

На правах рукописи



ЛУЦЕНКО ИРИНА АЛЕКСАНДРОВНА

ХИМИЧЕСКОЕ КОНСТРУИРОВАНИЕ НОВЫХ
ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОНО- И ПОЛИЯДЕРНЫХ
КООРДИНАЦИОННЫХ МОЛЕКУЛ С ИОНАМИ
s- И d-ЭЛЕМЕНТОВ

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Москва – 2021

Работа выполнена в Лаборатории химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук

Научный консультант: доктор химических наук, профессор, академик РАН, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова
Еременко Игорь Леонидович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Горбунова Юлия Германовна

доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
Милаева Елена Рудольфовна

доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского
Нифантьев Николай Эдуардович

Ведущая организация: **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Астраханский государственный технический университет**

Защита диссертации состоится «30» июня 2021 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета ИОНХ РАН.02.00.01 по адресу: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, 31

С диссертацией можно ознакомиться у ученого секретаря ИОНХ РАН (Ленинский пр., 31) и на сайте ИОНХ РАН: <http://www.igic.ras.ru/>

Скан-копии отзывов на автореферат просьба высылать по электронной почте gbuzanov@yandex.ru

Автореферат разослан «29» апреля 2021

Ученый секретарь
Диссертационного совета,
кандидат химических наук



Григорий Алексеевич Бузанов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последние годы особым интересом среди молекулярных систем пользуются координационные соединения, содержащие ионы металлов в своей подчас сложной архитектурной композиции. Это неудивительно, поскольку именно ионы металлов зачастую являются основными носителями конечных свойств молекул, и, в итоге, в значительной мере определяют характеристики материала, в который они входят в качестве основного или дополнительного компонента. Если говорить о комплексных соединениях, в состав которых входят органические блоки в виде молекул, анионов или катионов, а также радикалов или других фрагментов, проявляющих определенные свойства, то можно рассчитывать на появление новых перспективных характеристик конечной молекулы и, естественно, нового материала, в который она входит. Таким образом, появляется возможность управлять свойствами материалов на стадии направленной химической сборки активных исходных координационных молекул. Аналогичный эффект возникает, когда происходит сборка молекул координационных соединений, в которых одновременно присутствуют разные ионы металлов, имеющие различную электронную структуру и разные геометрические возможности для связывания с органическими блоками [Dalton Trans. 43 (2014) 13661, J. Magn. Mater. 323 (2011) 3043, Electrochim. Acta 125 (2014) 674]. Этот подход в последнее время получил довольно широкое применение в конструировании полифункциональных молекул, проявляющих одновременно разные свойства (например, магнитные и фотофизические или фотофизические и биоцидные, или магнитные, фотофизические и биоцидные и т.д.) [Inorg. Chem. 59 (2020) 5662, Dalton Trans. 43 (2014) 13661].

С этой точки зрения разработка и оптимизация условий синтеза полиядерных (гомо- и гетерометаллических) комплексов с полифункциональными органическими блоками (лигандами), а также изучение физико-химических и биоцидных свойств новых комплексов, являются одними из важнейших задач современной координационной химии, что обуславливается не только

фундаментальным значением получения новых корреляций «структура-свойство», но и практической перспективой применения различных полифункциональных молекул и материалов на их основе в качестве компонентов устройств молекулярной электроники, сенсоров, новых катализаторов и конечно лекарственных препаратов. Здесь можно выделить карбоксилатные комплексы d-металлов, многие из которых обладают хорошей растворимостью в органических растворителях, что, безусловно, удобно для их очистки, выделения и различного рода химических модификаций. Такие системы можно формировать известными химическими способами, например, используя методы химической самосборки, или путем реакций присоединения уже готовых комплексов к базовой структуре, или же реакциями переметаллирования, заменяя отдельные ионы металлов в гомоядерной структуре на другие ионы [Chem. Mater. 26, (2014) 999, Inorg. Chim. Acta 380 (2012) 201]. При этом важно, что свойства полифункциональных молекул, полученных такими способами, во многом будут определяться составом и геометрией металлоостова (количеством ионов металла в структурной единице, их координационного окружения и взаимного расположения), а также природой органической координационной сферы в новых структурах.

В такой ситуации также видна перспектива химического конструирования полифункциональных координационных соединений с биоцидными свойствами для дальнейшего применения их в качестве компонентов лекарственных препаратов, пригодных для лечения самых разнообразных заболеваний. В этом случае можно рассчитывать на эксплуатацию не только биоактивности материала, но и на возможности детектирования такого рода молекулярных систем в организме за счет их физических характеристик, например, магнетизма или фотоактивности с помощью существующих физических методов. Действительно, применение металлсодержащих лекарственных средств уже показало свою перспективность в лечении рака и других опасных заболеваний (малярии, сонной болезни, вируса герпеса, диабета, ревматоидного артрита и т.д.) [J. Mater. Chem. 2 (2014) 2473, Inorg. Biochem. 100

(2006) 1925, *Molecules* 23 (2018) 361]. Но, несмотря на прогресс, достигнутый за последнее время в этой области, конструирование и особенно использование координационных соединений при создании новых лекарственных препаратов все еще находится на раннем этапе развития. Так, например, особенностью современного туберкулеза является увеличение числа не поддающихся лечению его разновидностей за счет нарастания мультирезистентности. Развитие перекрестной лекарственной устойчивости наряду с ростом природной устойчивости микобактерий туберкулеза к антибиотикам, распространение популяции бактерий в дормантном (спящем) состоянии, а также вич-ассоциированной разновидности туберкулеза создает глобальную проблему для терапии этого заболевания. На сегодняшний день общеизвестно, что состояние редокс-гомеостаза, сопряженного с гомеостазом металлов, является одним из факторов, от которых зависит выживаемость, персистенция и последующая реактивация микобактерий. Однако неорганические соли ряда металлов не нашли широкого применения в медицине, так как они проявляют относительно низкую биологическую активность и обладают выраженной токсичностью. Важнейшими компонентами редокс-гомеостаза микобактерий являются эссенциальные (жизненно важные) переходные металлы, для которых характерны высокая способность к комплексообразованию и переменные степени окисления (за исключением цинка). Таким образом, установление взаимосвязи «структура – свойства – биологическая активность» позволит сформулировать принципы химического конструирования биологически активных блоков из координационных соединений, действующих против *Mycobacterium smegmatis* и *Mycobacterium tuberculosis* H37Rv (палочка Коха). Можно ожидать, что исследования в данном направлении несомненно внесут вклад в решение фундаментальной проблемы современной медицинской химии – создание стратегии направленного получения новых эффективных противотуберкулезных препаратов на основе координационных соединений с новым механизмом действия, что соответствует «Страте-

гии научно-технологического развития Российской Федерации» (Указ Президента Российской Федерации от 01.12.2016 г. № 642, пункт 20б).

Цель работы заключалась в разработке эффективных путей синтеза координационных соединений с различными типами металлофрагментов (от моно- до полиядерных), сочетающих атомы s- и d-элементов, установлении структурной организации и физико-химических свойств; выявление корреляций «структура-биоактивность» путем рационального дизайна комплексов различной ядерности с эссенциальными металлами и определение биологической активности *in vitro* против штаммов *Mycolicibacterium smegmatis* и *Mycobacterium tuberculosis* H37Rv.

Задачи работы. Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие научные задачи:

1) разработать новые подходы к направленному химическому конструированию гомо- и гетерометаллических соединений с s-d и d-d'-элементами, обладающих перспективными физическо-химическими характеристиками (в частности, магнитными и термическими) и высокой биоактивностью для возможного использования в дальнейшем в качестве компонентов материалов молекулярных электронных устройств и кандидатов в лекарственные противотуберкулезные препараты.

2) определение структурной организации методами РСА и РФА, изучение спектральных характеристик по данным ЭПР, ЯМР и ИК, а также спектроскопии Мессбауэра, выявление термических свойств методом СТА и характеристика магнитного поведения по данным температурных зависимостей молярной магнитной восприимчивости и DFT;

3) развитие общей стратегии направленного химического конструирования комплексов с биологически активными лигандами, определение величины минимальной ингибирующей концентрации (МИК) *in vitro* в отношении *M. smegmatis* и *M. tuberculosis* H37Rv; анализ «структура-активность» и создание «библиотеки» комплексов, выбор лидерных соединений для расширенных испытаний.

При выполнении работы в качестве методов исследования были использованы рентгеноструктурный анализ (РСА), рентгенофазовый анализ (РФА), элементный анализ, ИК-спектроскопия (НПВО), спектроскопия Мессбауэра и ЭПР (диапазон Q/X; с использованием приема магнитного разбавления ^{63}Cu 99.3%), MAS ЯМР спектроскопия (^{13}C), статическая и динамическая магнитная восприимчивость, DFT, синхронный термический анализ (СТА), включающий одновременную регистрацию кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), энергодисперсионная спектроскопия (EDX), рентгено-фотоэлектронная спектроскопия (РФЭ), определение биологической активности методом бумажных дисков и в растворе.

Научная новизна исследования определяется следующими положениями:

В результате реализации поставленных задач получен значительный массив экспериментальных данных по синтезу, строению и свойствам новых соединений, анализ которых позволил сделать следующие заключения:

- Разработана оригинальная «гибридная» методология химической сборки гетероядерных комплексов Fe(III) с ионами d-элементов, включающая на первом этапе «растворный синтез», а на втором – твердофазный термолиз реакционной массы, что позволяет разделить металлосодержащую фазу и побочную органическую составляющую реакционной смеси. Таким образом, была получена серия полиядерных соединений с металлооксидными фрагментами, содержащие различные комбинации {Fe-d}-ионов металлов, которые не удастся синтезировать с помощью классических растворных методик.

- Впервые получен кластер $[\text{Fe}_8(\text{Piv})_{16}(\text{OH})_8(\text{Cd}(\text{Piv})_2)]$ с новым типом структурной организации, который отличается от известных восьмиядерных «железных колес» («Ferric wheel») тем, что ион двухвалентного металла (Cd(II)) несимметрично инкапсулирован в полости колеса в виде объемного фрагмента $\{\text{Cd}(\text{Piv})_2\}$, связанного с Fe_8 -колесом за счет ковалентных связей

Cd–O, который входит в состав мостиковых гидроксо-групп, объединяющих атомы железа.

- Впервые блочным методом из полиядерного карбоксилата железа $[\text{Fe}_3(\text{O})(\text{Piv})_6]^+$ ($\text{Piv}^- = (\text{CH}_3)_3\text{COO}^-$) (**блок I**) и карбоксилата лития (LiPiv) (**блок II**) был синтезирован ряд комплексов, в которых присутствует новый тип трехъядерного фрагмента $\{\text{Fe}_2\text{Li}(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-Piv})_n\}$. Кроме Fe(III) он содержит атом лития(I) в отличие от хорошо известной серии подобных комплексов, содержащих оксометаллоостов $\{\text{Fe}_2\text{M}(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-Piv})_n\}$ с двух- и трехвалентными атомами гетерометаллов.

- Получены новые типы полифункциональных молекул, образованных ионами $\text{Co}^{2+/3+}$, Fe^{3+} , Zn^{2+} , а также гетероядерных структур с фрагментами $\{\text{Co}^{3+}\text{-Li}^+\}$, $\{\text{Co}^{3+}\text{-Cd}^{2+}\}$, которые содержат первичные алифатические и ароматические амины. При этом установлено, что присутствие первичных алифатических аминов инициируют переход Co^{2+} в Co^{3+} .

- Установлено, что связывание золота в гетерофазной системе $[\text{VO}\{\text{S}_2\text{CNR}_2\}_2] - \text{H}[\text{AuCl}]_4 / 2\text{M HCl}$ идет одновременно в двух направлениях – в фазе осадка (по механизму хемосорбции) и в растворе (ионный обмен), при этом формируются различные по составу, структуре и свойствам комплексы Au(I, III).

- Разработаны методы рационального дизайна новых координационных соединений на основе эссенциальных металлов, анионов пиррослизевой кислоты и N-донорных лигандов, обладающих активностью против модельного непатогенного штамма *M. Smegmatis* и патогенного *M. tuberculosis* H37Rv.

Практическая значимость

- Разработана оригинальная гибридная методика синтеза гетероядерных комплексов Fe(III) с s- и d-элементами, включающая растворные методологии и последующий термолиз, позволяющая получать различные по структуре и свойствам соединения. Такая технология позволяет удалять из реакционной смеси побочные органические вещества и более глубоко проводить реакции формирования гетероядерных молекул с разными металоостовами.

- Синтезированы и детально охарактеризованы более 70 новых моно-, би-, поли- и гетерополиядерных координационных соединений с N-, O-, S-донорными лигандами. Структурные данные для большинства новых кристаллических соединений включены в структурную базу Кембриджского университета (КБСД).

- Проведен анализ магнитных свойств гетероядерных комплексов с ионами Fe(III) (температурные зависимости $\chi_M T$ и ЭПР спектры), который показал доминирование антиферромагнитных свойств, причем наиболее эффективный спин-спиновой обмен между магнитными центрами обнаружен в трехъядерных фрагментах $\{\text{Fe}_2\text{Ni}\}$, $\{\text{Fe}_2\text{Zn}\}$, $\{\text{Fe}_2\text{Co}\}$. Кроме того, применение новых гибридных методологий позволило получить соединения $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\text{O}(\text{Piv})_6(\text{Pym})_3]$ ($\Delta E/K_B = 10$ K), $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\text{O}(\text{Piv})_6(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]$ ($\Delta E/K_B = 43$ K), которые проявляют свойства молекулярных магнетиков.

- В результате направленного химического конструирования координационных соединений синтезированы гомологичные блоки s- и d-элементов с анионами 2-фуранкарбоновой кислоты, обладающих биологической активностью.

- Корреляционный анализ физико-химических свойств и уровня активности *in vitro* против *M. Smegmatis* и *M. tuberculosis* H37Rv координационных соединений из созданной в ходе работы библиотеки, включающий данные более 30 комплексов, позволил не только выявить наиболее биологически активные структуры, но и сделать выводы относительно влияния координации анионов фурановой кислоты и N-донорных лигандов на активность, что представляет перспективу для дальнейшего развития этой тематики вплоть до создания реальных образцов лекарственных препаратов (совместно с биологическими и медицинскими институтами).

На защиту выносятся:

- Гибридный метод синтеза гетероядерных координационных пивалатных соединений Fe(III) с блоком $[\text{Fe}^{3+}\text{OM}^{\text{d}}]$ ($M = \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+/3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$):

структурная организация, спектроскопия Мессбауэра, магнитные характеристики и термическое поведение полученных комплексов.

- Циклическая молекулярная система «Ferric wheel» $\{Fe_8Cd\}$ - первая с несимметрично расположенным внутренним фрагментом $\{Cd(Piv)_2\}$ и ковалентными связями Cd–O.

- Блочная самоорганизация гетероядерных архитектур на примере соединений-блоков с ионами железа и лития, позволяющая конструировать как молекулярные, так и полимерные системы с разными структурообразующими фрагментами $\{Fe_4Li_2O_2\}$; $\{Fe_2LiO\}$; $\{Li_4\}$.

- Процессы формирования нового типа металлических каркасов в диапазоне «от моноядерных до полиядерных структур» при взаимодействии ионов $Co^{2+/3+}$, Fe^{3+} , Zn^{2+} , а также гетероядерных фрагментов $\{Co^{3+}-Li^+\}$, $\{Co^{3+}-Cd^{2+}\}$ с первичными алифатическими и ароматическими аминами.

- Выявление закономерностей взаимодействия дитиокарбаматных комплексов $[M\{S_2CN(R)_2\}_2]$ ($M = Zn, Cu, VO$; $R = -CH_3, C_2H_5, -i-C_3H_7; (CH_2)_6$) с N-донорными лигандами, а также с раствором $AuCl_3$ (в 2M HCl) и принципы формирования супрамолекулярных структур при участии невалентных взаимодействий ($Au \cdots S, Au \cdots Cl$ и др).

- Ионнообменные модификации металлокомплексов с 2-HFur – принципы структурной организации ионов эссенциальных металлов с моноядерными- $[M(fur)_2L]$; биядерными $[M_2(fur)_4L_2]$ и полиядерными $[M_3(fur)_6L_{1-3}]$ и др. фрагментами; зависимость влияния координации анионов фурановой кислоты и N-донорных лигандов на биологическую активность образующихся комплексов.

Личный вклад автора. Постановка задач, разработка синтетических подходов и непосредственный синтез координационных соединений, очистка и подготовка образцов к физико-химическим методам исследования, выращивание монокристаллов для рентгеноструктурного анализа, обработка экспериментальных результатов для новых соединений, их идентификация ИК-спектроскопией, определение термических характеристик методом СТА, а

также анализ, обобщение результатов исследования, выводы и подготовка статей, выполнены соискателем. Экспериментальная часть исследования выполнена при участии д.х.н. М. А. Кискина (РСА), д.х.н. Ю. В. Нелюбиной (РСА), к.х.н. Ворониной Ю. В. (РСА), П. В. Примакова (РСА), А. С. Головешкина (РФА), к.х.н. А. В. Хорошилова (СТА), к.х.н. Н. Н. Ефимова (магнетизм), к.х.н. Е. М. Зуевой (DFT расчеты), д.х.н. Ю. В. Максимова, к.ф.-м.н. В. К. Имшенника (спектроскопия Мессбауэра), д.х.н. М. В. Фебина (ЭПР), к.х.н. Д. С. Ямбулатова (синтез), к.б.н. О. Б. Беккер, к.б.н. К. Б. Майорова (биоиспытания).

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих симпозиумах и конференциях: «Амурская наука на пороге III тысячелетия» (Благовещенск, 2000), 2-й международный симпозиум «Химия и химическое образование» (Владивосток, 2000; Благовещенск 2015), VII региональная научно-практ. конф. «Молодежь XXI: шаг в будущее» (Благовещенск, 2006), XXIII, XXIV, XXV, XXVII Международных Чугаевских конференциях по координационной химии (Одесса 2007; Санкт-Петербург 2009; Суздаль 2011; Нижний Новгород 2017), XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых Ломоносов-2008 (Москва, 2008), I Дальневосточная междисциплинарная молодежная научная конференция «Современные методы научных исследований» (Владивосток, 2011), IX Международная научно-техническая конференция (Красноярск, 2011), II Всероссийская научная конференция «Вопросы геологии и комплексного освоения природных ресурсов Восточной Азии» (Благовещенск, 2012), XII, XV Международные конференции «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, 2015, 2018), Кластер конференций по органической химии «Оргхим» (Репино, 2016), VII International Conference «High-spin molecules and molecular magnets» (Новосибирск, 2016), 8th International Symposium on Bioorganometallic chemistry (Москва, 2016), 6th European Conference on Molecular Magnetism (Румыния, Бухарест, 2017), IX Национальная кристаллохимическая конференция (Суздаль, 2018), 43rd International confer-

ence on coordination chemistry (ICCC Япония, Сендай 2018), Всероссийский кластер конференций по неорганической химии «Inorgchem 2018» (Астрахань, 2018), 2nd European Conference on Molecular Spintronics «ECMolS 2018» (Испания, Пенискола, 2018), V Российский день редких земель (Нижний Новгород, 2019), Международный конгресс по функциональным материалам и нанотехнологиям «WCFM» (Испания, Валенсия 2019), 7th European Conference on Molecular Magnetism (Италия, Флоренция, 2019), МОБИ-ХимФарма (Нижний Новгород, 2020).

