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

Довгий Илларион Игоревич

кандидат химических наук, доцент, старший
научный сотрудник отдела биогеохимии моря
ФБУН Федерального исследовательского центра
"Морской гидрофизический институт РАН",
г. Севастополь

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования «Южный федеральный
университет», г. Ростов-на-Дону

Защита состоится 22 октября 2020 г. в 16.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.101.10 при ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, ауд. 3030Л.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» и в сети интернет на сайте ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» <http://www.kubsu.ru>

Автореферат разослан «___» июля 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



Шкирская С.А.

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, pH 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 металлоорганических 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-спектроскопии 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 $[\text{Cu}_3(\text{OH})\text{Na}_2(\text{L}')_6](\text{ClO}_4)$ 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).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе обобщены способы координации, а также особенности самосборки полиядерных координационных соединений на основе спейсерированных азолов.

Во второй главе описаны методики синтеза и идентификации лигандов, синтез координационных соединений 3d-металлов со спейсерированными бис(пиридилтриазоллил)алканами (рис. 1). Проведено описание экспериментальных методов исследования синтезированных соединений, которые включали: элементный анализ, инфракрасную спектроскопию, термогравиметрический анализ, электронную спектроскопию, рентгеноструктурный анализ, спектроскопию ядерного магнитного резонанса, ЭПР-спектроскопию, магнетохимические измерения, спектроскопию возбуждения и люминесценции.

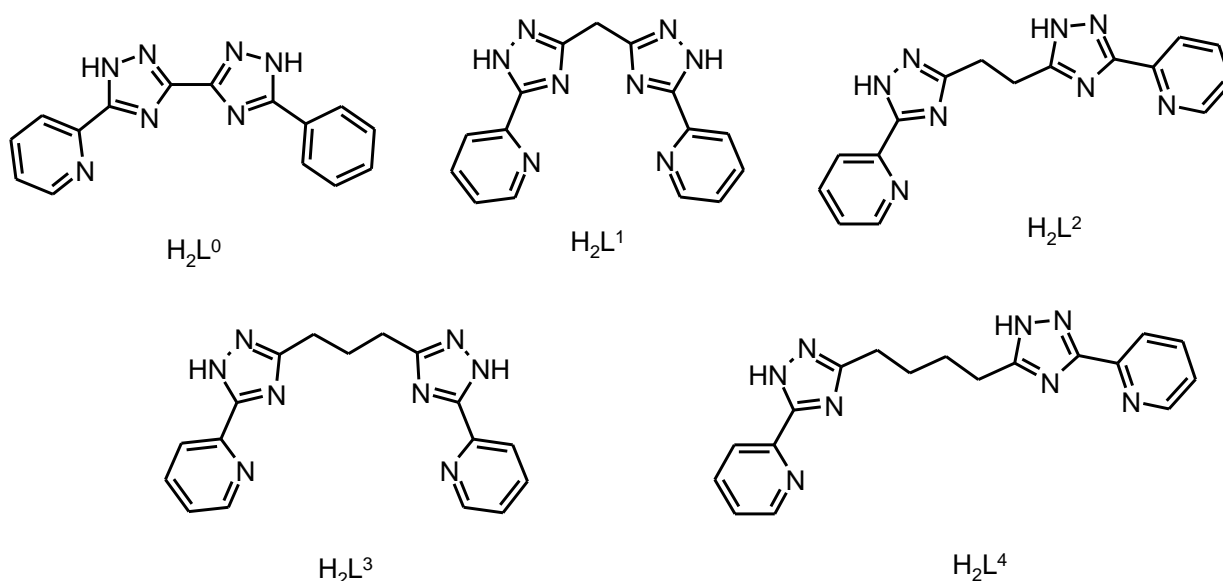


Рисунок 1. Структура используемых в работе лигандов

В третьей главе представлены результаты исследования координационных соединений на основе биспиридинтриазоллилалканов, которые отличаются длиной полиметиленового спейсера. В ходе работы анализировалось влияние длины мостиковой группы на способы координации триазолов и особенности строения комплексов на их основе. Кроме этого для каждого из членов гомологического ряда лигандов исследовались особенности

комплексообразования с катионами Ni(II), Co(II), Fe(II) и Cu(II) при различных соотношениях компонентов, различных противоионов и различном pH.

Серия экспериментов, в которых исследовалось взаимодействие H_2L^0 с солями Ni(II), Co(II) и Fe(II) в среде водного этанола, показала, что реакция может протекать в обычных условиях. При этом варьирование соотношения исходных компонентов не сказывается на составе продуктов. Во всех случаях реакция приводит к образованию биядерных комплексов с соотношением металл лиганд 2:3, что подтверждается данными элементного анализа и масс-спектрологии. Твердые образцы комплексов были охарактеризованы методами УФ и ИК-спектрологии, а также РФА. По данным РСА комплексы кристаллизуются в триклинной сингонии. Комплексные биядерные катионы построены по типу трисгеликатов с расстоянием между центральными атомами порядка 5,1-5,2 Å (рис. 2).

