

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

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

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Научный консультант  
доктор химических наук,  
академик РАН И. Л. Еременко

Москва - 2021

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Перечень условных сокращений	5	
Введение	7	
<b>Глава 1</b>	<b>Литературный обзор</b>	<b>17</b>
1.1	Полифункциональные координационные молекулы, содержащие металлофрагменты с ионами железа и некоторых других металлов: виды, методы сборки, электронные и магнитные взаимодействия	17
1.1.1	Би- и трехъядерные фрагменты	18
1.1.2	Тетраядерные карбоксилатные комплексы с ионами железа	23
1.1.3	Полиядерные архитектуры с атомами Fe(III) со свойствами SMM	25
1.1.4	Магнитные кластеры с ионами железа необычной формы – «железные колеса»	27
1.2	Роль координационных соединений при создании противомикробных препаратов: основные достижения и проблемы	30
1.2.1	Биологически активные молекулярные комплексы с ионами металлов	31
1.2.2	Полиядерные координационные архитектуры как новая перспектива для лекарственных агентов	37
<b>Глава 2</b>	<b>Экспериментальная часть</b>	<b>42</b>
2.1	Выбор объектов исследования	42
2.2	Исходные вещества	44
2.3	Методики синтеза новых соединений	45
2.4	Методы исследования полученных комплексов	70
2.4.1	Физико-химические методы анализа (CHNS, ICP)	70

2.4.2	Физические методы исследования	70
2.4.3	Способы определения МИК	72
<b>Глава 3</b>	<b>Архитектурный дизайн полиядерных молекул с s-d и d-d блоками</b>	<b>74</b>
3.1	Способы химического конструирования гетероядерных пивалатов с ионами железа и других d-металлов	74
3.1.1	Синтез, строение, магнитные и термические свойства комплексов с металлооксидным $[\text{Fe}^{3+}\text{-Zn}^{2+}]$ -ядром	76
3.1.2	Синтез и строение $[\text{Fe}^{3+}\text{-Mn}^{2+/3+}]$ комплексов	85
3.1.3	Синтез, строение, магнитные и термические свойства $[\text{Fe}^{3+}\text{-Co}^{2+}]$ комплексов: трех- и додекаядерные мотивы	89
3.1.4	Синтез, строение, магнитные и термические свойства соединений с $[\text{Fe}^{3+}(\mu_{3,4}\text{-O})\text{Ni}^{2+}]$ -фрагментом: треугольные и «butterfly» комплексы	98
3.1.5	Необычный пример химической сборки кластера с ионами Fe(III) и Ag(I)	105
3.2	Октаядерные циклические структуры Fe(III) с внутренними нейтральными молекулами	111
3.3	Нетривиальные комплексы с ионами железа и лития	119
3.4	Примеры O- и N-координации к гомометаллическому $\{\text{Fe}_3\text{OPiv}_6\}$ -фрагменту	130
3.5	Выводы к главе 3	132
<b>Глава 4</b>	<b>Особенности синтеза гомо- и гетероядерных соединений с первичными аминами (dap, dab, dabn)</b>	<b>135</b>
4.1	Гетероядерные молекулы с фрагментами $\{\text{Co}^{3+}\text{-Li}\}$ и $\{\text{Co}^{3+}\text{-Cd}\}$	135