Работа выполнена в соответствии с госзаданием ИОНХ РАН, при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Российского научного фонда.

Публикации. Основное содержание работы отражено в 52 публикации, в том числе 27 статьях в отечественных и зарубежных рецензируемых журналах из списка ВАК РФ и тезисах 25 докладов на Российских и Международных научных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы, включающего 313 источника и приложения; изложена на 278 страницах, содержит 108 рисунков, 35 таблиц в тексте и 26 таблиц в приложении.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Введение содержит обоснование актуальности темы и выбора объектов исследования, включая формулировку цели и задач работы, научную новизну и практическую значимость, а также основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведен обзор периодической научной литературы по генезису функциональных металлофрагментов и дизайну координационных соединений Fe^{3+} с карбоксилатными лигандами. Показана зависимость между типом металлоостовов и реализацией различных физико-химических свойств (магнитных, сорбционных, каталитических, оптических и др). Рассмотрены и проанализированы успехи применения координационных соединений на со-

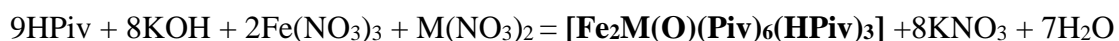
временном этапе создания противомикробных препаратов. По результатам литературного обзора сформулированы цели и задачи диссертационного исследования.

Во второй главе приведены используемые реагенты, методики синтеза координационных соединений, условия проведения различных методов исследования (РСА, СННС, ICP, РФА, ИК-, ЯМР-, ЭПР-, Мессбауэрспектроскопия, методы измерения магнитной восприимчивости, СТА, методы биологических исследований).

В третьей главе на основе разработанного гибридологического метода синтеза (сочетание растворных методологий с твердофазным термолизом) получена серия гетероядерных пивалатных блоков общего состава $[\text{Fe}_x^{3+}\text{OM}_y^{\text{d}}]$ ($\text{M} = \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+/3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ag}^+$; $x = 3-8, y = 1-4$), которые способны ассоциироваться в различные полиядерные архитектуры, включая координационные полимеры разной размерности, с модификацией физико-химических характеристик – спектральных, магнитных, термических и др.

3.1 Способы химического конструирования гетероядерных пивалатов с ионами железа и других d-металлов

На первом этапе «гибридного» синтеза был использован классический подход так называемой самосборки, когда в растворе из ионов металлов и анионов различной природы формируется наиболее термодинамически устойчивая полиядерная структура. При использовании пивалиновой кислоты и нитратов металлов образующаяся при этом реакционная масса в основном содержит гетерометаллические трехядерные оксопивалаты $[\text{Fe}_2\text{M}(\text{O})(\text{Piv})_6\text{L}_3]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ и т.д.), состав терминальных лигандов L в которых весьма разнообразен и состоит из молекул воды, пивалиновой кислоты и зачастую молекул донорного растворителя, который использовался на первом этапе синтеза.



Образующийся в этом процессе сырой продукт (выделен простым испарением растворителя), как правило, выделяется в мелкокристаллическом и/или

аморфном виде (> 60%), промывается холодным MeCN и применяется на втором этапе твердофазного мягкого термолиза (90-180 °C) с целью удаления, в первую очередь, сольватной и частично координированной HPiv для освобождения вакансий на ионах металлов и инициирования реакций дальнейшей кластеризации или формирования новых комплексов с другими концевыми лигандами. При этом выделение органической составляющей контролируется гравиметрически и с помощью ИК-спектроскопии (рис. 1). Отметим, что для синтеза каждого гетероядерного комплекса были подобраны свои оптимальные температурные параметры термолиза. Кроме того, для молекулярных систем, содержащих в качестве гетероатомов Co и Mn (склонных к изменению степеней окисления), на этапе второй стадии процесса (термолиза) была использована либо инертная атмосфера (Ar), позволяющая стабилизировать для них степень окисления +2, либо воздушная, способствующая переходу в более высокие окисленные состояния (Табл.1, рис. 1).

Таблица 1 – Результаты термолиза

для {Fe^{III}M^d}

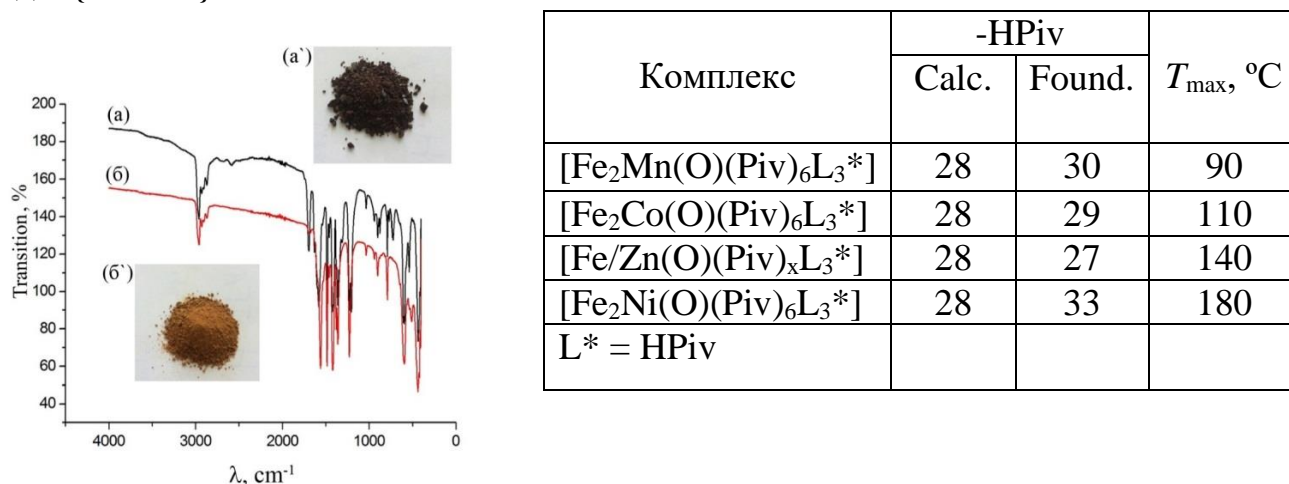


Рисунок 1 – ИК спектры Реагента – (а) до- (б) после термолиза

Использование такой схемы для получения гетероядерных {Fe-Ni} молекул после перекристаллизации термолизованной массы из диэтилового эфира приводит к образованию кристаллов комплекса [Fe₂Ni(O)(Piv)₆(Et₂O)(H₂O)₂] (**1**), в котором вместо трех молекул HPiv (которые содержатся в нетермоли-

зованном комплексе) вакантные места занимают две молекулы воды и одна молекула эфира. В кристалле атомы водорода молекул воды участвуют в формировании водородных связей с атомами кислорода карбоксилатной группы соседних молекул с образованием надмолекулярной 1D архитектуры вдоль оси *c* (рис. 2).

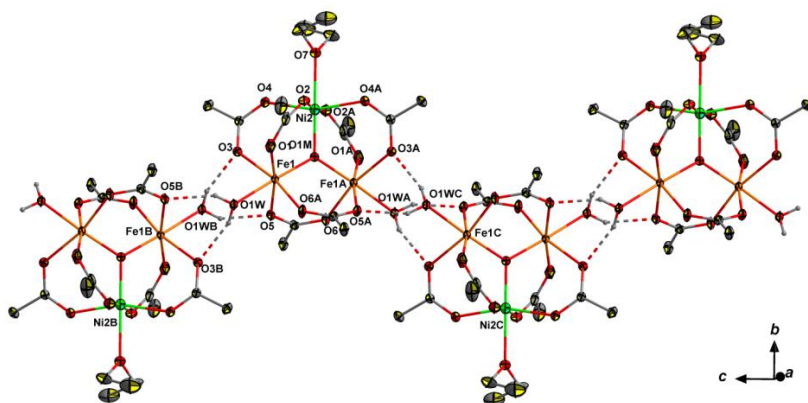


Рисунок 2 – Фрагмент кристаллической упаковки **1** (CH₃-группы удалены для ясности; Н-связи показаны пунктиром).

Введение в систему донорных оснований 1,10-phen или 2,2'-bpy в зависимости от температуры кристаллизации приводит к формированию коричневых кристаллов трехъядерного [Fe₂NiO(Piv)₆(phen)(H₂O)] (*T*_{крист} = 0-25 °С) (**2**) или зеленых тетраядерных комплексов [Fe₂Ni₂(OH)₂(Piv)₈(L)₂] со структурой металлоостова «butterfly» (*T*_{крист} = 0-5 °С) (L = 1,10-phen (**3**), 2,2'-bpy(**4**)) (рис. 3).

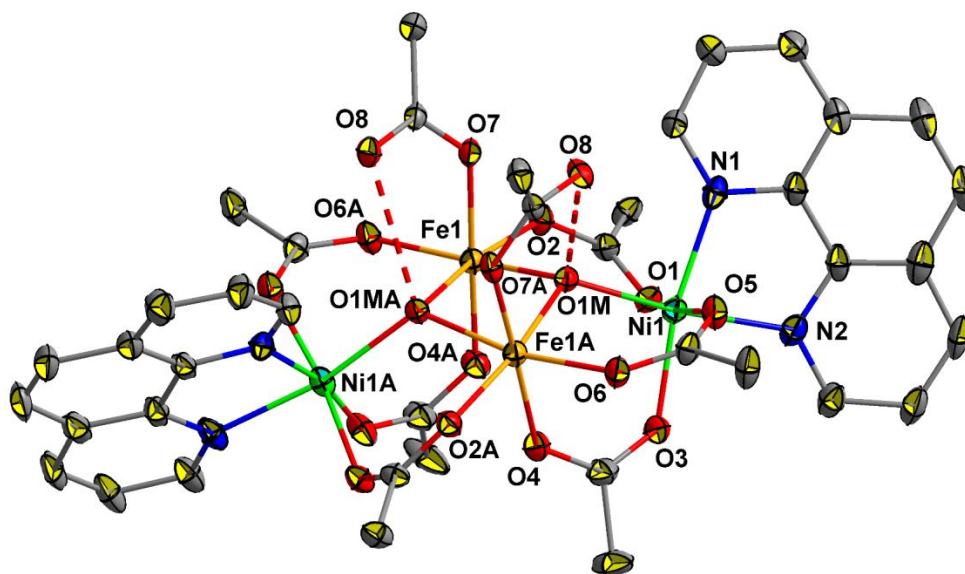


Рисунок 3 – Тетраядерный комплекс [Fe₂Ni₂(OH)₂(Piv)₈(phen)₂] (**3**)

Характерной особенностью полученных тетраядерных соединений является симметричная координация молекул N-донорных оснований к атомам никеля при низкой температуре (длина связи Ni – N 2.073 Å, 2.097 Å для **2**; 2.020, 2.307 для **3**), что позволяет реконструировать достаточно устойчивый трехъядерный фрагмент {Fe₂Ni} в четырехъядерный {Fe₂Ni₂}.

Для определения магнитных характеристик и расчета спин-спиновых обменных взаимодействий между магнитными металлоцентрами были определены температурные зависимости статической молярной магнитной восприимчивости и проведены DFT расчеты для комплексов **1** - **3**. Хотя этот тип комплексов хорошо достаточно известен, полученные нами соединения еще не были описаны в литературе. Так, для **2** значение $\chi_{mol}T$ при 300 К (2.47 см³ К моль⁻¹) заметно ниже теоретического значения только (9.75 см³ К моль⁻¹) для трех невзаимодействующих парамагнитных центров (двух высокоспиновых ионов Fe^{III} (S = 5/2) и одного Ni^{II} (S = 1)) с g = 2 (рис. 4a).

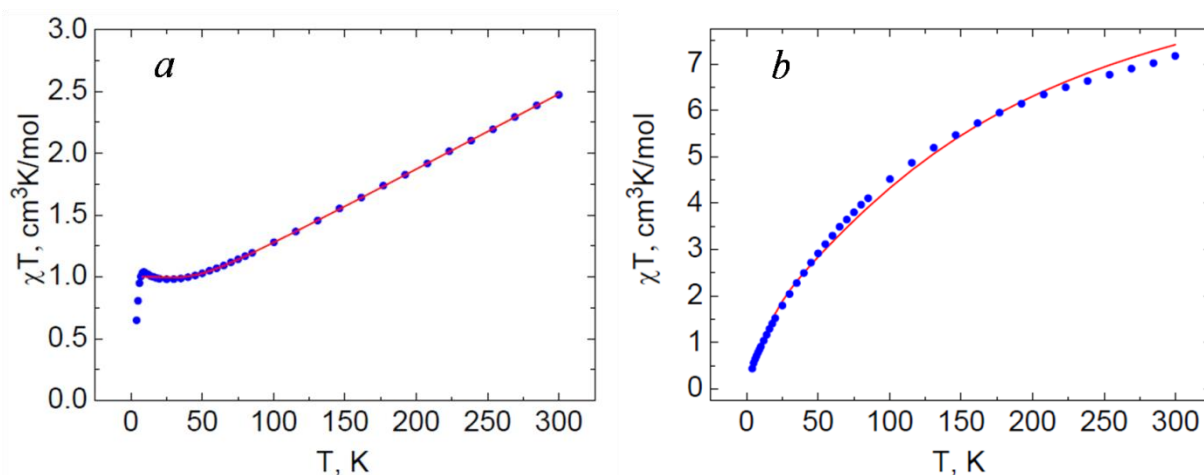


Рисунок 4 – Графики $\chi_{mol}T$ vs T для **2** (a) и **3** (b). (Сплошные линии – теоретически построенные кривые)

Этот факт свидетельствует о достаточно сильных антиферромагнитных обменных взаимодействиях между парамагнитными центрами. При понижении температуры значение $\chi_{mol}T$ продолжает уменьшаться, достигая значения 0.98 см³ К моль⁻¹ при 25 К. Ниже 25 К значение $\chi_{mol}T$ слегка возрастает до 1.04 при 9 К и падает до 0.65 при 4 К. Для **3** значение $\chi_{mol}T$ при 300 К составляет 7.17 см³ К моль⁻¹, что несколько ниже, чем значение 10.75 см³ К моль⁻¹,

ожидаемое для четырех невзаимодействующих парамагнитных центров (двух высокоспиновых Fe^{III} и двух ионов Ni^{II}) $g = 2$. При охлаждении $\chi_{\text{mol}}T$ постепенно снижается до $0.44 \text{ см}^3 \text{ К моль}^{-1}$ при 4 К (рис. 4b). Это подразумевает, что обменные взаимодействия в **3** также являются антиферромагнитными, но более слабыми по сравнению с таковыми в **2**, свидетельствуя о более низкой способности мостикового гидроксида опосредовать суперобмен.

Для оценки изотропных взаимодействий был проведен DFT-анализ, результаты которого представлены в табл. 2. Согласно рассчитанным внутримолекулярным значениям J , все парамагнитные центры в **2** и **3** имеют антиферромагнитное взаимодействие (рис. 5a, b). Связь сильнее между двумя сайтами железа, в то время как значения J_{Fe1Ni} и J_{Fe2Ni} близки друг к другу, несмотря на то, что соответствующие гетерометаллические звенья имеют разное количество делокализованных карбоксилатных OCO^- мостиков (рис. 5).

Таблица 2 - DFT-вычисленные параметры изотропного обмена (см^{-1}).

	2		3
J_{12}	-80 (-81)	J_{12}	-7
J_{13}	-40 (-39)	$J_{13} = J_{24}$	-9
J_{23}	-46 (-45)	$J_{14} = J_{23}$	-6
J_{inter}	-0.1	J_{inter}	0

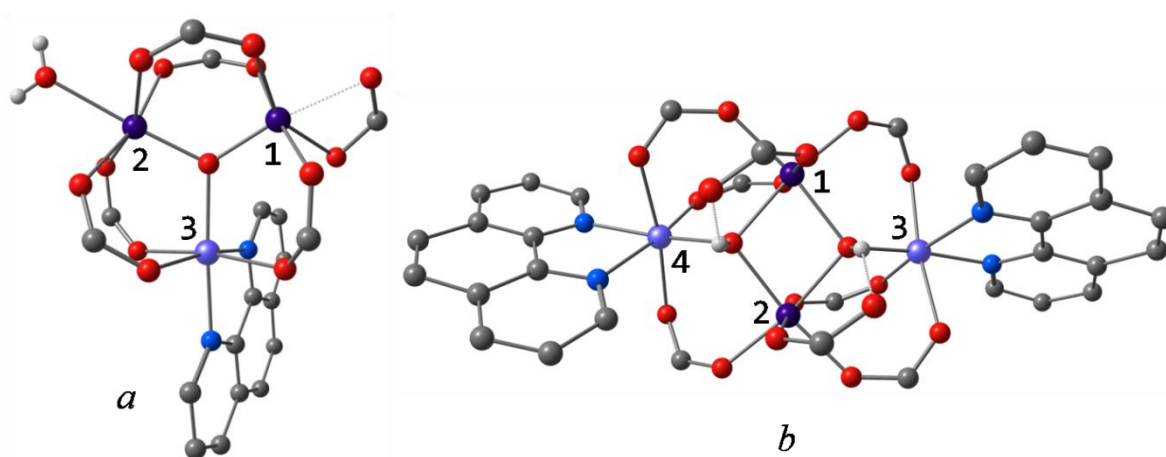


Рисунок 5 – Нумерация парамагнитных центров для **2** (a) и **3** (b) (*Vi*-фрагменты удалены для ясности).

Такое магнитное поведение соответствует ситуации, когда спин-спиновой обмен между магнитными металлоцентрами через мостиковый ($\mu_3\text{-O}$) является доминирующим механизмом спинового обмена.