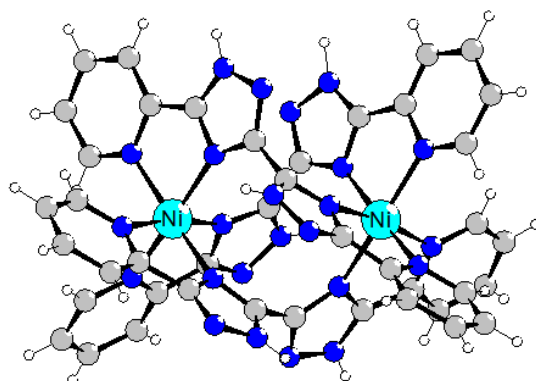


Рисунок 2. Структура комплексного катиона $[Ni_2(HL^0)(H_2L^0)_2]^+$

Центральные атомы координированы шестью атомами азота пиридилтриазольных фрагментов от трех разных молекул лиганда. Хелатофорные группы лигандов повернуты друг относительно друга на угол 79-97 °.

Были исследованы магнитные свойства исследуемых комплексов в интервале температур 2-300 К (рис. 3). Магнитное поведение никелевого соединения хорошо воспроизводится в рамках модели антиферромагнитного обмена с возмущением молекулярным полем:

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

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

Параметры наилучшего приближения составили $J = -3,41 \text{ см}^{-1}$, $zJ = 0,5 \text{ см}^{-1}$, $g = 2,24$.

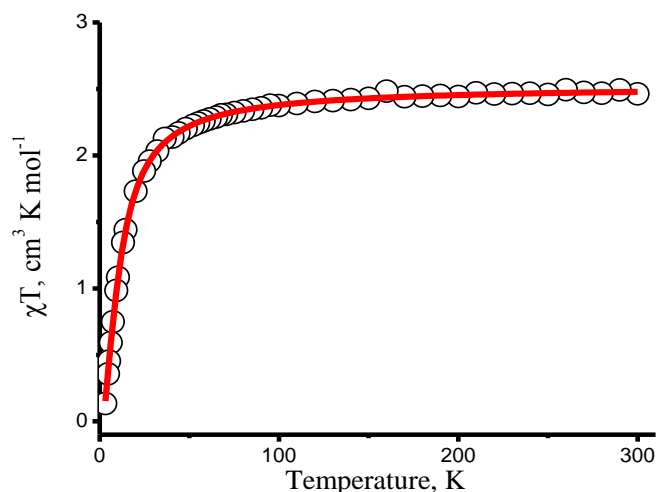


Рисунок 3. График зависимости магнитной восприимчивости от температуры для комплекса $Ni_2(HL^0)(H_2L^0)_2(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$

Введение гибкого монометиленового мостика, существенно расширяет координирующие возможности бистриазола за счет повышения конформационной подвижности. Разнообразие координационных соединений связано с различными способами координации H_2L^1 , представленными на рисунке 4.

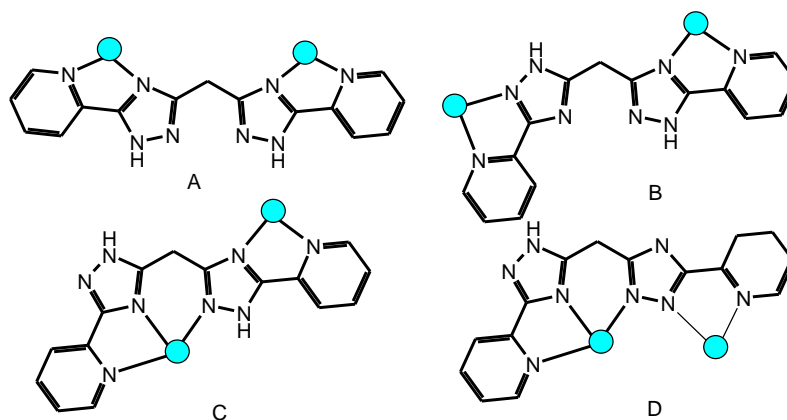


Рисунок 4. Способы координации H_2L^1

В отличие от бис(5-пиридин2-ил-1,2,4-триазол-3-ила), строение комплексов с данным лигандом определяется как соотношением реагирующих компонентов, так и природой металла и противоиона.

Для катиона меди(II) были выделены два тетраядерных комплекса, отличающиеся степенью депротонирования лиганда: $[\text{Cu}_4(\text{HL}^1)_4](\text{ClO}_4)_4$ и $[\text{Cu}_4(\text{L}^1)_4]$. Состав комплексов установлен по данным элементного анализа и указывает на соотношение металл-лиганд 1:1, в то время как данные ESI-масс-спектрологии указывают на образование четырехядерных частиц.

Комплексы имеют тетраядерное строение, в котором каждый из катионов меди(II) попарно связывается четырьмя мостиковыми молекулами лиганда по типу «голова к хвосту», образуя металлоостов Cu_4N_8 в конформации ванна (рис. 5). В обоих комплексах все атомы меди пентакоординированы. Каждый атом меди(II) имеет слегка искаженную квадратно-пирамидальную геометрию ближайшего окружения.

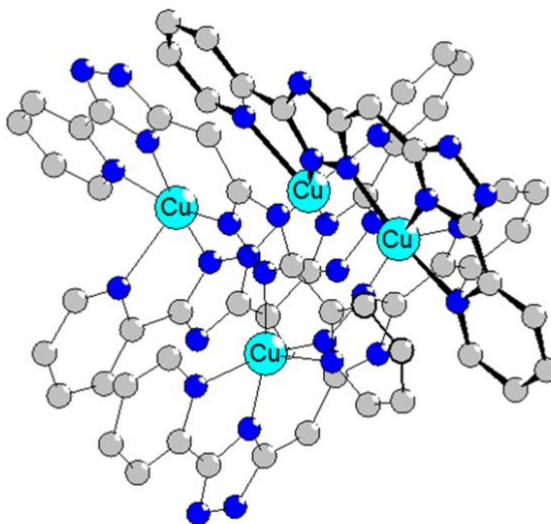


Рисунок 5. Молекулярная структура комплексного катиона в комплексе $[\text{Cu}_4(\text{HL}^1)_4](\text{ClO}_4)_4$

Использование хлорида меди(II) приводит к образованию биядерного комплекса, строение которого представлено на рисунке 6.

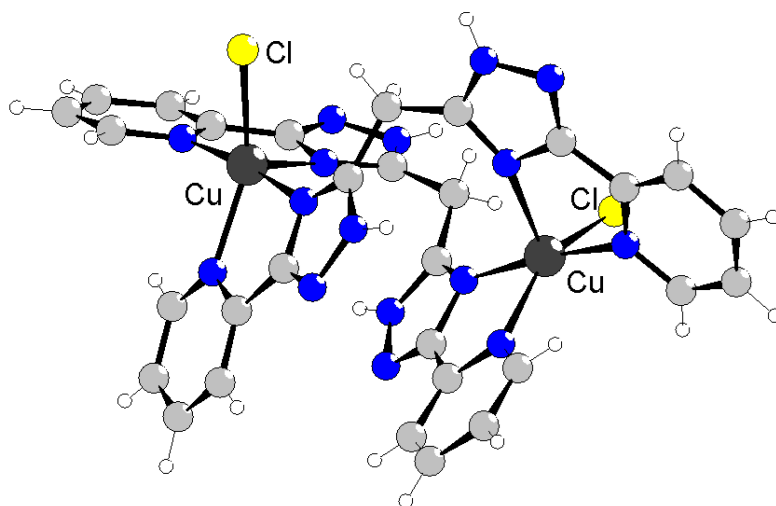


Рисунок 6. Молекулярная структура комплексного катиона в комплексе $[Cu_2(H_2L^1)Cl_2]Cl_2$

Координационная сфера ионов меди имеет геометрию тригональной бипирамиды и построена из четырех атомов азота двух молекул лиганда и хлорид-аниона. В данном комплексе хлорид-анион выступает в роли терминального лиганда. Геометрия координационного полиэдра может быть описана как искаженная квадратная пирамида. Конформация лиганда дополнительно стабилизирована стэкинг-взаимодействием между пиридинскими кольцами соседних комплексных катионов. Кроме этого, кристаллическая решетка характеризуется разветвлённой сетью водородных связей.

Использование эквимольных количеств H_2L^1 и нитрата или хлорида/азиды никеля(II) приводит к образованию биядерных комплексов с соотношением металл лиганд 1 : 1. Принципиальным отличием между двумя этими соединениями является дополнительная мостиковая координация противоиона для хлорида и азиды никеля(II). Расстояние между ионами металла в данных соединениях составляет 6,4 Å для нитратного комплекса и 3,3 Å для хлоридного и азидного.