На примере гибридного синтеза гетероядерных $\{\text{Fe-Zn}\}$ пивалатов мы изучили строение и свойства молекул, образующихся на первой и второй стадиях процесса. Так было установлено, что кристаллизация аморфной нетермолизованной массы, выделенной после растворного этапа из ацетона приводит к формированию двух полиморфных модификаций гексаядерного комплекса состава $[\text{Fe}_2\text{Zn}_4\text{O}_2(\text{Piv})_{10}]$ (**5**) с соотношением форм 98% : 2 % ($C2/c$: $P2_1/c$, соответственно) по данным РФА (рис. 6а).

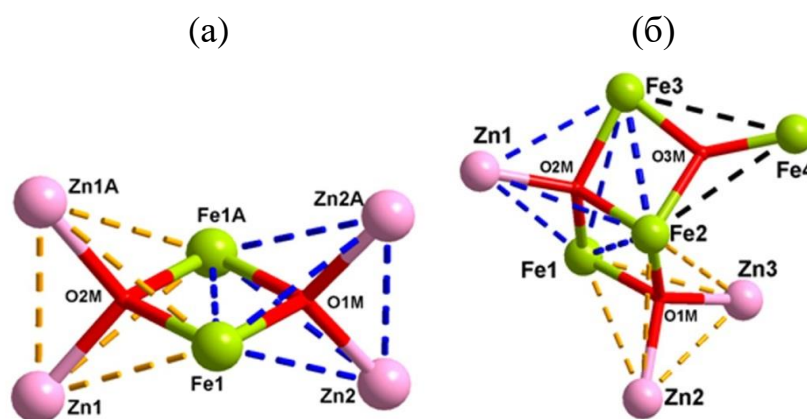


Рисунок 6 – Металлооксидные остовы комплексов гексаядерного **5** (а) и гептаядерного **6** (б)

После термолиза исходной массы и перекристаллизации из диэтилового эфира был выделен сольват $[\text{Fe}_4\text{Zn}_3(\text{O})_3(\text{Piv})_{12}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.5\text{Et}_2\text{O}$ (**6**) с иным соотношением металлов ($\text{Fe} : \text{Zn} = 4 : 3$) в металлофрагменте (рис. 6б).

Магнитные характеристики гексаядерного $\{\text{Fe}_2\text{Zn}_4\}$ **5** и гептаядерного $\{\text{Fe}_4\text{Zn}_3\}$ **6** были исследованы путем измерения зависимости молярной магнитной восприимчивости (χ_M) от температуры в интервале от 4 до 300 К в поле $H = 0.5$ кЭ (рис. 7). При понижении температуры от 300 до 4 К значения $\chi_M T$ монотонно уменьшаются от $7.56 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ (**5**) / $7.77 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ (**6**) до $0.33 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ (**5**) / $0.43 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ (**6**), соответственно (рис. 7).

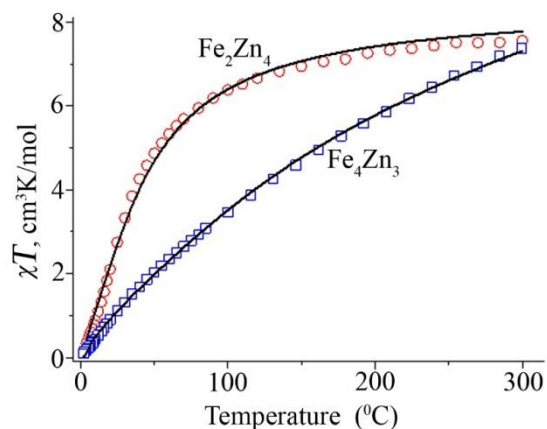


Рисунок 7 - Температурные зависимости χT (а) и расчётные кривые (сплошные линии) для **5** и **6**.

Расчетные значения $\chi_M T$ для систем из двух и четырех невзаимодействующих высокоспиновых ионов $S = 5/2$ с $g = 2$ значительно выше экспериментальных (8.75 и 17.5 $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно) при комнатной температуре, что в совокупности с ходом кривой $\chi_M T(T)$ свидетельствует о доминировании антиферромагнитных взаимодействий в исследуемых соединениях.

Как известно, ионы марганца и кобальта в карбоксилатных системах могут проявлять несколько устойчивых степеней окисления, что открывает возможность для получения принципиально различных соединений путем варьирования температурных и окислительно-восстановительных условий, что можно использовать на втором этапе термолиза в гибридной схеме синтеза. Так оказалось, что состав комплекса с ионами железа и марганца, полученного в атмосфере Ar термолизом реакционной массы выделенной на растворном этапе и перекристаллизованной из ацетона соответствует формуле $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_4(\text{O})_2(\text{Piv})_{10}(\text{HPiv})_4]$ (**7**), а состав комплекса, полученного термолизом на воздухе и перекристаллизацией из эфира, соответствует $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{O})_2(\text{Piv})_{12}(\text{O}_2\text{CH}_2)(\text{HPiv})_2] \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (**8**), в котором оба атома металла оказались трехвалентными (рис. 8). По данным ICP соотношение Fe : Mn в **8** составляет Fe : Mn = 4 : 2.

Строение обоих комплексов **7** и **8** установлено методом РСА. Комплекс **7** кристаллизуется в ромбической сингонии, группа *Pbca*. Металлооксидный остов молекулы представляет собой фрагмент $\{\text{Fe}_2\text{Mn}_4\text{O}_2\}$ - два тетраэдра с

общей стороной Fe1Fe2 (рис. 8а), в котором центральные атомы Fe1 и Fe2 связаны между собой и четырьмя периферийными атомами марганца(II) за счет μ_4 -мостиковых оксо-групп. Кроме того, каждый из четырех атомов марганца(II) координирует по одной концевой молекуле Piv^- , завершая октаэдрическое окружение вокруг ионов металла. Комплекс **8** кристаллизуется в триклинной сингонии, группа $P-1$. В отличие от **7**, металлоостов **8** можно представить в виде двух треугольников $\{\text{Fe}_2\text{Mn}\}$, связанных между собой двумя Piv^- и дианионом $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ по одной из сторон (рис. 8б).

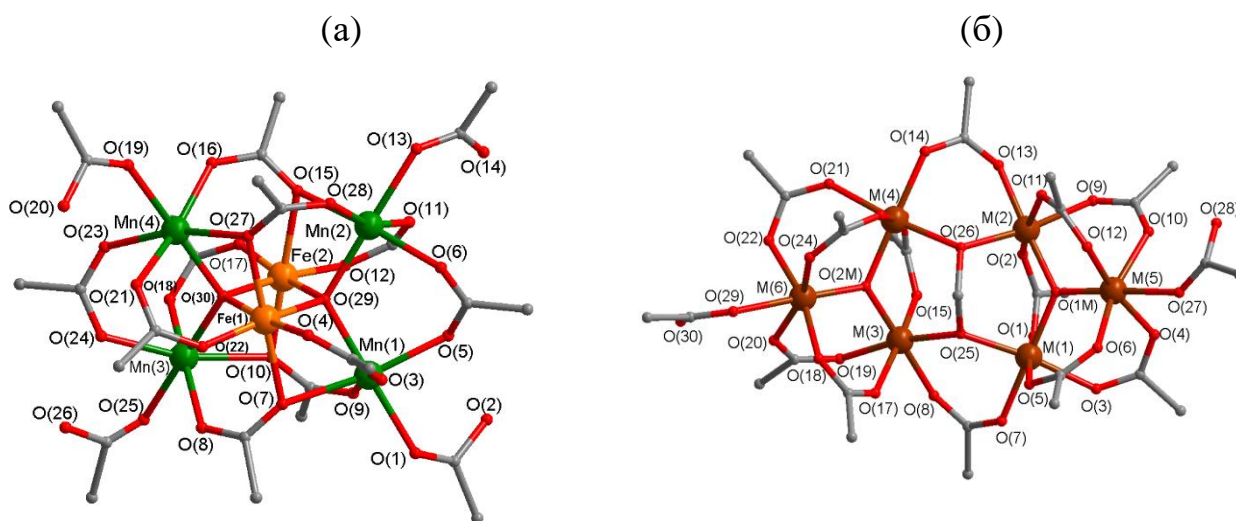


Рисунок 8 - Молекулярные структуры **7** (а) и **8** (б) ($\text{M}(i) = 2/3\text{Fe}$ и $1/3\text{Mn}$, $i=1-6$); (атомы Н, метильные группы при карбоксилатных лигандах и сольватные молекулы не показаны).

На основании данных РСА выделить позиции атомов Mn и Fe не удалось, несмотря на то, что для иона Mn^{3+} можно было ожидать геометрического проявления характерного Ян-Теллеровского искажения. Поэтому можно полагать, что такая ситуация возможна, когда возникает неупорядоченное расположение ионов железа(III) и марганца(III), которые располагаются в соответствующих позициях с заселенностью $2/3$ и $1/3$ соответственно.

На примере $\{\text{Fe-Co}\}$ -пивалатов мы установили, что состав и строение полиядерных структур существенно зависит от атмосферы, в которой проходит термолиз реакционной массы, полученной на первой стадии гибридного синтеза. Так при кристаллизации термолизованной в инертной атмосфере

{Fe-Co}-массы из $(C_2H_5)_2O$ были выделены кристаллы комплекса $[Fe_2Co(O)(Piv)_6(Et_2O)(H_2O)_2]$ (**9**) (по строению являющийся формальным аналогом **1**), а кристаллизация термолизованной на воздухе {Fe-Co}-массы из ацетона приводит к формированию кристаллов двенадцатиядерного комплекса $[Fe_8Co_4(\mu_4-O)_4(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_2(\mu_3-OMe)_2(Piv)_{16}]$ (**10**), выделенного в виде сольвата $10 \cdot H_2O \cdot (CH_3)_2CO$ (рис. 9). Комплекс **10** представляет собой кластер, состоящий из 8 атомов железа и 4 атомов кобальта, причем оксометаллический остов $[Fe_8Co_4(\mu_4-O)_4(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_2(\mu_3-OMe)_2]$ формирует поликубановую архитектуру (рис. 9).

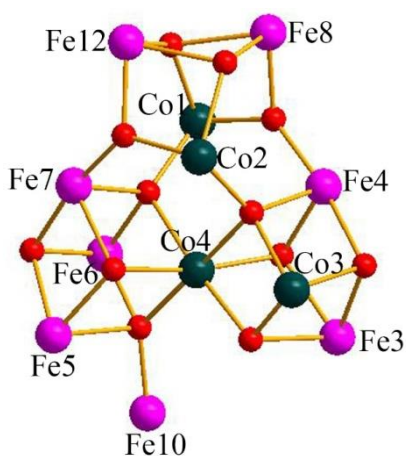


Рисунок 9 – Металлоостов кластера **10** (Атомы водорода и трет-бутильные группы не показаны для ясности).

Состав концевых лигандов в **9** можно изменить, если перекристаллизацию реакционной массы проводить в горячем MeCN (70 °C) в присутствии N-доноров, рум или phen. В этом случае были выделены кристаллы комплексов $[Fe_2Co(\mu_3-O)(Piv)_6(Pum)_3]$ (**11**) и $[Fe_2Co(\mu_3-O)(Piv)_6(phen)(H_2O)]$ (**12**) (рис. 10а,б).

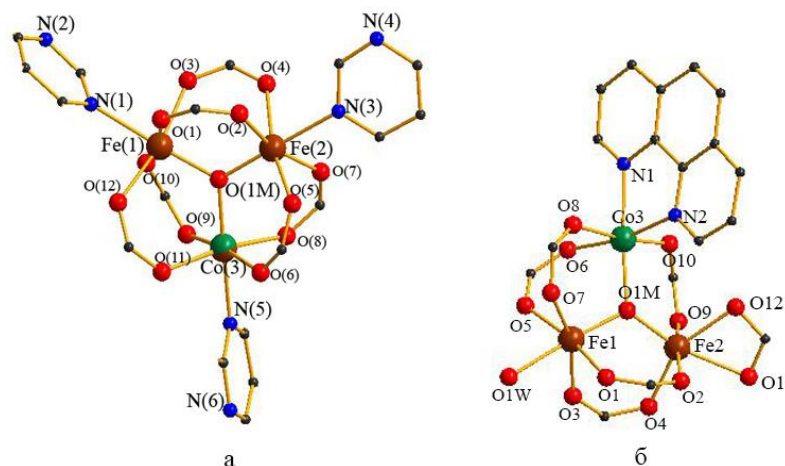


Рисунок 10 – Молекулярные структуры комплексов **11** (а) и **12** (б). (Атомы водорода и трет-бутильные группы не показаны для ясности).

В обеих молекулах металлоостовом является треугольный фрагмент $\{Fe_2Co(\mu_3-O)\}$, но только в **11** все три металлоцентра содержат координиро-

ванный лиганд (Co–N 2.19 Å), тогда как в **12** соответствующий лиганд связан лишь с ионом кобальта (Co–N 2.13 Å). Дополнительно в стабилизации надмолекулярного уровня в **12** участвует координированная молекула воды, образующая межмолекулярные водородные связи с COO⁻ анионами соседней молекулы комплекса (O...O 2.760(3) и 3.099(2) Å, ОНО 159.59(13) и 143.74(14)°, формируя таким образом centrosymmetric димеры (рис. 11).

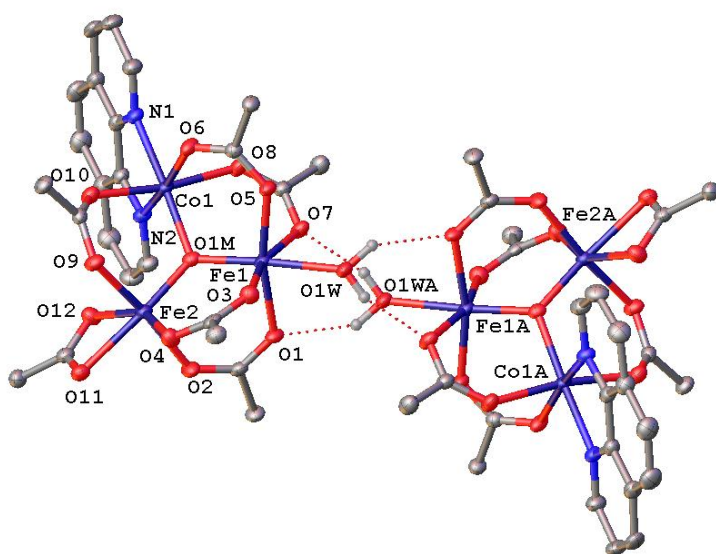


Рисунок 11 – Фрагмент кристаллической упаковки **12** (пунктиром показаны водородные связи)

Как известно идентификация положений атомов Fe и Co методом РСА весьма затруднена, поэтому была предпринята попытка с помощью ЭПР исследования комплексов **11**

и **12** установить предпочтительную реализацию в них металлофрагментов {Fe₂Co} или {FeCo₂} (рис. 12).

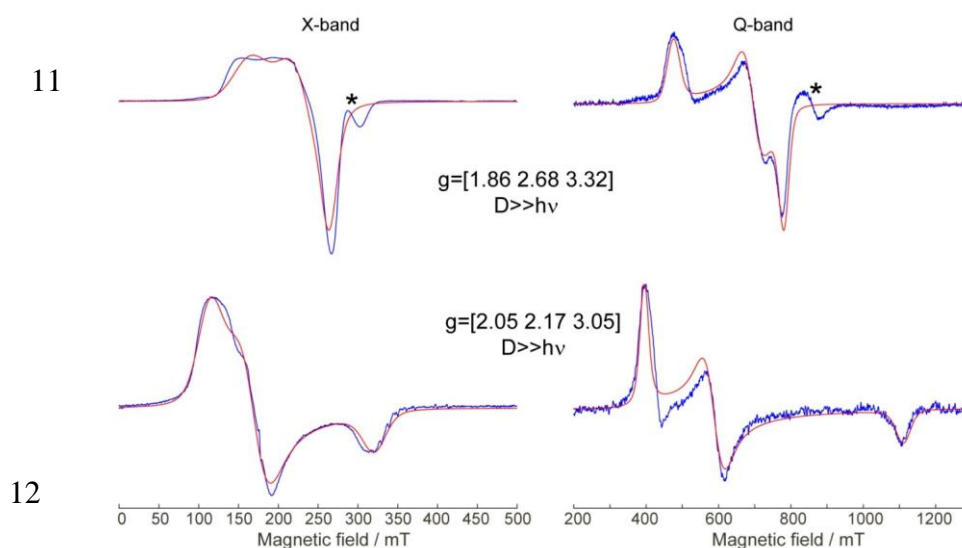


Рисунок 12 - Спектры ЭПР X/Q-диапазонов (синий) **11** и **12** (T=20 K); (красным цветом обозначены смоделированные спектры ЭПР).

Оказалось, что по экспериментальным данным, а также расчетам в обоих случаях предпочтительным оказывается фрагмент $\{\text{Fe}_2\text{Co}\}$, в котором по данным спектроскопии Мессбауэра (табл. 4) ионы Fe(III) присутствуют исключительно в высокоспиновом состоянии.

Результаты магнетохимических исследований (статической и динамической магнитной восприимчивости) магнитного поведения **11** и **12** оказались весьма необычными (табл. 3).

Таблица 3. – Результаты статической магнитной восприимчивости

Complex	$\chi_m T$ (300 K), $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$	$\chi_m T$ (theor, 300 K), $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$	$\chi_m T$ (2 K), $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$
11	5.24	10.63	1.92
12	7.49		2.89

В случае обоих комплексов наблюдалось медленное снижение $\chi_m T$ с последующим небольшим, но резким падением $\chi_m T$. Для комплексов **11** и **12** происходит медленное монотонное снижение $\chi_m T$ с 300 до 7 К с последующим резким снижением в диапазоне от 7 до 2 К ($\chi_m T = 1.92$ (**11**) / 2.89 (**12**) $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$).