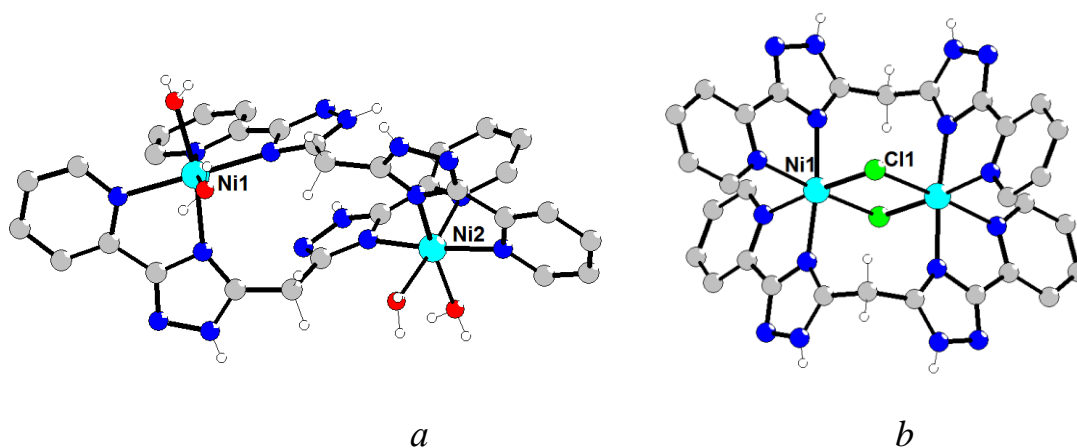


Рисунок 7. Структура комплексных катионов в комплексах $Ni_2(H_2L^1)_2(H_2O)_4(NO_3)_4 \cdot 6H_2O$ (a) и $[Ni_2(H_2L^1)_2Cl_2]Cl_2 \cdot 4H_2O \cdot 2C_4H_8O_2$ (b)

Хлоридный комплекс никеля имеет строение, отличное от медного аналога. Катионы никеля(II) связаны двумя мостиковыми хлорид-анионами и двумя бистриазольными лигандами в молекулярной форме. Изменение роли хлорид-анионов приводит к уменьшению расстоянию между катионами никеля(II). Структура биядерного комплекса в присутствии азидата натрия близко к строению комплекса с хлоридом никеля.

Проведение реакции нитрата никеля(II) с лигандом H_2L^1 в соотношении 2 : 3 приводит к образованию восьмиядерного комплекса $[Ni_8(H_2L^1)_{12}](NO_3)_{16}$ (рис. 8).

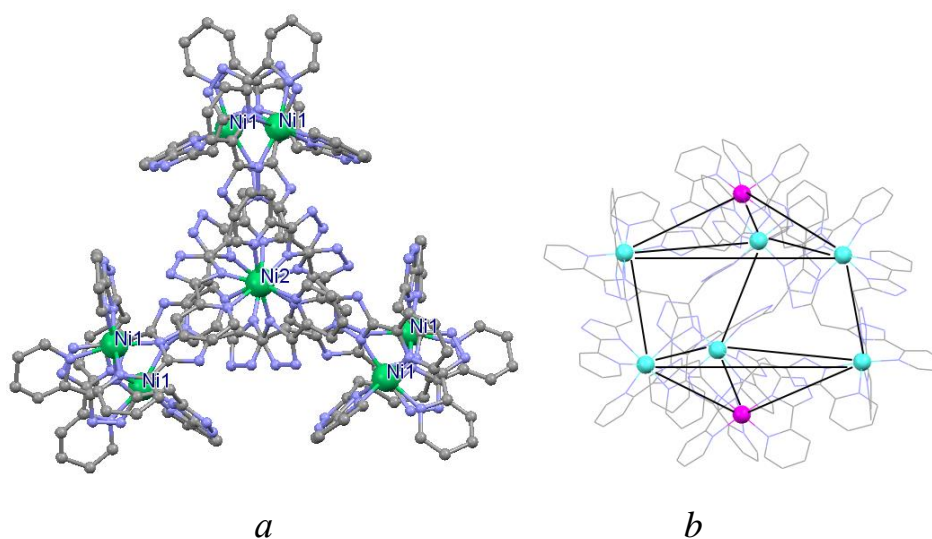


Рисунок 8. Структура восьмиядерного комплекса (a) и металлоостова комплекса $[Ni_8(H_2L^1)_{12}](NO_3)_{16}$ (b)

Октаэдрное строение подтверждено методом РСА. По данным последнего металлоостов имеет геометрию двухшапочной тригональной призмы. Расстояние между ионами никеля лежит в пределах 6,5 – 7,7 Å. Молекулы триазола координированы двумя способами А и В (рис. 4). 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 и не заполнена анионами и молекулами растворителя.

Реакция H_2L^1 с нитратом кобальта(II) при любых соотношениях компонентов приводит к образованию четырехядерных комплексов. Тетраядерный металлоостов имеет геометрию искаженного квадрата. Молекулы лиганда имеют практически плоское строение. Реакция перхлората и нитрата кобальта с биспиридинтриазолилметаном приводит к образованию четырехъядерного комплекса. Следует отметить, что строение тетраядерного остова кобальта(II) отличается от медного аналога. В данном случае ионы кобальта связаны мостиковым триазолом с N1N4-способом координации, что приводит к увеличению расстояния между центральными атомами до 6,2 Å. Для одной пары ионов Co(II) координационная сфера образована шестью атомами азота от двух молекул лиганда, для второй пары атомов характерно кислородно-азотное окружение с дополнительной координацией двух молекул воды. Расстояние Co-N для первой пары меньше 2 Å, что может быть связано с изменением степени окисления до +3. Данное предположение согласуется с результатами магнетохимического исследования. Так, значения магнитной восприимчивости и эффективного магнитного момента близки к значению, рассчитанному для двух независимых парамагнитных ионов кобальта(II).

Биядерные комплексы меди(II) и никеля(II) являются интересным примером объектов, в которых обменные взаимодействия могут реализовываться через цепочку σ -связей. Для комплексов никеля обмен ферромагнитный с параметрами J около 2 и 18 см^{-1} соответственно. В тетраядерных комплексах меди(II) реализуются антиферромагнитные

взаимодействия с параметром обмена (J) 53-58 см⁻¹. Магнитное поведение четырехъядерного комплекса кобальта 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). Вклад антиферромагнитного обмена пренебрежимо мал по сравнению со спин-орбитальным взаимодействием. Температурная зависимость магнитной восприимчивости и результаты моделирования представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры спинового гамильтониана для обменных кластеров на основе биспиридилтриазолилметана

Комплекс	J , см ⁻¹	g
[Cu ₄ (L ¹) ₄]	-53,7	2,08
[Cu ₄ (HL ¹) ₄](ClO ₄) ₄	-58,7	2,09
[Cu ₂ (H ₂ L ¹) ₂ Cl ₂]Cl ₂ ·4CH ₃ OH	-6,40	2,04
[Ni ₂ (H ₂ L ¹) ₂ Cl ₂]Cl ₂ ·4H ₂ O·2C ₄ H ₈ O ₂	15,21	2,12
Ni ₂ (H ₂ L ¹) ₂ (H ₂ O) ₄](NO ₃) ₄ ·6H ₂ O	14,4	2,32
[Ni ₂ (HL ¹) ₂ (N ₃) ₂]·2H ₂ O·4CH ₃ OH	2,31	2,18
[Co ₄ (HL ¹) ₂ (H ₂ L ¹) ₂ (H ₂ O) ₄](NO ₃) ₄	-0,11	2,59

Увеличение длины спейсера при переходе к бис-5-(пиридин-2-ил)-(1,2,4-триазол-3-ил)этану (H₂L²) делает предпочтительным мононуклеирующий способ координации. При реакции H₂L² с Cu(ClO₄)₂·6H₂O в MeOH получен комплекс, в котором ион меди гексакоординирован и находится в азотно-кислородном окружении, образованном четырьмя атомами азота H₂L² и с двумя атомами кислорода перхлорат-анионов в аксиальном положении. В случае солей никеля, кобальта и железа аксиальные положения занимают молекулы воды.