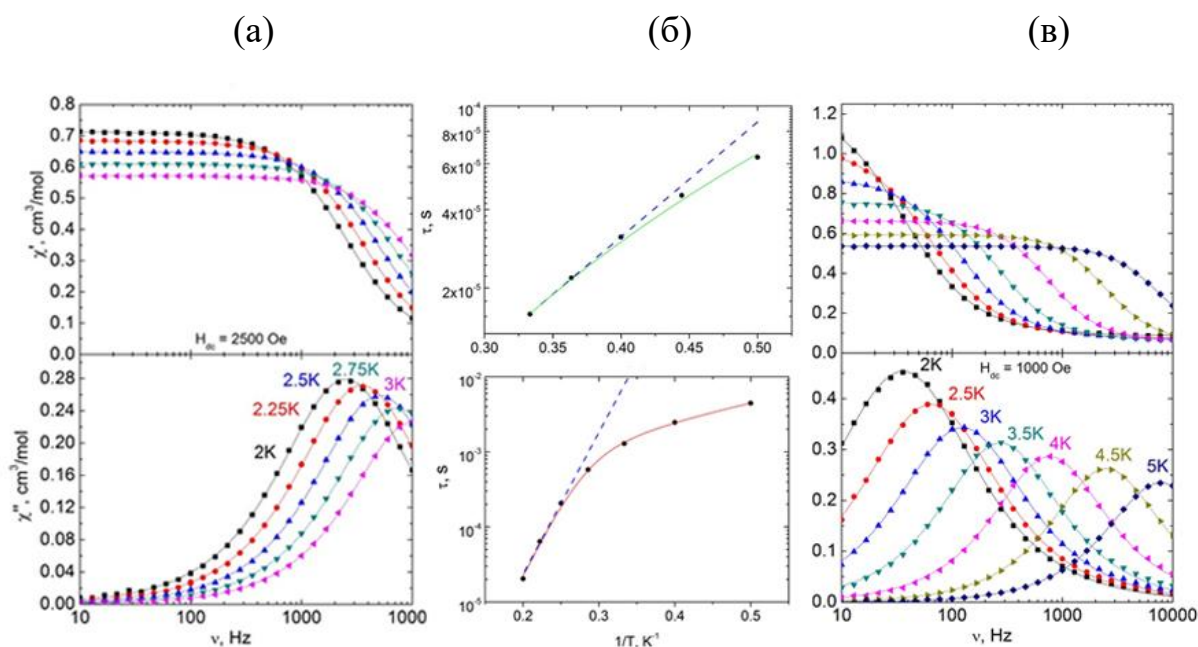


Рисунок 13 – Частотные зависимости действительной (χ' ,верху) и мнимой (χ'' ,внизу) компонент динамической магнитной восприимчивости в постоянном магнитном поле напряженностью 2500 Э 2-3 К (а) (**11**) / 2-5 К, 1000 Э (**12**) (в). Сплошные линии - аппроксимации с использованием обобщенной модели Дебая; (б) Зависимости времени релакса-

ции от обратной температуры $\pi(T^{-1})$ в оптимальных магнитных полях напряженностью 2500 Э (**11**) (б, сверху) / 1000 Э (**12**) (б, внизу). Синие пунктирные линии представляют собой наилучшие аппроксимации уравнением Аррениуса (механизм Орбаха) на соответствующих высокотемпературных участках 2.5-3 К (**11**) / 4-5 К (**12**). Зеленая (**11**) / красная (**12**) сплошные линии – оптимальные аппроксимации во всем диапазоне температур с использованием рамановского механизма (**11**) / суммы механизмов Рамана и Орбаха (**12**).

Такое поведение согласуется с депопуляцией подуровней и / или возникновением очень слабых антиферромагнитных взаимодействий между ионами Co(II) и Fe(III). Результаты исследования динамической магнитной восприимчивости представлены на рисунке 13. Полученные значения $\Delta_{\text{eff}}/k_B = 10(\pm 1)$ К, $\tau_0 = 5.4 \times 10^{-7} (\pm 3 \times 10^{-8})$ с (**11**) и $\Delta_{\text{eff}}/k_B = 47(\pm 1)$ К, $\tau_0 = 1.9 \times 10^{-9} (\pm 3 \times 10^{-10})$ с (**12**) свидетельствуют о проявлении комплексами **11** и **12** свойств молекулярных магнитов.

Методом спектроскопии Мессбауэра для полученных {Fe-d} соединений были исследованы степени окисления и спиновое состояние ионов железа. Значения изомерных сдвигов (δ) и квадрупольных расщеплений (Δ) в спектрах Мессбауэра ($T = 300$ К) позволяет сделать вывод о наличии только высоко-спиновых ионов железа(III) в октаэдрическом окружении атомов кислорода (табл. 4).

Таблица 4 – Параметры спектров Мессбауэра

Комплекс	Формы Fe ³⁺ (парамагн.)	δ	Δ	Γ ± 0.03	A, ± 0.05
[Fe ₂ Ni(O)(Piv) ₆ (Et ₂ O)(H ₂ O) ₂] (1)	Fe ³⁺ «А»	0.37	0.60	0.35	0.51
	Fe ³⁺ «В»	0.50	0.77	0.32	0.49
[Fe ₂ NiO(Piv) ₆ (phen)(H ₂ O)] (2)	Fe ³⁺	0.43	0.85	0.35	1.00
[Fe ₂ Ni ₂ (OH) ₂ (Piv) ₈ (phen) ₂] (3)	Fe ³⁺ «А»	0.39	0.75	0.52	0.63
	Fe ³⁺ «В»	0.44	1.21	0.53	0.37
[Fe ₂ Zn ₄ O(Piv) ₆] (5)	Fe ³⁺	0.36	0.77	0.44	1.00
[Fe ₄ Zn ₃ (O) ₃ (Piv) ₁₂ (H ₂ O)] (6)	Fe ³⁺	0.40	0.90	0.64	1.00
[Fe ₂ Mn ₄ (O) ₂ (Piv) ₁₀ (HPiv) ₄] (7)	Fe ³⁺	0.42	0.67	0.44	1.00
[Fe ₂ Co(O)(Piv) ₆ (Pym) ₃] (11)	Fe ³⁺ «А»	0.43	0.93	0.34	0.63
	Fe ³⁺ «В»	0.34	0.68	0.34	0.37
[Fe ₂ Co(O)(Piv) ₆ (phen)] (12)	Fe ³⁺	0.41	0.84	0.34	1.00
[Fe ₈ Cd(Piv) ₁₈ (OH) ₈] (13)	Fe ³⁺ «А»	0.35	0.61	0.38	0.50
	Fe ³⁺ «В»	0.49	0.80	0.40	0.50

δ – изомерный сдвиг α -Fe; Δ – квадрупольное расщепление;
 Γ – ширина линии; A – содержание в образце.

3.2 Октаядерные циклические структуры Fe(III) с внутренними нейтральными молекулами

Неожиданно оказалось, что трехъядерные блоки $\{\text{Fe}_3\text{O}\}$, генерированные из трехъядерного пивалата железа $[\text{Fe}_3(\text{O})(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_3]^+$ при термоллизе можно «сшивать» под действием полимерного пивалата кадмия $[\text{Cd}(\text{Piv})_2]_n$ (в соотношении 3:1, соответственно) в Et_2O с образованием необычного, $[\text{Fe}_8(\text{Piv})_{16}\{\text{Cd}(\text{Piv})_2\}(\mu\text{-OH})_8]\cdot\text{Et}_2\text{O}$ (**13**), который представляет собой восьмиядерное «железное» колесо с внутренним фрагментом $\{\text{Cd}(\text{Piv})_2\}$, связанным с ним за счет образования связей Cd-OH (рис. 14а, табл. 5). Этот тип архитектуры относится к редкому классу «Ferric wheel» [Chem. Comm. (2003) 1240, Inorg. Chem. 49 (2010) 8729].

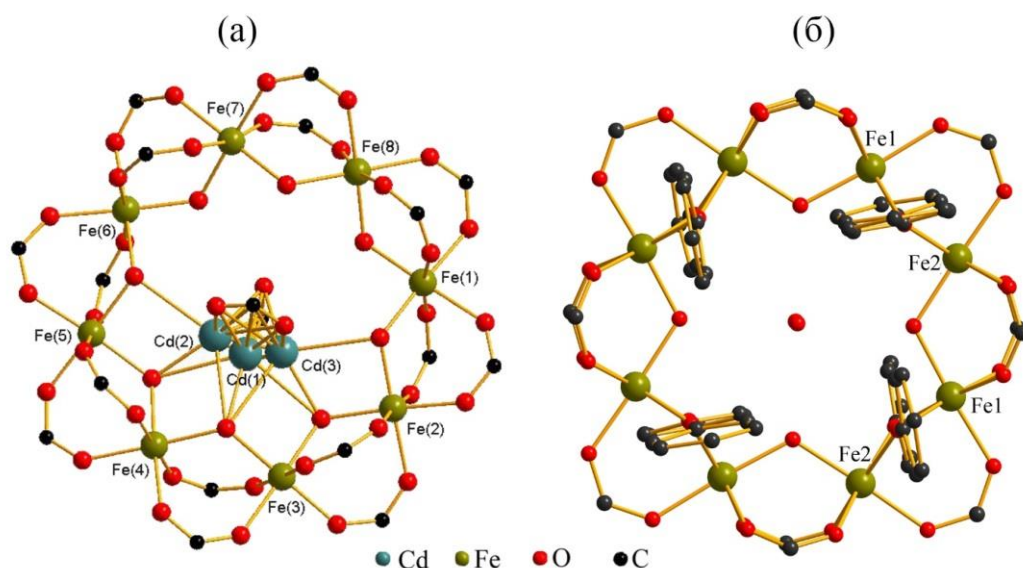


Рисунок 14 – Примеры молекулярных железных колес: (а) – **13**; (б) – **14** (трет-бутильные заместители и атомы водорода не приведены для ясности).

В отличие от известных восьмиядерных «железных колес» с карбоксилатными и гидроксильными мостиками между атомами железа, содержащими симметрично расположенные малые молекулы (например, H_2O) или ионы металлов внутри колеса [Inorg. Chem. 49 (2010) 8729], в **13** внутреннюю полость занимает большой нейтральный фрагмент $\{\text{Cd}(\text{Piv})_2\}$, расположенный несимметрично (смещен к периферии колеса) относительно ионов Fe^{3+} и центра «колеса».

Таблица 5 - Основные длины связей и расстояния (Å) в **13** и **14**

Связь	13	14
Fe–OH(M)	1.9385(42)–2.0175(42)	1.9734(1)–2.0539(1)
Cd–O(M)	2.1036(51)–2.6865(49)	-
Fe–O(Piv)	1.9714(52)–2.0319(45)	1.9842(1)–2.0247(1)
Cd–O(Piv)	1.9234(129)–2.3520(52)	-
Fe...Fe	3.404–3.478	3.1021–3.4272
Fe...Fe (d-cavity)	8.868(13)–9.029(15)	5.8028(2)–8.5782(2)

Это первый пример подобного сочетания «гость – хозяин» в циклических «железных» архитектурах подобного типа. Несимметричное расположение фрагмента {Cd(Piv)₂} повлияло на формирование цикла: так наименьшим валентным углам Fe(3)–O(1M)–Fe(4) 119.52° и Fe(4)–O(4M)–Fe(5) 119.77° соответствуют наибольшие расстояния Fe...Fe 3.481 и 3.472 Å, соответственно; напротив, одному из наибольших углов Fe(1)–O(8M)–Fe(8) 121.96° соответствует наименьшее расстояние Fe...Fe 3.416 Å. Интересной особенностью структуры **13** является неупорядоченное расположение атома кадмия, занимающего четыре позиции с примерно равной заселенностью, при этом позиции карбоксилатных анионов, связанных с ними, остаются практически упорядоченными и находятся на одних позициях. В случае длительного кипячения базового пивалата {Fe₃O} с фенолом в среде MeCN формируется также восьмиядерный циклический кластер [Fe₈(Piv)₁₂(OPh)₈(OH)₄(H₂O)] (**14**) с включенной в центр «колеса» молекулой воды (данная система относится к классу клатратов) (рис. 14б, табл. 5).

Согласно данным измерения температурной зависимости молярной магнитной восприимчивости в интервале от 4 до 300 К в поле $H = 0.5$ кЭ (рис. 15) для **13**, этот кластер проявляет антиферромагнитный тип спин-спинового обмена между ионами Fe(III) ($S = 5/2$). Так, при комнатной температуре значение $\chi_{\text{mol}}T$ (19.71 см³ моль⁻¹ К) значительно ниже теоретического значения (35.0 см³ моль⁻¹·К) для восьми невзаимодействующих атомов высокоспинового железа с $g = 2$.

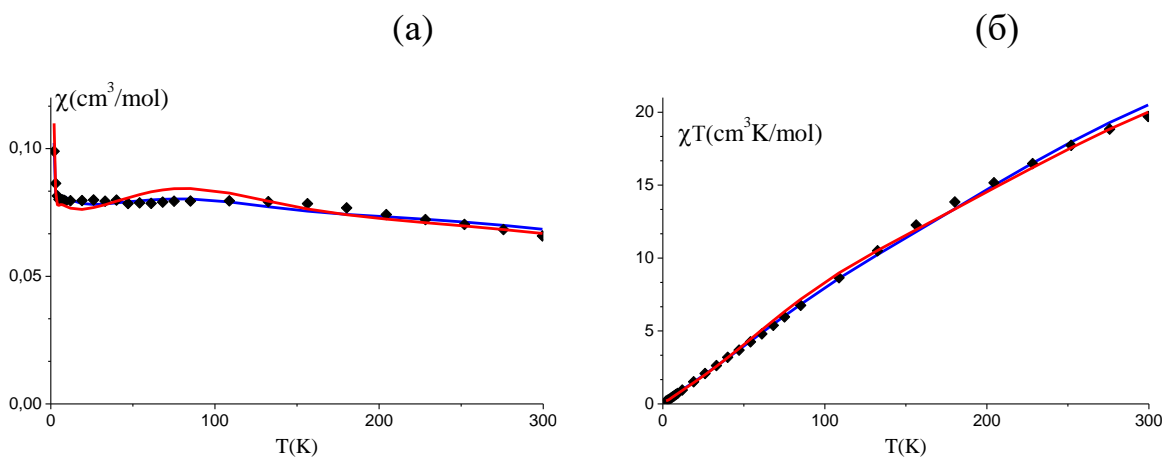


Рисунок 15 - Экспериментальная температурная зависимость χ_{mol} (а) и $\chi_{mol}T$ (б) для **13**.

При понижении температуры значение $\chi_{mol}T$ постепенно снижается, достигая $0.20 \text{ cm}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ K}$ при 2 К. Это указывает на наличие антиферромагнитных обменных взаимодействий между металлическими центрами (табл. 6).

Таблица 6 – Параметры обменных взаимодействий J (cm^{-1}) **13**

<i>ij</i>	Fe(<i>i</i>)...Fe(<i>j</i>) ^b	<i>J</i>		
		Cd(1)	Cd(2)	Cd(3)
34	3.478	-11.8(4)	-14.6(4)	-14.7(4)
45	3.474	-14.2(4)	-11.6(4)	-16.0(4)
23	3.462	-16.3(4)	-18.4(4)	-12.9(4)
12	3.437	-17.1(4)	-17.3(4)	-15.6(4)
78	3.434	-16.4(4)	-16.5(4)	-16.3(4)
56	3.432	-15.5(4)	-14.1(4)	-15.7(4)
18	3.416	-18.2(4)	-18.3(4)	-17.9(4)
67	3.404	-18.3(4)	-18.2(4)	-18.3(4)

3.3 Гетероядерные комплексы с ионами железа(III) и лития

Молекулярные гетероядерные координационные соединения, содержащие в металлоостове ионы железа и лития, представляют особый интерес из-за активного поиска перспективных путей создания альтернативных, менее токсичных и более дешевых катодных материалов. Это неудивительно, так как относительно недавно появились работы, демонстрирующие эффективное использование координационных молекул в качестве удобных прекурсоров для создания оксидов (например, LiCoO_2 , LiMn_2O_4), пригодных для получения катодных материалов для литиевых батарей и других электрических устройств [Dalton Trans. 46 (2017) 5644, Mater. Today 18 (2015) 252]. Нами

было показано, что часто применяемый способ самосборки путем взаимодействия между солями железа и лития, щелочи и HPiv (аналогично получаемым комплексам Fe(III)-M^d) не ведет к формированию $\{\text{Fe-Li}\}$ молекул. Однако оказалось, что реакция между готовыми пивалатными системами $[\text{Fe}_3\text{O(Piv)}_6(\text{HPiv})_3]^+$ (**блок I**) и Li(Piv) (**блок II**) (1:1) в толуоле при $110\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к получению кристаллов комплекса $[\text{Fe}_4\text{Li}_2(\text{O})_2(\text{Piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (**15**) (рис. 16а,б). Металлооксидный остов комплекса **15** представляет собой фрагмент $\{\text{Fe}_4\text{Li}_2\text{O}_2\}$, в котором можно выделить два тетраэдра Fe_3Li с общей стороной Fe(2)Fe(3) . В каждом тетраэдре Fe_3Li ионы металлов связаны между собой посредством μ_4 -мостиковой оксогруппы.

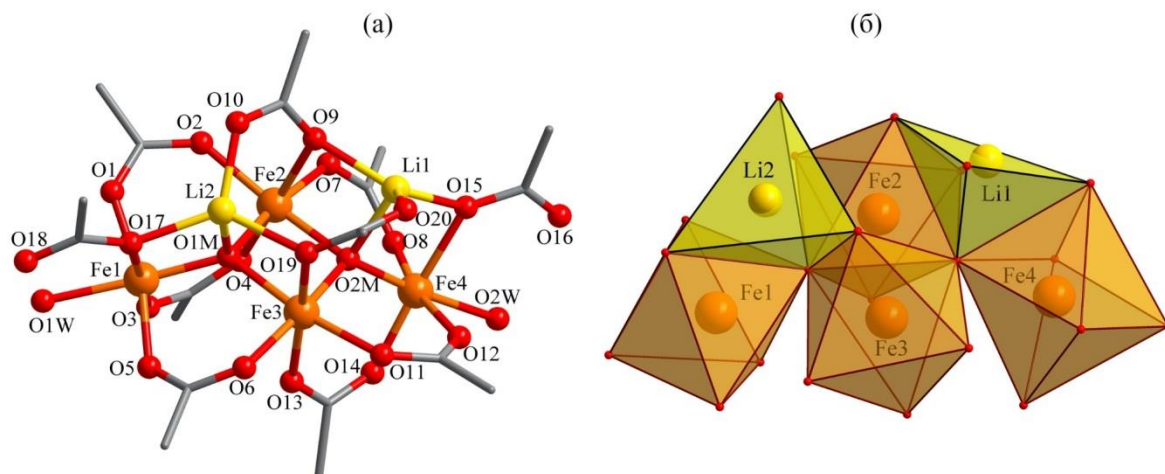


Рисунок 16– Молекулярная структура **15** (а); (б) полиэдры FeO_6 и LiO_4 (атомы водорода и CH_3 -группы *t*-Bu фрагментов не показаны для ясности)

Дополнительно атомы металлов связаны шестью $\text{O, O}'$ - μ_2 -, двумя O, O - μ_2 - и двумя $\text{O, O, O}'$ - μ_3 -мостиковыми карбоксилатными группами. Формально металлоостов $\{\text{Fe}_4\text{Li}_2\text{O}_2\}$ геометрически подобен известному остову $\{\text{M}'_2\text{M}''_4\text{O}_2\}$ в гексаэдерных комплексах переходных металлов $[\text{M}'_2\text{M}''_4(\text{O})_2(\text{O}_2\text{CR})_{10}\text{L}_4]$ ($\text{M}' = \text{Fe, Ni, Co, Mn(II/III)}$; $\text{M}'' = \text{Mn(II/III)}$). При этом электронное строение гетероионов в них существенно отличается от иона Li(I) в **15**, что, возможно, является причиной распада гексаэдерного остова в **15** при наличии в реакционной среде 1,10-phen. В результате такой деструкции нам удалось выделить

два типа кристаллов – коричневые $[\text{Fe}_2\text{Li}(\text{O})(\text{Piv})_5(\text{phen})_2] \cdot 2\text{HPiv}$ (**16**; рис. 17) и зеленые $[\{\text{Li}_4(\text{Piv})_4(\text{HPiv})_2\} \{\text{Fe}_2\text{LiO}(\text{Piv})_5(\text{phen})_2\}_2] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (**17**; рис. 18).