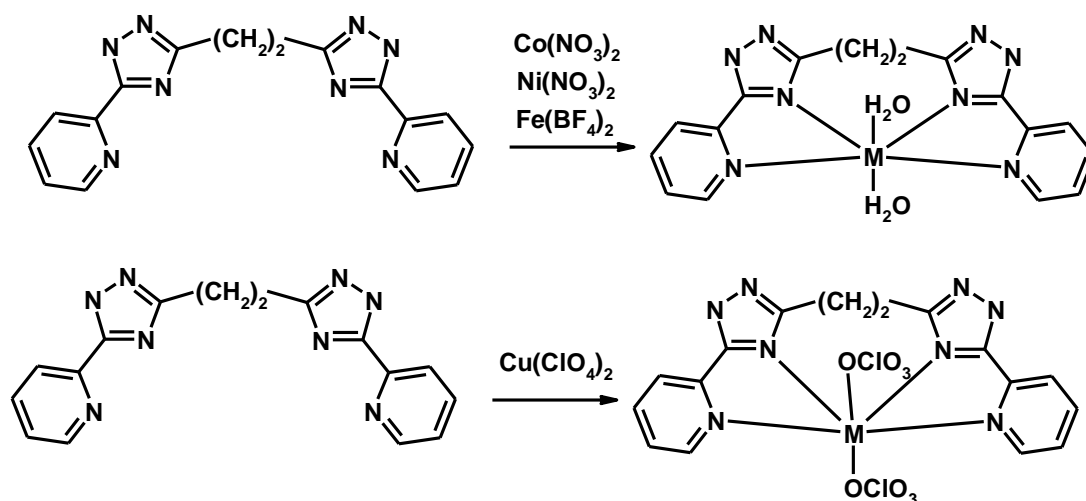


Рисунок 9. Схематическое строение комплексов с H_2L^2

Проведением реакции H_2L^2 с перхлоратом меди в щелочной среде, был синтезирован трехъядерный комплекс $[\text{Cu}_3(\text{OH})\text{Na}_2(\text{L}')_6](\text{ClO}_4)$, где L' -биспиридилтриазолат-анион. Состав и строение комплекса установлены по данным ЭА, ТГ, ИК- и масс-спектроскопии. По данным РСА комплекс имеет гетерометальное строение, в котором металлическое ядро образовано тремя катионами $\text{Cu}(\text{II})$ и двумя катионами натрия (рис. 10).

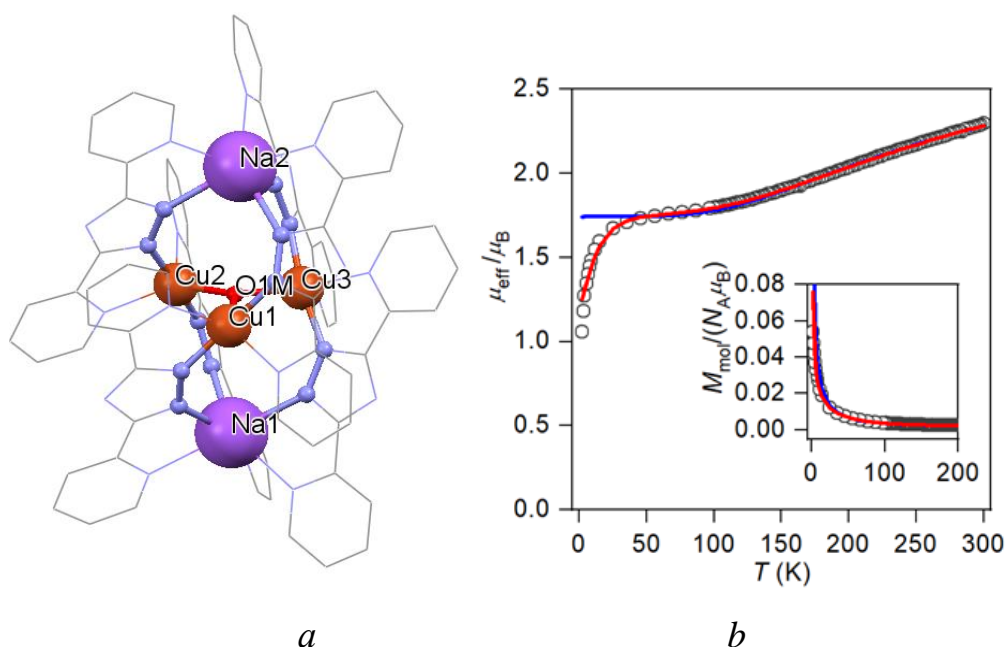


Рисунок 10. Молекулярная структура (a) и температурная зависимость эффективного магнитного момента комплекса $[\text{Cu}_3(\text{OH})\text{Na}_2(\text{L}')_6](\text{ClO}_4)$ (b)

Катионы натрия и меди(II) попарно соединены триазолат-анионами, а ионы меди(II) соединены мостиковым гидроксид-анионом. Образование биспиридилтриазолат-аниона связано с тем, что при реакции H_2L^2 с $Cu(ClO_4)_2$ 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, вследствие симметризации спейсерированного триазола в щелочной среде.

Магнитные свойства данного комплекса, демонстрируют сильный антиферромагнитный обмен между парамагнитными центрами. При охлаждении эффективный магнитный момент постоянно снижается до ≈ 100 К, после чего плато со значением 1,8 М.Б. достигается в диапазоне температур от 80 до 40 К. Падение эффективного магнитного момента до 1,1 М.Б. при охлаждении до $T = 2$ К может быть интерпретировано в рамках антисимметричного обмена между атомами меди.

Спектры электронного парамагнитного резонанса при комнатной температуре содержат один слабый неразрешенный пик. При охлаждении до 2 К в дополнение к основному сигналу появляется вторая полоса в более низких полях с $g = 1,01$, характерная для антисимметричного обмена в треугольных комплексах меди(II). Экспериментальное значение $g_{xy} = 1,01$ хорошо согласуется со значением $g_{xy} = 0,83$, полученным при моделировании магнитных данных.