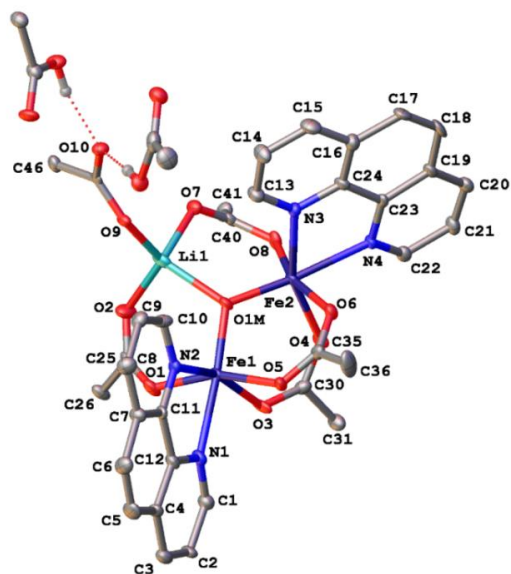


Рисунок 17 – Общий вид комплекса **16** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ($p = 30\%$). (Атомы водорода (за исключением принадлежащих ОН-группам сольватных молекул пивалиновой кислоты) и трет-бутильные группы не показаны для ясности).

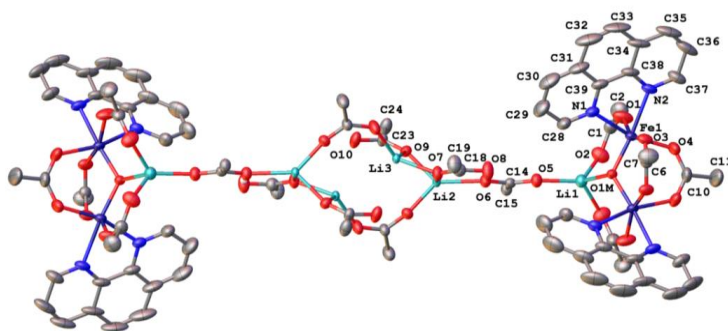


Рисунок 18 – Строение молекулы **17**. Метильные группы и атомы водорода не показаны для ясности.

Таблица 7 - Основные длины связей (Å) для соединений **16** и **17**

	16	17
Fe–O(μ_3 -O)	1.804(4)–1.821(4)	1.821(2)
Fe–O(Piv)	1.973(6)–2.076(6)	1.961(4)–2.057(4)
Fe–N	2.154(7)–2.233(6)	2.181(4)–2.224(4)
Li–O(μ_3 -O)	2.02(2)–2.03(2)	2.054(12)
Li–O(Piv-мостиковый)	1.86(2)–1.944(14)	1.89(4)–1.981(11)
Li–O(Piv-терминальный)	1.867(13)–1.884(12)	-
Li–O(Piv-центральный)	-	1.867(10)–2.090(11)

Оба комплекса **16** и **17** содержат гетероядерный фрагмент $\{\text{Fe}_2\text{LiO}\}$, в котором ионы лития(I) и железа(III) связаны между собой посредством μ_3 -мостиковой оксо-группы и мостиковыми пивалатными анионами, причем каждый ион железа связан с молекулой фенантролина (табл. 7), а ион лития с

анионом пивалиной кислоты. Однако в **17** эти анионы оказываются мостиковыми между каждым из двух кластеров $\{\text{Fe}_2\text{LiO}(\text{Piv})_5(\text{phen})_2\}$ и центральным кластером $\{\text{Li}_4(\text{Piv})_4(\text{HPiv})_2\}$ (рис. 18).

3.4 Термические свойства гетероядерных комплексов с ионами Fe(III)

Исследование термических свойств гетероядерных комплексов Fe(III) позволило выявить наиболее термостабильные комплексы, характер деструкционных процессов, выделить и проанализировать финальные продукты. Характер термолитиз карбоксилатов металлов определяется типом структурной организации и прочностью связей в молекуле. В исследованных комплексах основными связями являются M–O, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{COO}$, C–H и C–C. Достаточно легко разрываются первые два типа, а также может осуществляться перенос водорода с углеводородного радикала на кислород, что обуславливает удаление образующейся HPiv – до 250 °C.

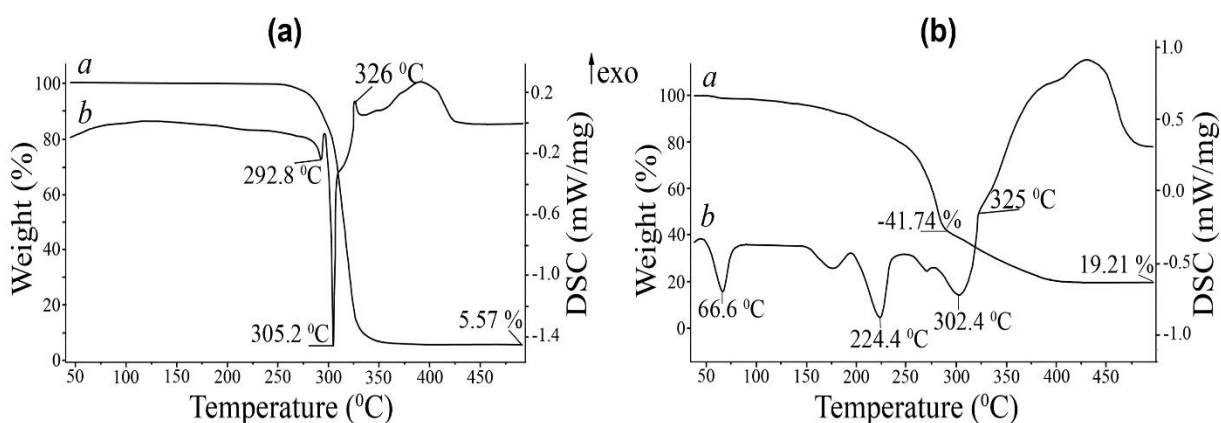


Рисунок 19 - ТГ (a) и ДСК (b) кривые комплексов **5** (a) и **6** (b)

В целом большинство исследованных гетероядерных комплексов железа(III) характеризуются термостабильностью до 200 °C и выше. Например, кластер $[\text{Fe}_4\text{Li}_2(\text{O})_2(\text{Piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]$ **15** стабилен до 225 °C, кластер $[\text{Fe}_2\text{Zn}_4\text{O}(\text{Piv})_6]$ (**5**) – до 241 °C (рис. 19(a)), а циклический кластер $\{\text{Fe}_8\text{Cd}\}$ **13** – до 250°C; однако есть и нестабильные, например $[\text{Fe}_4\text{Zn}_3(\text{O})_3(\text{Piv})_{12}(\text{H}_2\text{O})] \cdot (6)$ (рис. 19б), деструкция которого начинается уже при 60 °C. Разрушение карбоксилатной части характеризуется образованием различных низкомолекулярных углерод-содержащих соединений (CH_2O , C_4H_8 , $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ и др.) и лежит в интервале

300 – 450 °С. Финальные продукты термоллиза соответствуют формированию сложных оксидов (рис. 20).

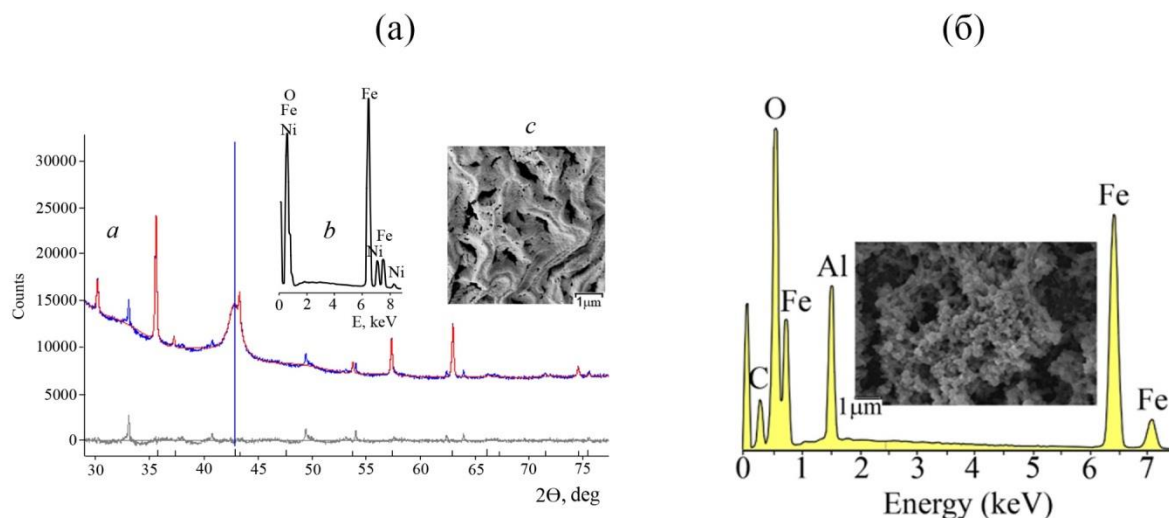


Рисунок 20 – (а) Дифрактограмма (а), EDX спектр (b) и микрофотография (с) финального продукта **2** (NiFe_2O_4 , $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$); (б) EDX спектр и микрофотография **6** (Fe_2O_3 , $T = 400\text{ }^\circ\text{C}$). (Центральная вертикальная линия в (а) отображает положение пика подложки).

В четвертой главе, рассмотрены особенности синтеза, строения, магнитные и термические характеристики комплексов, образованных ионами $\text{Co}^{2+/3+}$, Fe^{3+} , Zn^{2+} , а также гетероядерных фрагментов $\{\text{Co}^{3+}\text{-Li}\}$, $\{\text{Co}^{3+}\text{-Cd}\}$ с первичными алифатическими и ароматическими аминами. Данное исследование представляет практический интерес с точки зрения новых каркасов МОКП (MOF) с определенными функциональными свойствами.

4.1. Гетероядерные молекулы с фрагментами $\{\text{Co}^{3+}\text{-Li}\}$ и $\{\text{Co}^{3+}\text{-Cd}\}$

Нами было замечено, что переход Co^{2+} в Co^{3+} наблюдается при взаимодействии Co(II) -содержащих исходных соединений с первичными алифатическими аминами на воздухе. Так, например, взаимодействием $[\text{Co(OH)}_n(\text{O})(\text{Piv})_{2-n}]_x$ с 1,3-диаминопропаном (dap) и пивалатными «блоками» Cd(II) и Li(I) получены гетероядерные комплексы – молекулярный $[\text{CdCo}(\text{dap})_2(\text{Piv})_5]$ (**18**) (рис. 21) и полимерный $[\text{LiCo}(\text{dap})_2(\text{Piv})_4]_n$ (**19**) (рис. 21). Степень окисления кобальта в соединении $[\text{Co}(\text{dap})_2(\text{Piv})_2] \cdot \text{Piv}$ и гетерометаллическом комплексе **18** была подтверждена данными РФЭС.

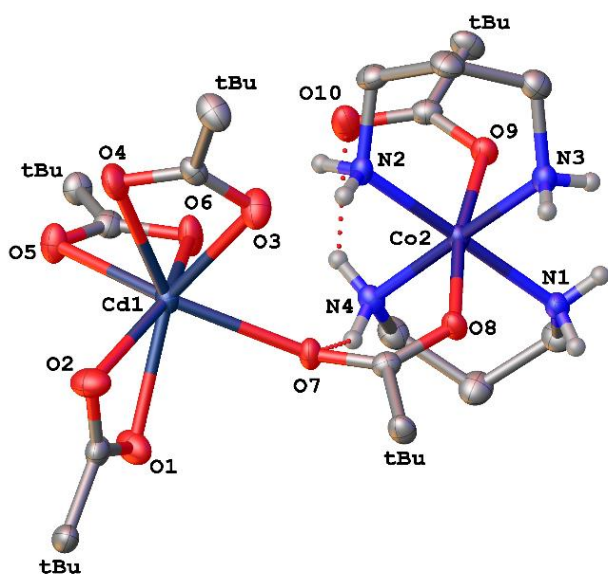


Рисунок 21 – Строение комплекса **18** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ($p = 50\%$). Обозначение 'Bu на рисунке отвечают трет-бутильным группам пивалат-анионов.

В **18** ион кобальта(III) имеет искаженное октаэдрическое окружение, образованное двумя хелатно-связанными молекулами пропандиамина и двумя пивалат-анионами, один из которых становится мостиковым, связывая ионы Co(III) и Cd(II). При этом связанный таким образом фрагмент $[\text{Cd}(\text{Piv})_3]^-$ формально заряжен отрицательно, а ион кадмия в нем окружен семью атомами кислорода, образующими координационную сферу в виде искаженной одношапочной тригональной призмы (рис. 21).

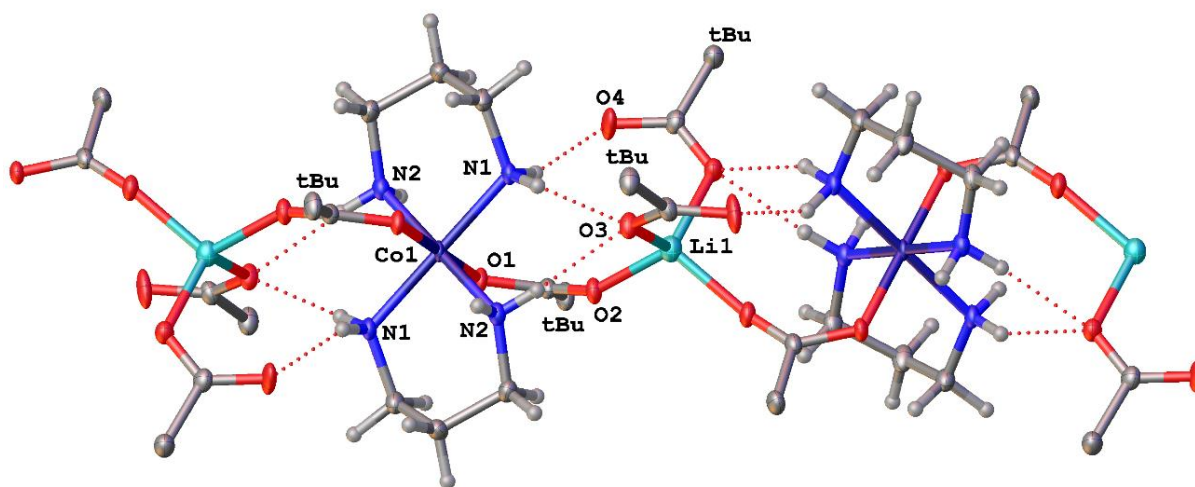


Рисунок 22 – Строение 1D координационного полимера **19** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ($p = 50\%$). Атомы водорода за исключением принадлежащих NH_2 группам лигандов не показаны для ясности; t-Bu отвечают трет-бутильным группам пивалат-анионов.

В полимерном комплексе **19** координационное окружение кобальта(III) также остается октаэдрическим. При этом ионы кобальта и лития связываются че-

рез карбоксилатные мостики, формируя тем самым 1D координационный полимер (рис. 22).

4.2 Гомоядерные молекулы с атомами Co(II) и Zn(II)

При взаимодействии $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Kpiv и биогенного алифатического 1,4-диаминобутана (dab , путресцин) ($\text{M} : \text{K} : \text{dab} = 1 : 2 : 2$) в присутствии кислорода воздуха (также как и в случае комплекса **18**) наблюдалось окисление кобальта(II) до кобальта(III) и образование ионного соединения $[\text{Co}(\text{piv})_2(\text{dab})_2] \cdot \text{Cl}$ (**20**) (рис. 23).

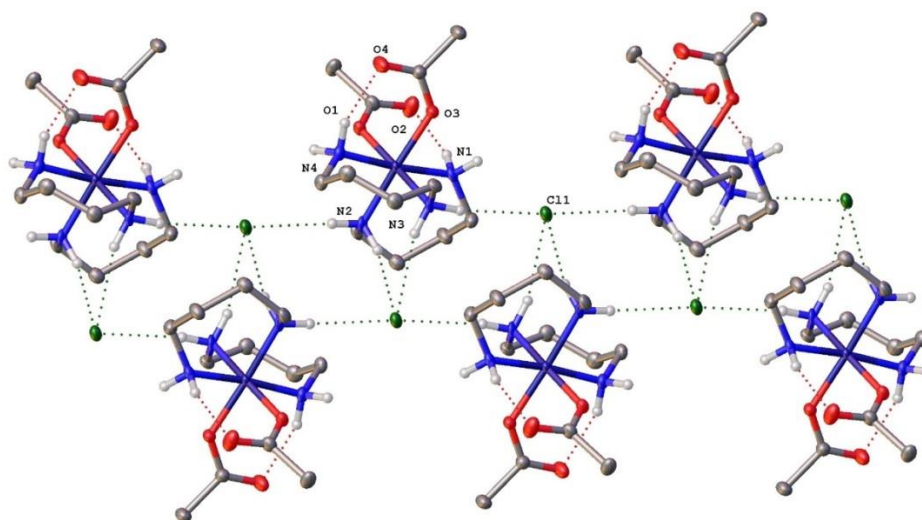


Рисунок 22 – Фрагмент упаковки молекул $[\text{Co}(\text{Piv})_2(\text{dab})_2] \cdot \text{Cl}$ (**20**). (Пунктиром обозначены водородные связи между сольватными Cl^- и водородом NH_2 -группы)

В ионном комплексе **20** ион кобальта(III) связан с четырьмя атомами N двух хелатно связанных молекул dab и двумя атомами O от двух монодентатно связанных карбоксилат-анионов, формируя в итоге октаэдрическое окружение CoO_2N_4 .

При замене dab на dabn (1,1'-бинафтил-2,2'-диамин) наблюдается формирование молекулярного комплекса $[\text{Co}_3(\text{OH})(\text{piv})_5(\text{dabn})_2] \cdot 0.5\text{MeCN}$ (**21**), в котором наблюдается координация двух объемных бинафтильных фрагмента к двум атомам кобальта(II) (рис. 24).

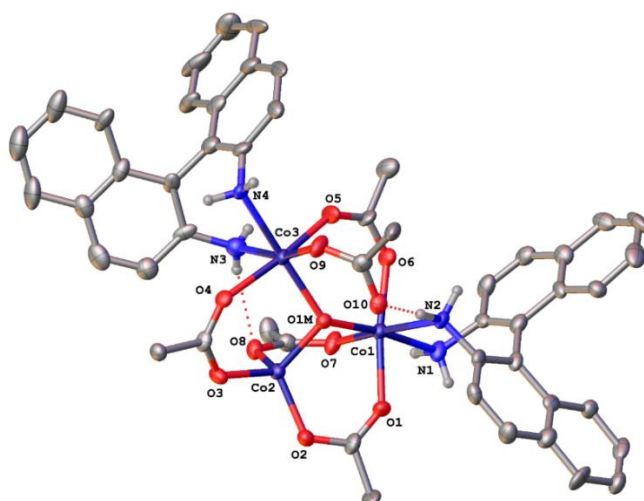


Рисунок 24 – Молекулярная структура **21** (эллипсоиды 50% вероятности; H^+ -фрагменты удалены для ясности).

Согласно данным измерения температурной зависимости молярной магнитной восприимчивости в интервале от 2 до 300 К в поле $H = 5$ кЭ (рис. 25) для **21**, этот кластер проявляет антиферромагнитный тип спин-спинового обмена между ионами Co(II) ($S = 5/2$).

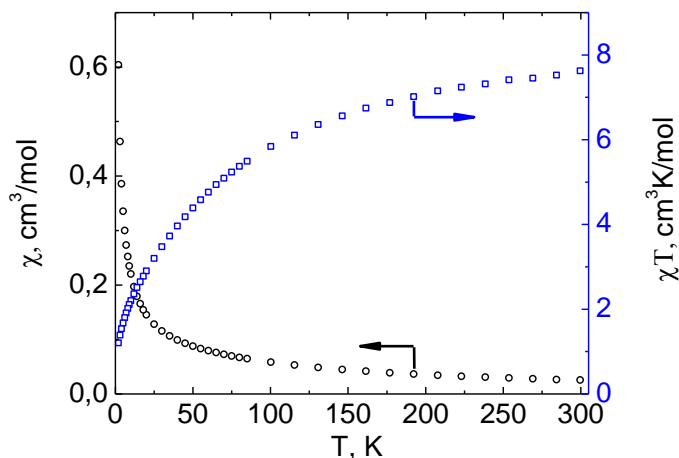


Рисунок 25 – Температурная зависимость χ и $\chi_{\text{M}}T$ **21**.

Значение $\chi_{\text{M}}T$ при комнатной температуре составляет $7.63 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{моль}^{-1}$, что значительно выше, чем ожидаемое для трех не взаимодействующих ионов Co(II) ($5.625 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{моль}^{-1}$). Увеличение значений $\chi_{\text{M}}T$ может быть вызвано вкладом неуглеродного орбитального момента в общий магнитный момент ионов Co(II) . Рассчитанный диапазон значений $\chi_{\text{M}}T$ для двух взаимодей-

ствующих ионов кобальта составил 4.84-6.76 и 7.26-10.14 $\text{см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$, соответственно. Экспериментальное значение χ_{MT} при 300 К для **21** соответствует случаю трех не взаимодействующих высокоспиновых ионов кобальта (II), что совпадает с данными РСА. Охлаждение до 2 К привело к монотонному уменьшению значения χ_{MT} до $1.20 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ (рис. 25), что ниже значения только для одного Co(II) ($1.875 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$). Наличие мостиковой $\mu_3\text{-OH}$ -группы приводит к дифференциации Co-Co в **21** (3.055, 3.266 и 3.788 Å), что и влияет на характер поведения кривой χ_{MT} , обусловленный процессами спин-орбитального расщепления и антиферромагнитными обменными взаимодействиями.

Необычная организация металлосодержащих фрагментов наблюдается при взаимодействии солей Zn^{2+} , KPiv с биоцидными dab или dabn в среде MeCN . Так, например, в первом случае образуется ионный комплекс $[\text{Zn}_2(\text{piv})_2(\text{dab})_2(\text{Hdab})_2]^{4+}[\text{Piv}]_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**22**) (рис. 26а)

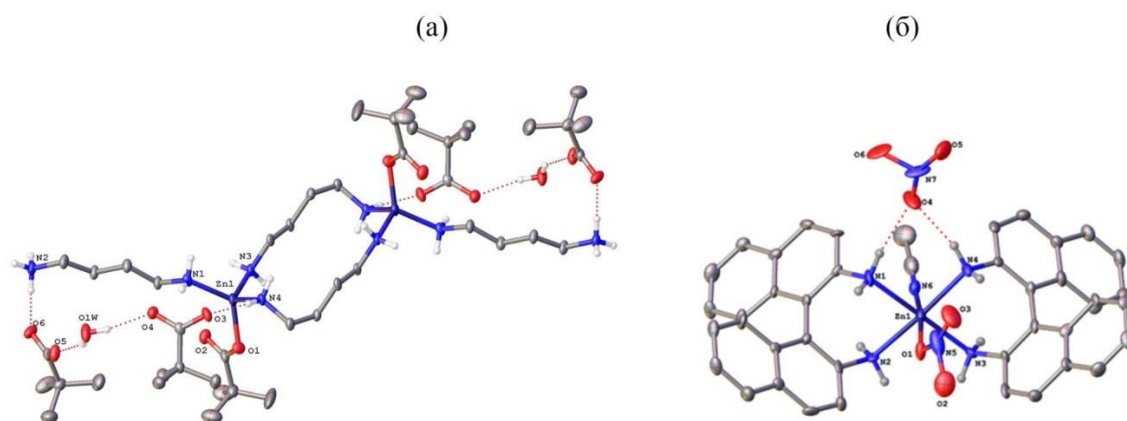


Рисунок 26 – Строение ионных комплексов с атомами Zn(II) **22** (а) и **23** (б)

Металлосодержащий тетракацион представляет собой биядерную структуру (центр симметрии лежит между атомами Zn1 и Zn1A), в которой атомы металлов связаны двумя мостиковыми молекулами dab , а две оставшиеся молекулы азотсодержащего лиганда координируются концевым способом, причем в них одна аминогруппа оказывается протонированной и не может связываться с ионами цинка. Оба пивалат аниона в этой ситуации оказываются также концевыми и связанными с ионами Zn(II) . В итоге окружение каждого

атома Zn (ZnN_3O) соответствует искаженному тетраэдру. При этом пары внешнесферных пивалатных анионов связаны между собой мостиковой молекулой воды за счет водородных связей и располагаются вдоль координированных концевых $Hdab^+$, связываясь с аминowymi лигандами путем образования водородных связей $OCO...HNH_2$ и $OCO...HNH$.

В случае замены алифатического dab на ароматический амин $dabn$ образуется мооядерный ионный комплекс $[Zn(dabn)_2(NO_3)(MeCN)]$ (**23**), выделенный в виде сольвата ($23 \cdot 2NO_3 \cdot 0.5MeCN$), в котором атом цинка координирует пять атомов азота двух бинафтильных лигандов ($Zn-N$ 2.150(11)-2.191(12) Å) и молекулы ацетонитрила ($Zn-N$ 2.151(13) Å), а также атом кислорода NO_3 -группы ($Zn-O$ 2.095(11) Å) (рис. 26б). Нитрат-анион внешней сферы образует две водородные связи с NH_2 -группами обоих бинафтильных лигандов ($N...O$ 2.892(17)–2.904(17) Å, $NH...O$ 159.1(9)-164.8(8)°).

Пятая глава посвящена синтезу биологически активных комплексов, в которых, в том числе, присутствуют биоцидные лиганды. К числу предпочтительных требований к биоцидным лигандам можно выделить следующие: 1) наличие гидрофильных и липофильных фрагментов, обеспечивающие возможность транспорта как в водных средах (кровь, лимфа, цитоплазма), так и прохождение через гидрофобные мембранные структуры; 2) присутствие групп, способных образовывать ионные и водородные связи с фрагментами биомолекул; 3) наличие структурных элементов (например, плоских, циклических), которые могут интеркалировать между соответствующими фрагментами биомолекул и др. К лигандам, удовлетворяющим данные требования, относятся соединения, содержащие группы $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$, $-NSC_2$ и др. В данной главе представлены синтетические аспекты координационных соединений, полученных на основе лигандов дитиокарбаминовой кислоты, с анионами 2-фуранкарбоновой кислоты и N-донорными лигандами; для всех полученных соединений установлены структуры методом РСА, определены магнитные характеристики (спектры Мессбауэра, ЭПР- и ЯМР-спектроскопия), термическое поведение и биологическая активность.

5.1 Диалкилдитиокарбаматные комплексы Zn, Cu и Au(III)

Как уже отмечалось во Введении, свойства конечной координационной молекулы определяются не только природой металлоцентра, но и органической частью, ее лигандами. Дитиокарбаматные комплексы, содержащие в своем составе NCS_2 -группу широко используются в качестве реагентов в аналитической химии, флотации, экстракции, медицине [«Применение пестицидов за рубежом» М.: Агропромиздат, 1990, 224 с.; «Дитиокарбаматы» М.: Наука, 1984, 341 с.]. Структурно дитиокарбаматные группы способны выполнять бидентатно-циклическую и бидентатно-мостиковую функцию, образуя с атомами металлов различные хелатные комплексы.

Сольватация морфолиновых аддуктов диэтилдитиокарбаматных комплексов цинка и меди(II) хлоруглеводородами (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) показала, что молекулы внешней координационной сферы могут участвовать в химических трансформациях (наряду с превращениями самих комплексов).

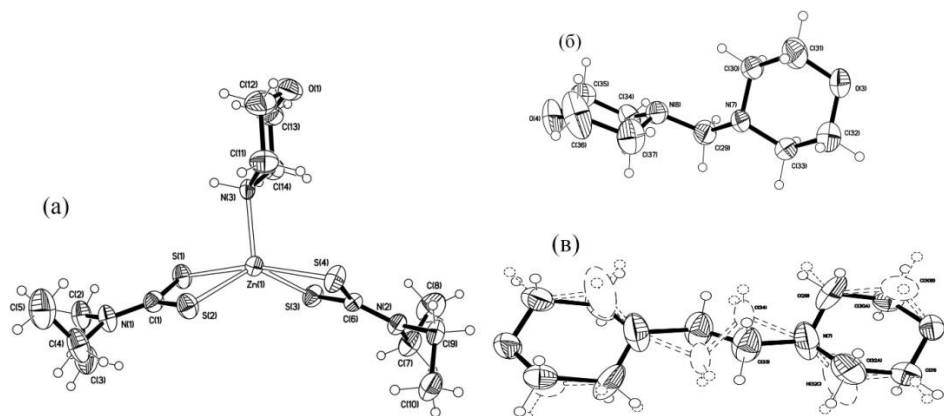


Рисунок 27 – (а) Молекула аддукта $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$; молекулы диморфолинометана $\text{CH}_2(\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O})_2$ (б) и диморфолиноэтана $\text{C}_2\text{H}_4(\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O})_2$ (в).

Так в случае дизамещенных хлоруглеводородов при комплексообразовании были получены новые сольватные молекулы диморфолинометана $\text{CH}_2(\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O})_2$ и 1,2-диморфолиноэтана $\text{C}_2\text{H}_4(\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O})_2$, в которых в результате структурной перестройки вместо двух атомов хлора присутствуют остатки морфолиновых фрагментов (рис. 27б, в). По-видимому, из-за стерических затруднений с молекулами хлороформа и четыреххлористого углерода

да такого процесса не наблюдается и в кристаллической структуре присутствуют в неизменном виде.

Дитиокарбаматные комплексы оксованадия(IV) $[\text{VO}\{\text{S}_2\text{CNR}_2\}_2]$ ($\text{R} = -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, \text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7, -(\text{CH}_2)_6$) легко вступают в реакции переметаллирования при взаимодействии с раствором $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ в широком диапазоне концентраций. Источником дитиокарбаматных лигандов был выбран свежесажженный диэтилдитиокарбаматный комплекс оксованадия(IV) $[\text{VO}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$, который при взаимодействии с раствором $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, содержащий 80 мг Au^{3+} ($\text{VO}^{2+} : \text{Au}^{3+} = 1:4$) приводит к образованию одновременно двух типов комплексов золота(III): растворимого $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]\text{Cl}$ (**24**) (выделяется из раствора экстракцией CHCl_3) и полимерного $\{[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2][\text{AuCl}_4]\}_n$ (**25**) (из фазы осадка) (рис. 28а,б). (Для РСА кристаллы получены из ацетона).

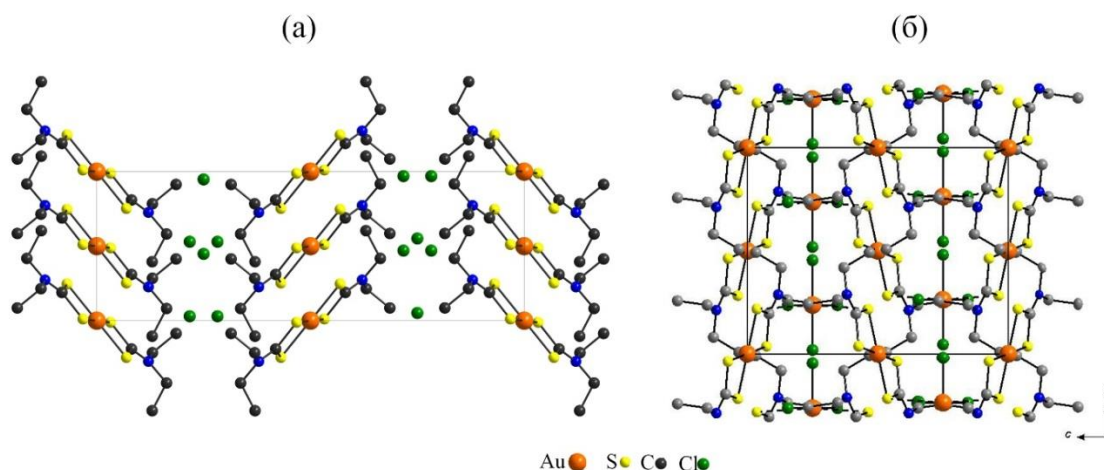


Рисунок 28 – Кристаллические упаковки комплексов **24** (а) и **25** (б) (проекция на плоскость bc)

По данным РСА в кристалле определяющую роль в построении супрамолекулярного уровня **24** играют вторичные связи $\text{Au}\cdots\text{S}$ и $\text{Au}\cdots\text{Cl}$. Атом золота каждого комплексного катиона $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]^+$ в аксиальных положениях образует симметричные вторичные связи $\text{Au}(2)\cdots\text{Cl}(1)$ 3.786(5) Å с двумя соседними анионами $[\text{AuCl}_4]^-$, достраивая свою координационную сферу до вытянутого октаэдра $[\text{AuS}_4\text{Cl}_2]$. Атомы золота комплексных анионов $[\text{AuCl}_4]^-$, в свою очередь, образуют вторичные связи $\text{Au}(1)\cdots\text{S}(3)$ 3.365(3) Å, дополнительно упрочняя обсуждаемое катион-анионное взаимодействие и

достраивая свой полиэдр до вытянутой квадратной пирамиды $[\text{AuCl}_4\text{S}]$. Следует добавить, что для биологических тестов мы использовали комплекс $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}\text{Cl}_2]$ (**26**), который получается с высоким выходом при взаимодействии реагентов $[\text{VO}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2] : \text{H}[\text{AuCl}_4]$ в соотношении 4:7.

5.2. Биоизостерные модификации металлокомплексов с α -Hfur и N-донорными лигандами

Другим способом получения биоцидных соединений является направленное конструирование комплексов на основе эссенциальных ионов металлов, например, с анионами пироглициевой кислоты (Hfur) и разными N-донорными лигандами. Такими соединениями можно считать моноядерные комплексы состава $[\text{M}(\text{fur})_2\text{L}_{1-4}]$ ($\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$; $\text{L} = \text{bpy}, \text{phpy}, \text{py}, \text{phen}, \text{NO}_3^-$), в которых комплексообразователь координирует два аниона пироглициевой кислоты (fur) и, как правило, одну или несколько молекул N-донорного основания в зависимости от его геометрических параметров (электронных возможностей) и количества донорных атомов азота (рис. 29) в этих основаниях.

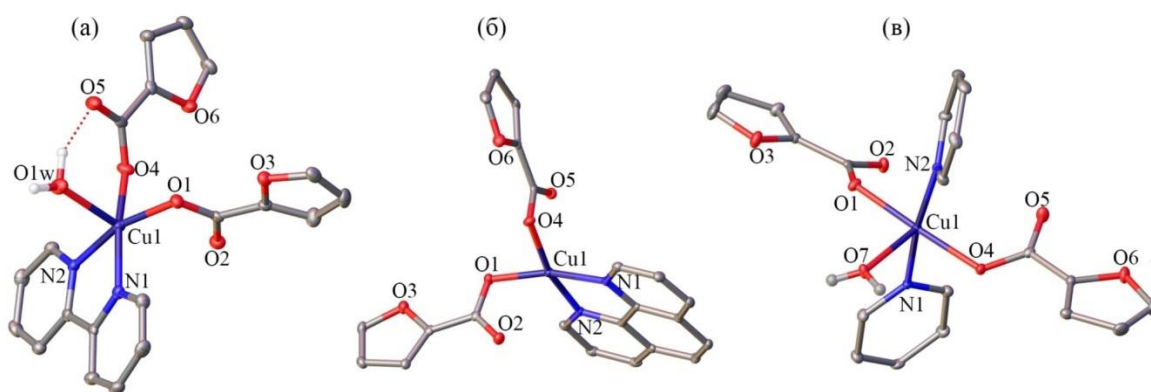


Рисунок 29 – Новые моноядерные комплексы меди(II) $[\text{Cu}(\text{fur})_2(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]$ (**27**) (а), $[\text{Cu}(\text{fur})_2(\text{phen})]$ (**28**) (б), $[\text{Cu}(\text{fur})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (**29**) (в)

В кристаллах мономеров **27** - **29** присутствуют стэкинг-взаимодействия между циклами, а также водородные связи (при наличии координированных молекул воды) с атомами кислорода карбоксилат-анионов соседней молекулы, формируя полимерные мотивы (рис. 30).