Ожидалось, что дальнейшее увеличение числа метиленовых групп в спейсере лиганда до трех и четырех сделают моноядерный способ координации более предпочтительным. Реакция солей Ni(II), Co(II) и Fe(II) с данными лигандами приводит к комплексам с соотношением металл-лиганд 1 : 1 данные ESI-масс-спектрологии указывают на то, что комплексы отвечают соотношению $M : L = 2 : 2$. Биядерное строение комплексов подтверждено методом рентгеноструктурного анализа. Комплексные катионы представляют собой биядерные двухцепочечные геликаты, в которых два лиганда сворачиваются вокруг оси второго порядка (рис. 11).

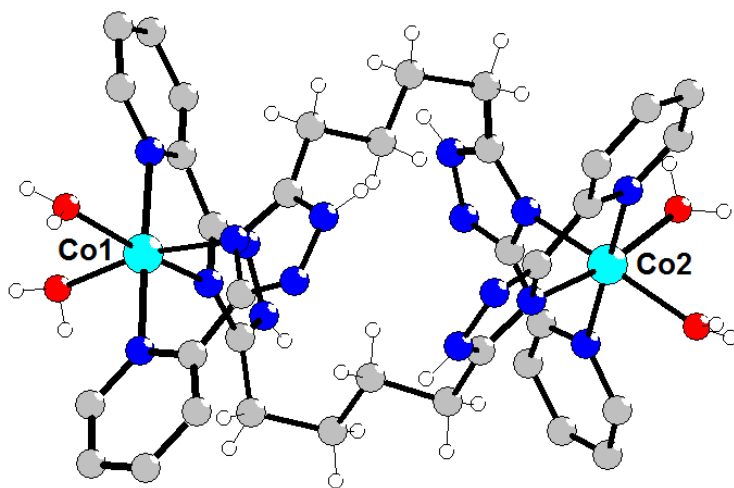


Рисунок 11. Структура комплекса $[Co_2(H_2L^4)_2(H_2O)_4](NO_3)_4 \cdot 4H_2O$

Можно предположить, что основное различие между молекулярными структурами сложных катионов с лигандами H_2L^2 и H_2L^3 / H_2L^4 , обусловлено различной степенью вращения пиридилтриазиольных фрагментов. Скорее всего, большая конформационная подвижность лигандов H_2L^3 и H_2L^4 делает термодинамически более стабильным двухъядерный способ координации.

В данных биядерных комплексах магнитные центры не связаны короткими ковалентными связями, но центральные атомы удерживаются вместе посредством мостиковых лигандов H_2L^3 или H_2L^4 . Это означает, что возможный путь суперобмена включает также алкильные цепи.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости для соединений Ni(II) и Fe(II) в целом однотипны. Для данных систем характерно слабое ферромагнитное взаимодействие между магнитными центрами. Для комплексов кобальта основной вклад в магнитное поведение дают спин-орбитальные взаимодействия.

Примечательной особенностью молекулярных структур комплексов с лигандами H_2L^3 или H_2L^4 является образование металлоцикла M-L-L-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. Несмотря на соответствующие расстояния $M \cdots M$ в исследованных комплексах и относительно большую полость, попытки связать различные лиганды, такие как пиразин, азид и оксалат-анион внутри последних, привели к выделению «пустых» комплексов-хозяев или к осаждению неопознанных нерастворимых продуктов. Была исследована возможность захвата молекул гостя во время самосборки координационного соединения. При обработке солей $Ni(II)$, $Co(II)$ и $Fe(II)$ H_2L^3 или H_2L^4 оксалатом калия в соотношении 2: 2: 1 были получены близкие по строению комплексы, в которых оксалат-анион выступает в качестве внутреннего мостикового лиганда (рис. 12). Внутренние димерные расстояния $M \cdots M$ довольно короткие, около 5,5 Å. Каждый металлоцентр гексакоординирован с искаженной октаэдрической геометрией координационного полиэдра. Увеличение длины спейсера от трех метиленовых групп к четырем не оказывает влияния на способ координации лиганда.

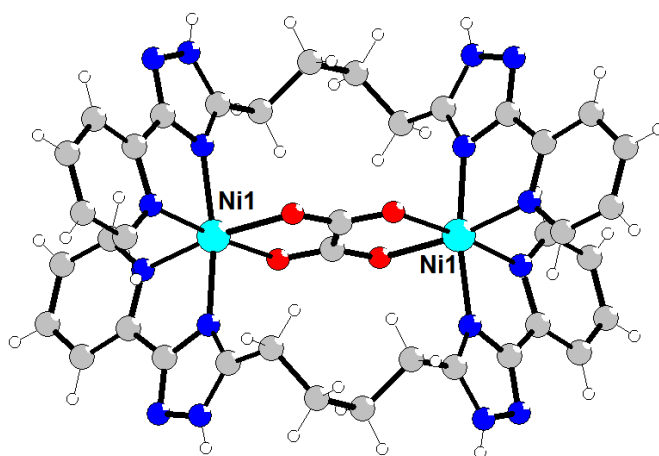


Рисунок 12. Строение комплексного катиона $[Ni_2(H_2L^4)_2(ox)]^{2+}$

Подобные соединения ранее характеризовались сильным магнитным обменным взаимодействием. Температурная зависимость молярной намагниченности для комплексов с оксалатом указывает на сильные антиферромагнитные взаимодействия между атомами металлов. Температурная зависимость магнитной восприимчивости и результаты моделирования представлены в таблице 2.