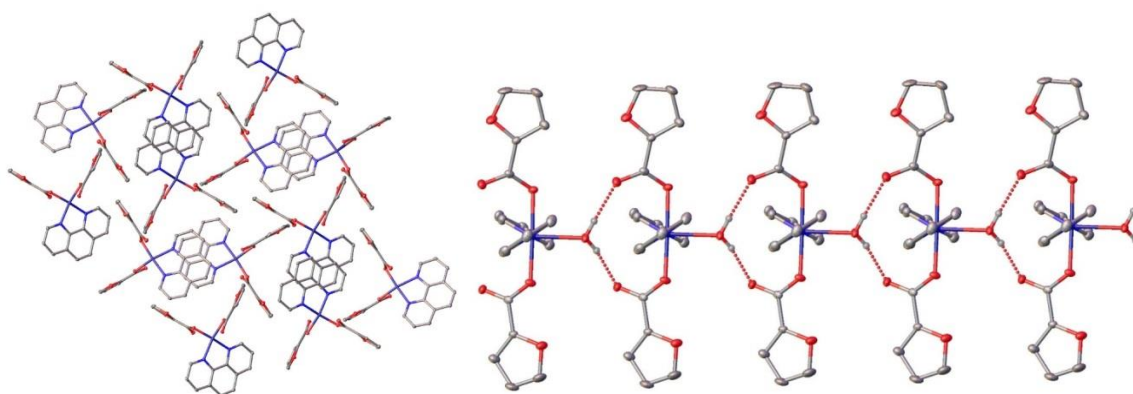


Рисунок 30 – Общий вид упаковки комплексов **28** и **29**
(пунктиром обозначены водородные связи)

Высокой биологической активностью обладают моноядерные хлоридно-фенантролиновые комплексы железа(III) $[\text{FeCl}_3\text{phen}(\text{H}_2\text{O})]$ (**30**) и золота(III) $(\text{H}_2\text{phen})[\text{AuCl}_4]\text{Cl}$ (**31**) (рис. 31):

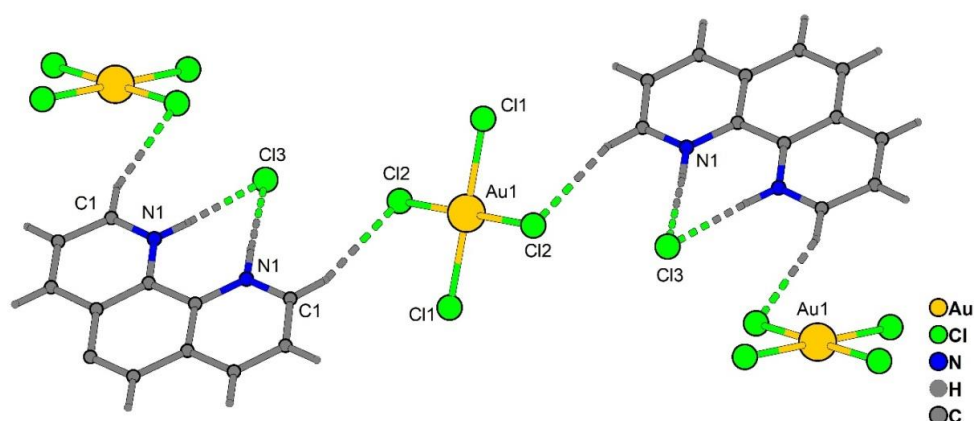


Рисунок 31 – Фрагмент комплекса **31**

В $[(\text{H}_2\text{phen})\text{Cl}]^+$ каждая молекула дважды протонированного phen (редкий случай для phen) образуют две Н-связи с Cl-анионом ($\text{N}-\text{H}\dots\text{Cl}$: $\text{N1}\dots\text{Cl3}$ 3.014(4) Å, $\text{N1}-\text{H}$ 0.88 Å, $\text{H}\dots\text{Cl3}$ 2.14 Å, $\text{N1}-\text{H}-\text{Cl3}$ 176°). Два атома хлора аниона $[\text{AuCl}_4]^-$, в *транс*-положении, участвуют в образовании Н-связей с двумя пиридинильными фрагментами двух молекул $\text{H}_2\text{phen}^{2+}$ ($\text{C}-\text{H}\dots\text{Cl}$: $\text{C1}\dots\text{Cl2}$ 3.635(5) Å, $\text{C1}-\text{H}$ 0.95 Å, $\text{H}-\text{Cl2}$ 2.75 Å, $\text{C1}-\text{H}-\text{Cl2}$ 156°). Между фенильными кольцами соседних дикатионов $\text{H}_2\text{phen}^{2+}$ наблюдаются π - π взаимодействия: кратчайшее расстояние $\text{C}\dots\text{C}$ 3.34 Å, расстояние между центроидами – 4.30 Å.

К числу жизненно-необходимых элементов относится магний. При кипячении MgO с 2-фуранкарбоновой кислотой в этаноле на воздухе нам удалось выделить кристаллы комплекса $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{phen})] \cdot 2\text{Hfur} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**32**), в котором ион магния координирует только один phen и четыре молекулы воды для завершения своей псевдооктаэдрической координационной сферы (Mg-N 2.225(2)-2.256(2)Å, Mg-O 2.0130(19)-2.1145(17)Å) (рис. 32). Эти фрагменты удерживаются вместе со свободными анионами fur⁻ и молекулами phen через многочисленные водородные связи, образованные координированными молекулами воды и сольватными фрагментами fur-анионов (O...O 2.643(2)–2.930(3) Å, ONO 151.3(17)–164(4)°; O...N 2.770(3)–2.818(3), ONN 154(3)–161.1(14)°), формируя 3D-каркас (рис. 32).

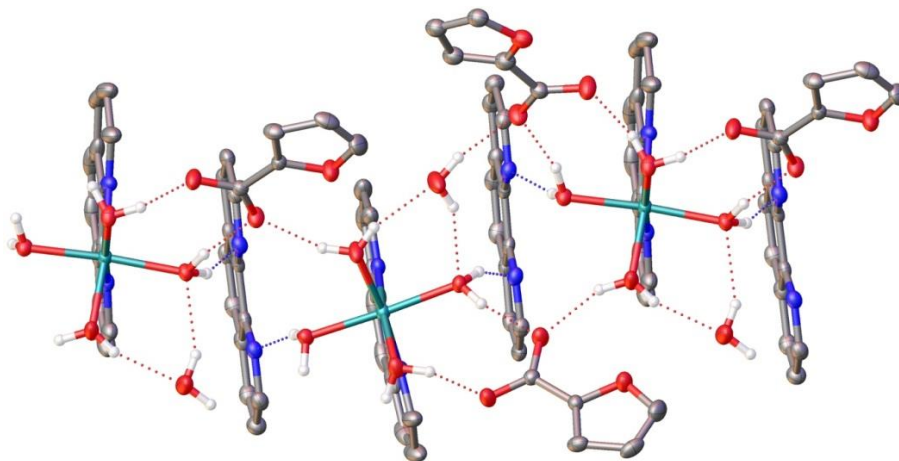


Рисунок 32 - Фрагмент кристаллической упаковки **32**, иллюстрирующий формирование водородно-связанных цепей. (Пунктиром показаны водородные связи).

Альтернативный путь синтеза (инертная атмосфера и использование безводных («сухих») растворителей) позволил получить разнолигандный комплекс $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]$ (**33**), в котором ион Mg^{2+} координирует два аниона NO_3^- и два остатка phen, образуя искаженную тригональную призму (Mg-N 2.1966(12)-2.2142(12)Å, Mg-O 2.0315(12)-2.0442(10)Å).

Катионы Cu^{2+} и Zn^{2+} с анионами fur⁻ формируют биядерные комплексы молекулярной $[\text{Cu}_2(\text{fur})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (**34**) и полимерной $[\text{Zn}_2(\text{fur})_4]_n$ (**35**) структурной организации. Введение дополнительных N-донорных лигандов (ру,

phru, NH₂-pu) принципиально не изменяют архитектуру биядерного металлокарбоксилатного остова для производных меди и цинка.

Гексаядерный комплекс [Co₆(piv)₈(Hpiv)₄(fur)₂(OH)₂] (**36**) образуется как промежуточный продукт взаимодействия {Co(piv)₂}_n с Hfur в среде MeCN, который при дальнейшем кипячении переходит в устойчивый трехъядерный [Co₃O(fur)₆(H₂O)₃] (**37**) с ионами Co(II) и Co(III) (рис. 33). Окружение Co в **37** соответствует октаэдрическому, формирующееся в результате координации четырех мостиковых карбоксилатных групп COO⁻, μ₃-оксо и молекулы воды, образуя фрагмент {CoO₆}.

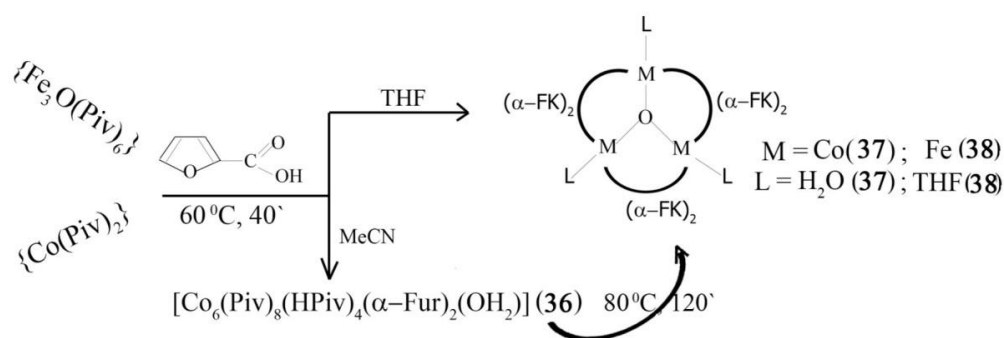


Рисунок 33 - Схема синтеза **36-38**

В кристалле координированные молекулы воды образуют с соседними фрагментами межмолекулярные водородные связи (O...O 2.768(4) – 2.862(5), ОНО 147.9(3) – 148.9(2)), формируя 2D -полимерный мотив (рис. 35). Трехъядерный комплекс [Fe₃O(fur)₆(THF)₃]fur·3THF (**38**) с ионами Fe(III) в виде сольвата с 3 молекулами THF и содержащий трехъядерный катион, формальный структурный аналог **37**, удалось получить реакцией обмена карбоксилатных лигандов из [Fe₃O(piv)₆(Hpiv)₃]·piv⁻ и Hfur в тетрагидрофуране (рис. 33). По данным спектроскопии Мессбауэра для **38** значения изомерных сдвигов (δ, 0.43; 0.22) и квадрупольных расщеплений (Δ, 0.83; 0.27) позволяют сделать вывод о наличии в комплексе лишь высокоспиновых ионов Fe³⁺ в октаэдрическом окружении атомов O.

Для определения целостности соединений в растворе (это является важным для биологических испытаний в целом, т.к. измерение биоактивности проводится как правило в растворе ДМСО/EtOH) была проведена ЯМР про-

тонная спектроскопия моноядерного комплекса цинка $[\text{Zn}(\text{fur})_2(\text{phen})]$ **39** (рис. 34а) и смеси лигандов (рис. 34б) в ДМСО. Смещение сигналов хим.сдвигов в комплексе **39** в сравнении с хим.сдвигами индивидуальных лигандов свидетельствует о сохранении целостности комплекса при растворении.

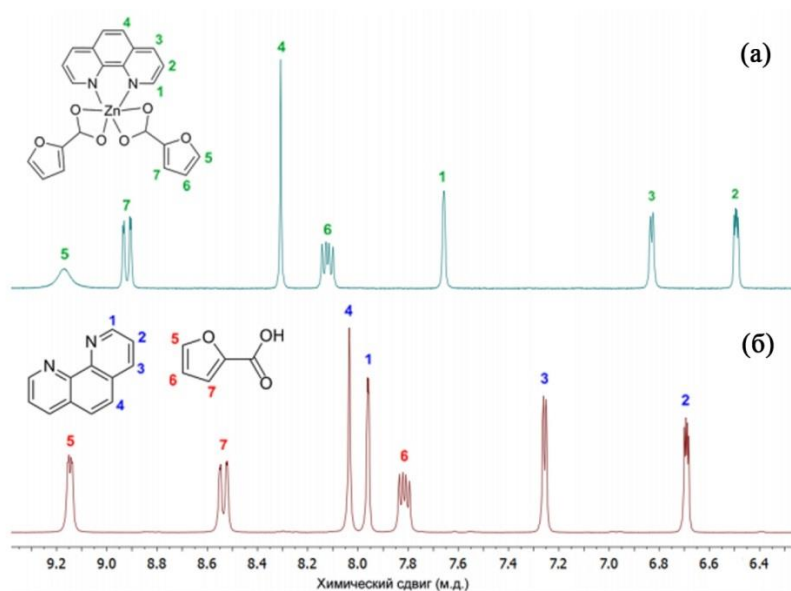


Рисунок 34 – Спектры ЯМР (^1H) комплекса **39** (а) и смеси лигандов (б)

5.3 Результаты биологических испытаний

Исследования биологической активности полученных комплексов проводили *in vitro* в отношении модельного непатогенного штамма *Mycolicibacterium smegmatis* методом бумажных дисков.¹ Устойчивость микобактерий к химиотерапевтическим агентам связана с низкой проницаемостью микобактериальной клеточной стенки, с ее необычной структурой. *M. smegmatis* являются быстрорастущими непатогенными бактериями и поэтому используется в качестве модельного организма для медленно растущих бактерий *M. tuberculosis*, а также для первичного скрининга противотуберкулезных препаратов. Тест-система *M. smegmatis* проявляет более высокую степень устойчивости к антибиотикам и противотуберкулезным агентам, чем *M. tuberculosis*, поэтому критерием отбора является концентрация вещества

¹ Результаты биологических испытаний на непатогенном штамме *M. smegmatis* получены в Институте общей генетики им. Н.И. Вавилова РАН, г. Москва

<100 мкг/диск, в отличие от *M. tuberculosis* (<10 мкг/мл). Концентрация вещества, при которой наблюдается минимальная видимая зона подавления роста, считается МИК (минимальная ингибирующая концентрация, мкг/диск). Результаты антибактериальной активности в тестовой системе *M. smegmatis* mc² 155 и ее изменение с течением времени приведены в таблице 8. Комплексы, показавшие биологическую активность <100 мкг/диск на непатогенном штамме, были протестированы на *M. tuberculosis* (таблица 9).

Таблица 8 – Результаты биоиспытаний *in vitro* в отношении *M. smegmatis*

Соединение	МИК, (мкг/диск)	Зона ингибирования роста <i>M. smegmatis</i> mc ² 155, мм	
	24 ч	24ч	120 ч
[Cu(fur) ₂ (bpy)(H ₂ O)]	46	7.0	7.0*
[Zn(fur) ₂ (bpy)(H ₂ O)]	44	7.0	7.0*
[Co(fur) ₂ (bpy)(H ₂ O)]	175	6.5	6.5*
[Ni(fur) ₂ (bpy)(H ₂ O)]	2000	0	0
[Cu(fur) ₂ (py) ₂ (H ₂ O)]	153		
[Cu(fur) ₂ (phpy) ₂]	224	7.0	7.0*
[Cu(fur) ₂ (NH ₂ -py) ₂]	474	7.0	7.0*
[Cu(fur) ₂ (phen)]	2	7.0	7.0*
[Zn(fur) ₂ (phen)]	7	7.0	7.0*
[Co(fur) ₂ (phen)(H ₂ O)]	25	6.5	-
[Ni(fur) ₂ (phen)(H ₂ O)]	249	6.5	-
[Ni(fur) ₂ (pz) ₄]	>1000	-	-
[FeCl ₃ phen(H ₂ O)]	18	7.0	6.5*
(H ₂ phen)[AuCl ₄]Cl	52	7.0	6.5*
[Mg(H ₂ O) ₄ (phen)]·2HFur·H ₂ O	4	7.0	7.0*
[Mg(NO ₃) ₂ (phen) ₂]	10	7.0	7.0*
[Cu ₂ (fur) ₄ (CH ₃ CN) ₂]	122	6.5	-
[Zn ₂ (fur) ₄] _n	534	6.5	-
[Cu ₂ (fur) ₄ (py) ₂]	146	6.5	0
[Co ₂ (fur) ₄ (py) ₂]	360	0	-
[Zn ₂ (fur) ₄ (py) ₂]	366	6.5	6.5*
[Zn ₂ (fur) ₄ (phpy) ₂]	41	6.5	6.5*
[Co ₂ (fur) ₄ (phpy) ₂]	349	6.5	-
[Zn ₂ (fur) ₄ (NH ₂ py) ₂]	500	0	0
[Co ₆ (Piv) ₈ (Hpiv) ₄ (α-Fur) ₂ (OH) ₂]	143	6.5	6.5*
[Co ₃ O(α-Fur) ₆ (H ₂ O) ₃]	46	6.5	6.5*
[Fe ₃ O(α-Fur) ₆ (THF) ₃]	13	6.5	6.5*
[Co ₃ (fur) ₆ (phen) ₂]	60	6.5	0
[Mg ₃ (fur) ₆ (bpy) ₂]	200	7.0	0
[Mn ₃ (fur) ₆ (phen) ₂]	24	6.5	0
[Au(EDtc) ₂ Cl ₂]	0.26	6.5	6.5*
Hfur	112	6.5	0
INH	100	9.0	6.5*
Rif	10	7.0	7.0
bpy	78	7.5	0
phen	9	0	0
ТГФ	720	-	-

*Зона ингибирования роста *M. smegmatis* mc² 155 зарастает

Таблица 9 – Результаты первичных скрининговых биоиспытаний *in vitro* в отношении *M. tuberculosis* H37Rv ²

Комплекс	МИК ₁₀₀ [мкг/мл]	
	Грубое титрование (3-х кр. разведение)	Точное титрование (1.33(3) разведение)
[Cu(fur) ₂ (phen)]	1.48 ÷ 4.44	2.53-3.38
[Mg(H ₂ O) ₄ (phen)]·2HFur·H ₂ O	1.48 ÷ 4.44	2.53-3.38
[Mn ₃ (fur) ₆ (phen) ₂]	1.48 ÷ 4.44	2.53-3.38
[Zn(fur) ₂ (phen)]	4.44 ÷ 13.3	4.0-5.3
[Co ₃ (fur) ₆ (phen) ₂]	13.3 ÷ 40	-
[Co(fur) ₂ (phen)(H ₂ O)]	13.3 ÷ 40	-
[Zn ₂ (fur) ₄ (phpy) ₂]	> 40	-
[Zn(fur) ₂ (bpy)(H ₂ O)]	> 40	-
[Au(EDtc) ₂ Cl ₂]	0.055 ÷ 0.16	0.071-0.095
INH	0.027 ÷ 0.036	
Rif	0.02-0.04	

Таким образом, в результате биологических испытаний установлено, что комплексы меди(II), цинка(II), кобальта(II), магния(II), марганца(II) и железа(III) с анионами пиррослизевой кислоты проявляют биологическую активность *in vitro* в отношении *M. smegmatis* и *M. tuberculosis* H37Rv. В отношении приведенных результатов (Табл. 8 и 9) обнаружено, что дополнительно вводимые в состав комплекса N-донорные лиганды способны в десятки раз повышать биоактивность (phpy, bpy, phen), либо полностью ее гасить (py). При этом высокую биологическую активность *in vitro* на *M. tuberculosis* H37Rv показали комплексы Cu²⁺, Mn²⁺ и Mg²⁺; наивысшую - комплекс золота(III) [Au(EDtc)₂Cl₂] (табл. 9)

ВЫВОДЫ

1. В результате применения гибридного метода синтеза, сочетающего растворные методики и твердофазный термолиз, были получены, выделены и структурно охарактеризованы гетероядерные комплексы Fe(III) с различными металлооксидными фрагментами: *трех-* {Fe₂Ni}, {Fe₂Co}, {Fe₂Li}; *тетра-* {Fe₂Ni₂}; *пента-* {Fe₃Zn₂}; *гекса-* {Fe₂Zn₄}, {Fe^{III}₂Mn^{II}₄}, {Fe^{III}₄Mn^{III}₂}, {Fe₄Li₂}; *гента-* {Fe₄Zn₃};

² Результаты биологических испытаний на патогенном штамме *M. tuberculosis* H37Rv получены в Институте туберкулеза (ЦНИИТ) РАН, г. Москва

окта- {Fe₈}; *нона-* {Fe₈Cd} и *додэка-*ядерные {Fe₈Co₄}. По данным спектроскопии Мессбауэра во всех полученных соединениях железа(III) находится в высокоспиновом состоянии в октаэдрическом окружении атомов кислорода и азота.

2. Выявлены различные типы магнитного обмена между металлическими центрами. Анализ значений χ_{MT} в исследованных гетероядерных комплексах Fe(III) показал доминирование антиферромагнитных свойств; наиболее эффективные обменные взаимодействия наблюдаются в трехъядерных фрагментах {Fe₂Ni}, {Fe₂Zn}, {Fe₂Co}. Соединения [Fe₂^{III}Co^{II}O(Piv)₆(Pym)₃] ($\Delta E/K_B = 10$ K), [Fe₂^{III}Co^{II}O(Piv)₆(H₂O)(phen)] ($\Delta E/K_B = 43$ K) проявляют свойства молекулярных магнетиков.

3. Найден новый тип структурной организации молекулярных колес «Ferric wheel» [Fe₈(Piv)₁₆{Cd(Piv)₂}(μ-OH)₈], который отличается от известных восьмиъядерных тем, что ион двухвалентного металла (Cd(II)) не встраивается в систему цикла (как это наблюдается для всех двухвалентных металлов), а несимметрично инкапсулирован в полости колеса в виде объемного фрагмента {Cd(Piv)₂}, связанного с Fe₈-циклическим каркасом за счет ковалентных связей Cd–O, который входит в состав мостиковых гидроксо-групп, связывающих атомы железа.

4. Показано, что комплекс [Fe₃(O)(Piv)₆]⁺, генерированный в результате термолитиза (**блок I**), позволяет использовать его в «блочном» методе синтеза с карбоксилатами s-металлов (LiPiv) (**блок II**), результатом которого является формирование комплексов с нетривиальным сочетанием {III^d–I^s} атомов - [Fe₄Li₂(O)₂(Piv)₁₀(H₂O)₂] (**19**) и [{Li₄(Piv)₄(HPiv)₂}{Fe₂LiO(Piv)₅(phen)₂}]₂ (**21**), в котором фрагменты {Fe₂LiO(Piv)₅(phen)₂} связаны тетраядерным {Li₄(Piv)₄(HPiv)₂}. Этот же блок [Fe₃(O)(Piv)₆]⁺ при взаимодействии с AgNO₃ обеспечивает редкое сочетание металлов {III^d–I^d}.

5. Взаимодействие с первичными аминами алифатического и ароматического рядов позволило получить новые типы полифункциональных молекул с ионами Co^{2+/3+}, Fe³⁺, Zn²⁺, а также гетероядерными фрагментами {Co³⁺-Li}, {Co³⁺-Cd}, которые могут быть перспективными для построения каркасов МОКП. Комплекс цинка с dab является редким примером аминоккомплексов, в котором алифатический амин играет роль мостикового лиганда или в виде катиона координируется монодентатно. Переход к трехвалентному кобальту переключает мостиковую

функцию *dab* на хелатную. Замена нежесткого алифатического радикала на 1,1'-бинафтильный, в результате затрудненного вращения нафтильных фрагментов вокруг одинарной связи между ними, способствует со-направленности аминогрупп и формированию хелатов с катионами Co^{2+} и Zn^{2+} .

6. Выявлено, что в реакциях аддуктообразования с морфолином в среде хлоруглеводородов, сольватные молекулы хлористого метилена и 1,2-дихлорэтана способны сами участвовать в структурных перестройках в процессе кристаллизации с образованием редких молекул – диморфолинометана и диморфолинэтана.

7. Установлено, что связывание золота в системе $[\text{VO}\{\text{S}_2\text{CNR}_2\}_2] - \text{H}[\text{AuCl}_4] / 2\text{M HCl}$ идет одновременно в двух направлениях – в фазе осадка (по механизму хемосорбции) и в растворе (ионный обмен), при этом формируются различные по составу, структуре и свойствам комплексы Au(III). Комплекс $[\text{Au}(\text{EDtc})_2\text{Cl}_2]$ проявляет самую высокую биологическую активность *in vitro* в отношении микобактерий *M. smegmatis* и *M. tuberculosis H37Rv*.

8. Разработаны методики синтеза направленного химического конструирования соединений с эссенциальными металлами, лигандами дитикарбаминовой кислоты, анионами пиррослизевой кислоты и ко-лигандами. Рассмотрен генезис комплексов от моно- до полиядерных архитектур, который позволил установить зависимость биоактивности молекул от природы металла-комплексобразователя, органических лигандов, а также физических характеристик. На основе протестированных соединений *in vitro* в отношении модельного непатогенного штамма *M. smegmatis* и вирулетного *M. tuberculosis H37Rv* составлена «библиотека» комплексов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

- 1) Луценко И. А., Кискин М. А., Кошенкова К.А., Примаков П. В., Хорошилов А. В., Беккер О. Б., Еременко И. Л. Синтез, строение и изучение биологической активности фуранкарбоксилатов Cu(II) *in vitro* в отношении непатогенного штамма *M. smegmatis* // Известия академии наук. Серия химическая. 2021. № 3. С. 463-468.
- 2) Lutsenko I.A., Kiskin M.A., Lysenko K. A., Zueva E. M., Efimov N. N., Ugolokova E.A., Maksimov Yu. V., Imshennik V.K., Petrova M. M., Sidorov A. A., Eremenko I. L. New heterometallic pivalate {Fe₈Cd} complex as an example of unusual «ferric wheel» molecular organization // Dalton. Trans. 2020. V. 49. 15175-15179.
- 3) Lutsenko I. A., Kiskin M. A., Nikolaevskii S. A., Nelyubina Y. V., Primakov P. V., Goloveshkin A. S., Imshennik V. K., Maksimov Yu. V., Sidorov A. A., Eremenko I. L. Nontrivial type of structural organization of pivalate complexes with a new fragment {Fe₂Li(μ₃-O)} // Mend. Commun. 2020. V. 30. P. 273 – 275.
- 4) Irina A. Lutsenko, Mikhail A. Kiskin, Yulia V. Nelyubina, Petr V. Primakov, Maksim A. Shmelev, Nikolay N. Efimov, Konstantin S. Babeshkin, Andrey V. Khoroshilov, Aleksey A. Sidorov and Igor L. Eremenko. Complexation Zn^{2+} and $\text{Co}^{2+/3+}$

- with primary diamines: synthesis, structure, magnetic and thermal properties. // Polyhedron. 2020. V. 190. P. 114764-114772.
- 5) Луценко И. А., Ямбулатов Д. С., Кискин М. А., Нелюбина Ю. В., Примаков П. В., Беккер О. Б., Сидоров А. А., Еременко И. Л. Моноядерные комплексы Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} с анионами 2-фуранкарбоновой кислоты и 2,2'-bpy: синтез, строение и биологическая активность // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 12. С. 715-722.
 - 6) Lutsenko I. A., Yambulatov D. S., Kiskin M. A., Nelyubina Y. V., Primakov P. V., Bekker O. B., Levitskiy O. A., Magdesieva T. V., Imshennik V. K., Maksimov Yu. V., Sidorov A. A., Eremenko I. L. Improved *in vitro* antimycobacterial activity of cobalt(II) and iron(III) with 2-furoic acid complexes // Chem. Select. 2020. V. 5. P. 11837-11842.
 - 7) Луценко И. А., Баравиков Д. Е., Кискин М. А., Нелюбина Ю. В., Примаков П. В., Беккер О. Б., Хорошилов А. В., Сидоров А. А., Еременко И. Л. Биоизостерные модификации Cu^{2+} и Zn^{2+} с анионами пироглициевой кислоты и N-донорами: синтез, строение, термические свойства и биологическая активность // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 6. С. 366-375.
 - 8) Lutsenko Irina A., Kiskin Mikhail A., Nikolaevskii Stanislav A., Starikova Alyona A., Efimov Nikolay N., Khoroshilov Andrey V., Bogomyakov Artem S., Ananyev Ivan V., Voronina Yulia K., Goloveshkin Alexander S., Sidorov Aleksey A., Eremenko Igor L. Ferromagnetically coupled molecular complexes with a $\text{Co}^{\text{II}}_2\text{Gd}^{\text{III}}$ pivalate core: synthesis, structure, magnetic properties, DFT calculations and thermal stability // Chem. Select. 2019. V. 4. № 48. P. 14261-14270.
 - 9) Луценко И. А., Нелюбина Ю. В., Примаков П. В., Иванова Т. М., Хорошилов А. В., Кискин М. А., Сидоров А. А., Еременко И. Л. Новые гетерометаллические пивалатные комплексы кобальта(III) с 1,3-(CH_2)₃(NH_2)₂ // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 11. С. 654-662.
 - 10) Lutsenko I. A., Kiskin M. A., Nelyubina Yu. V., Efimov N. N., Maksimov Y. V., Imshennik V. K., Zueva E. M., Goloveshkin A. S., Khoroshilov A. V., Rentschler E., Sidorov A. A., Eremenko I. L. Tri- and tetranuclear heteropivalate complexes with core $\{\text{Fe}_2\text{Ni}_x\text{O}\}$ ($x = 1, 2$): synthesis, structure, magnetic and thermal properties // Polyhedron. 2019. V. 159. P. 426-435.
 - 11) Луценко И. А., Кискин М. А., Александров Г. Г., Имшенник В. К., Максимов Ю. В., Хорошилов А. В., Головешкин А. С., Сидоров А. А., Еременко И. Л. Новый пример химической сборки молекулы с ионами Li^{I} и Fe^{III} // Известия академии наук. Серия химическая. 2018. № 3. С. 449-454.
 - 12) Лосева О. В., Родина Т. А., Иванов А. В., Луценко И. А., Корнеева Е. В., Герасименко А. В., Смоленцев А. И. Разнолигандные дитиокарбаматно-хлоридные комплексы золота(III) $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)\text{Cl}_2]$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, *изо*- C_3H_7 , $(\text{CH}_2)_6$): получение, супрамолекулярная структура и термическое поведение // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 5. С. 303-311.
 - 13) Lutsenko I. A., Kiskin M. A., Efimov N. N., Ugolkova E. A., Maksimov Y. V., Imshennik V. K., Goloveshkin A. S., Khoroshilov A. V., Lytvynenko A. S., Sidorov A. A., Eremenko I. L. New heterometallic pivalates with Fe(III) and Zn(II) atoms: synthesis, structures, magnetic and thermal properties // Polyhedron. 2017. V. 137. P. 165-175.
 - 14) Луценко И. А., Кискин М. А., Имшенник В. К., Максимов Ю. В., Сидоров А. А., Еременко И. Л. Новый подход к синтезу полиядерных гетерометаллических пивалатов с атомами железа и марганца // Коорд. химия. 2017. Т. 43. № 6. С. 323-329.
 - 15) Сапьяник А. А., Луценко И. А., Кискин М. А., Сидоров А. А., Еременко И. Л., Самсоненко Д. Г., Дыбцев Д. Н., Федин В. П. Синтез, структура и свойства гетерометаллического молекулярного комплекса $[\text{Co}_2\text{Gd}(\text{NO}_3)(\text{piv})_6(\text{py})_2]$ и координационного полимера $[\{\text{CoGd}(\text{dma})_2\}_2(\text{bdc})_5] \cdot 4\text{DMA}$ // Известия академии наук. Сер. хим. 2016. № 11. С. 2601-2606.
 - 16) Луценко И. А., Иванов А. В., Корнеева Е. В. Синтез, строение, спектральные и термические свойства супрамолекулярных комплексов $[\text{M}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2] \cdot \text{CCl}_4$ ($\text{M} = \text{Zn}$, ^{63}Cu (II)) // Коорд. химия. 2016. Т. 42. № 8. С. 459-466.
 - 17) Луценко И. А., Иванов А. В., Кискин М. А., Александров Г. Г. Синтез, строение и MAS ЯМР ^{13}C гетеровалентного комплекса золота(I, III) $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_3[\text{AuCl}_2]_2\text{Cl})_n$ // Коорд. химия. 2016. Т. 42. № 5. С. 290-295.
 - 18) Луценко И. А., Иванов А. В., Кискин М. А., Огилько Г. В. Ионные комплексы золота(III) состава $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]\text{Cl}$ и $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2][\text{AuCl}_4])_n$: получение, супрамолекулярная организация, проявление полиморфизма и термическое поведение // Журнал неорган. химии. 2015. Т. 60. № 1. С. 96-105.
 - 19) Ivanov A.V., Korneeva E.V., Lutsenko I. A., Gerasimenko A.V., Antzutkin O.N., Larsson A.-C., Sergienko V.I. A fixation mode of gold from solutions using heterogeneous reaction of cadmium dicyclohexyl dithiophosphate with $\text{H}[\text{AuCl}_4]$. Struc-

- tural and (^{13}C , ^{31}P) CP/MAS NMR studies and thermal behaviour of crystalline polymeric gold(I) dicyclohexyl dithiophosphate and bis(dicyclohexylthiophosphoryl) disulphide // *J. Mol. Struct.* 2013. V. 1034. P. 152-161.
- 20) Луценко И. А., Иванов А. В., Корнеева Е. В., Турсина А. И. Супрамолекулярные комплексы «гость-хозяин» состава $[\text{M}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]\cdot\text{CHCl}_3$ ($\text{M} = \text{Zn}$, $^{63}\text{Cu}(\text{II})$): синтез, структура, спектральные свойства и термическое поведение // *Коорд. химия.* 2012. Т. 38, № 10. С. 779-786.
- 21) Иванов А. В., Луценко И. А., Корнеева Е. В., Герасименко А. В., Огилько Г. В., Анцуткин О. Н., А.-К. Ларссон. Связывание Au^{3+} из растворов ди-*изо*-пропилдителиофосфатами никеля(II) и кадмия: MAS ЯМР ^{31}P , строение и термическое поведение полиядерного комплекса $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_2]_n$ // *Коорд. химия.* 2012. Т. 38, № 6. С.450-459.
- 22) Луценко И. А., Иванов А. В., Заева А. С., Герасименко А.В. Синтез, строение, термические свойства сольватированных бензолом форм бис-(диметилдителиокарбамато)пиперидинцинка и меди(II) // *Коорд. химия.* 2010. Т. 36, № 7. С. 502-508.
- 23) Иванов А. В., Луценко И. А., Герасименко А. В., Меркулов Е. Б. Синтез, молекулярная структура и термические свойства супрамолекулярного комплекса состава $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]\cdot\text{CH}_2\{\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2$ // *Коорд. химия.* 2008. Т. 53, № 2. С. 336-343.
- 24) Иванов А. В., Луценко И. А., Заева А. С., Герасименко А. В., Меркулов Е. Б., Лескова С. А. Образование супрамолекулярных комплексов в реакциях аддуктообразования диэтилдителиокарбамата цинка с морфолином: молекулярная структура и термические свойства // *Коорд. химия.* 2007. Т. 33, № 11. С. 829-839.
- 25) Иванов А. В., Луценко И. А., Форшлинг В. Сравнительное исследование строения бис-(диметилдителиокарбамато)пиперидинцинка и –меди(II) и их форм, сольватированных бензолом, по данным ЭПР, ЯМР (^{13}C , ^{15}N)-спектроскопии высокого разрешения в твердой фазе // *Коорд. химия.* 2002. Т. 28, № 1. С. 60-66.
- 26) Иванов А. В., Критикос М., Анцуткин О. Н., Форшлинг В., Лунд А., Луценко И. А. Клатраты бис-(диэтилдителиокарбамато)пиперидинцинка(II) и –меди(II) состава $\text{M}(\text{EDtc})_2\text{Py}\cdot n\text{L}$ ($\text{L} = \text{CH}_2\text{Cl}_2$, CHCl_3 ; $n = 1, 0.5$): молекулярные и кристаллические структуры, ЭПР- и ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектры высокого разрешения в твердой фазе // *Коорд. химия.* 1999. Т. 25, № 8. С. 583-596.
- 27) Иванов А. В., Форшлинг В., Анцуткин О. Н., Родина Т. А., Критикос М., Луценко И. А. Структурная реорганизация бис-(диэтилдителиокарбамато)-пиперидинцинка(II) и –меди(II) при клатратообразовании с CCl_4 по данным ЭПР, ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектроскопии высокого разрешения в твердой фазе и рентгеноструктурного анализа // *Доклады Акад. наук.* – 1999. Т.366, № 5. С. 643-648.