Таблица 2. Параметры спинового гамильтониана для оксалатных димеров

Соединение	D (см ⁻¹)	g	J (см ⁻¹)
$[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L}^3)(\text{ox})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{MeOH}$	14,0	2,35	-40,0
$[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{L}^3)(\text{ox})](\text{BF}_4)_2 \cdot 4\text{MeOH}$	75,8	2,74	-9,4
$[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{L}^3)(\text{ox})](\text{BF}_4)_2 \cdot 4\text{MeOH}$	-5,1	2,37	-6,60
$\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L}^4)(\text{ox})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	15,6	2,28	-36,0
$[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{L}^4)(\text{ox})](\text{BF}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	46,3	2,57	-10,8
$[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{L}^4)(\text{ox})](\text{BF}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	-70,2	2,09	-2,8

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы и изучены координационные соединения никеля(II), кобальта(II), железа(II) и меди(II) со спейсерированными бис(2-пиридил-1,2,4-триазолил)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-триазолил)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 $T < 10$ К реализуется антисимметричный обмен, что подтверждается анализом температурной зависимости магнитной восприимчивости, спектров ЭПР, а также теоретическими расчетами.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Gusev A. N., Shul'gin V. F., Ryush I. O., Hasegawa M., Kiskin M. A., Efimov N. N., Lyssenko K. A., Eremenko I. L., Linert W. Copper(II), Nickel(II), and Cobalt(II)/(III) Self-Assembled Polynuclear Complexes of Bis[(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazol-3-yl]]methane // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2017. – V. 2017. – № 3. – P. 704–712.

2. Gusev A. N., Shul'gin V.F., Riush I.O., Lyssenko K.A., Eremenko I.L., Linert W. 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 // Inorganica Chimica Acta.– 2017. – V. 456. – P. 136–141.

3. Gusev A., Nemeč I., Herchel R., Shul'gin V., Ryush I., Kiskin M., Efimov N., Ugolkova E., Minin V., Lyssenko K., Eremenko I., Linert W. Copper(II) self-assembled clusters of bis((pyridin-2-yl)-1,2,4-triazol-3-yl)alkanes. Unusual rearrangement of ligands under reaction conditions // Dalton Transactions. – 2019. – V. 48. – № 9. – P. 3052–3060.
4. Gusev A., Nemeč I., Herchel R., Riush I., Titiš J., Boča R., Lyssenko K., Kiskin M., Eremenko I., Linert W. Structural and magnetic characterization of Ni(II), Co(II), and Fe(II) binuclear complexes on a bis(pyridyl-triazolyl)alkane basis // Dalton Transactions. – 2019. – V. 48. – № 28. – P. 10526-10536.
5. Рюш И.О., Гусев А.Н. Особенности координации спейсерированных пиридилтриазолов с ионами никеля(II), кобальта(II) и железа(II) // Материалы XIV Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений». – Краснодар, 2017. – С. 255-256.
6. Рюш И.О., Гусев А.Н., Шульгин В.Ф. Самоорганизация треугольного кластера меди(II) в реакции бис((пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол-3-ил)этана с перхлоратом Cu(II) // Материалы XXV Всероссийской научной конференции студентов физиков и молодых ученых. – Крым, Севастополь, 2019. – С. 326-327.
7. Рюш И.О., Гусев А.Н., Шульгин В.Ф. Fe(II), Co(II), Ni(II) self-assembled clusters of bis((pyridin-2-yl)-1,2,4-triazol-3-yl)alkanes // Материалы Всероссийского кластера конференций по неорганической химии «InorgChem 2018» (VIII Всероссийскую конференцию «Высоко-спиновые молекулы и молекулярные магнетики «MolMag-2018»)). – Астрахань, 2018. – С. 182.
8. Рюш И.О., Гусев А.Н. Координационные соединения переходных металлов со спейсерированными пиридилтриазолами // Материалы XVI Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений». – Краснодар, 2019. – С. 138-139.

Автор выражает искреннюю благодарность д-ру хим. наук, профессору В.Ф. Шульгину за постоянное внимание к настоящей работе.