4.2	Гомоядерные молекулы с атомами Co(II), Zn(II), Fe(III)	142
4.3	Выводы к главе 3	155
<b>Глава 5</b>	<b>Особенности комплексообразования с биоцидными лигандами</b>	<b>157</b>
5.1	Дитиокарбаматные комплексы Zn, Cu и Au	158
5.1.1	Супрамолекулярные комплексы [M{NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> O}{S <sub>2</sub> CN(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> }] <sub>2</sub> ·L (M = Zn, <sup>63</sup> Cu (II); L = CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> , CHCl <sub>3</sub> , CCl <sub>4</sub> ): синтез, строение, спектральные и термические свойства	159
5.1.2	Связывание Au <sup>3+</sup> из растворов дитиокарбаматными системами с ионами VO <sup>2+</sup>	169
5.2	Ионообменные модификации металлокомплексов с α-Fur и N-донорными лигандами	178
5.2.1	Моноядерные комплексы Cu <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Au <sup>3+</sup>	180
5.2.2	Биядерные комплексы с ядром [M <sub>2</sub> (fur) <sub>4</sub> L <sub>2</sub> ]	194
5.2.3	Полиядерные комплексы с ионами d-элементов	197
5.3	Результаты биологических испытаний	203
5.3.1	Биологическая активность против <i>Mycolicibacterium Smegmatis</i>	203
5.3.2	Биологическая активность против <i>Mycobacterium Tuberculosis (H37Rv)</i>	205
5.4	Выводы к главе 5	207
<b>Заключение</b>		<b>209</b>
<b>Выводы</b>		<b>213</b>
<b>Список литературы</b>		<b>216</b>
<b>Приложение</b>		<b>252</b>

## Перечень условных сокращений

Ac	ацетат-анион
Piv	пивалат-анион $(\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2^-$
Dtc	дитиокарбамат-анион
Fur	фууроат-анион (HFur пироглизиновая кислота)
py	пиридин
phpy	4-фенилпиридин
phen	1,10-фенантролин
2,2'-bpy	2,2'-бипиридин
4,4'-bpy	4,4'-бипиридин
pyr	пиримидин
NH <sub>2</sub> Py	3-аминопиридин
Pz	пиразол
Mf	морфолин
MeOH	метанол
EtOH	этанол
MeCN	ацетонитрил
THF	тетрагидрофуран
DMCO	диметилсульфоксид
INH	изониазид
Rif	рифампицин
MOF	металлоорганический полимер
СТА	синхронный термический анализ
ДСК	дифференциально-сканирующая калориметрия
ТГ	термогравиметрия
РСА	рентгеноструктурный анализ
РФА	рентгенофазовый анализ
ИК	инфракрасная спектроскопия

ЭПР	электронный парамагнитный резонанс
MAS ЯМР	ядерный магнитный резонанс
EDX	энергодисперсионная спектроскопия
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
МИК	минимально-ингибирующая концентрация
T	температура
$H$	гамильтониан
$J$	константа обменного взаимодействия
$\chi_{mT}$	молярная магнитная восприимчивость
$g$	$g$ -фактор
$\delta$	изомерный сдвиг $\alpha$ -Fe
$\Delta$	квадрупольное расщепление
$\Gamma$	ширина линии
A	содержание в образце

## ВВЕДЕНИЕ

**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 металлосодержащих

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 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 *Mycolicibacterium smegmatis* и *Mycobacterium tuberculosis* (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 «Стратегии 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-свойство-биоактивность» путем рационального дизайна комплексов различной ядерности с эссенциальными металлами и определение биологической активности *in vitro* против штаммов *Mycobacterium 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.

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

**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 другими 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, которая отличается от известных восьмиядерных «железных колес» («Ferric wheel») тем, что ион двухвалентного металла

(Cd(II)) несимметрично инкапсулирован в полости колеса в виде объемного фрагмента  $\{Cd(Piv)_2\}$ , 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  $[Fe_3(O)(Piv)_6(HPiv)_3]^+$  ( $Piv^- = (CH_3)_3COO^-$ ) (**блок I**) и карбоксилата лития ( $LiPiv$ ) (**блок II**) был синтезирован ряд комплексов, в которых присутствует новый тип трехъядерного фрагмента  $\{Fe_2Li(\mu_3-O)(\mu-Piv)_n\}$ . Кроме ионов Fe(III) он содержит ион одновалентного атома лития в отличие от хорошо известной серии подобных комплексов, содержащих оксометаллоостов  $\{Fe_2M(\mu_3-O)(\mu-Piv)_n\}$  с двух- и трехвалентными атомами гетерометаллов.

- Получены новые типы полифункциональных молекул, образованных ионами  $Co^{2+/3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ , а также гетероядерных структур с фрагментами  $\{Co^{3+}-Li\}$ ,  $\{Co^{3+}-Cd\}$ , 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  $[VO\{S_2CNR_2\}_2] - H[AuCl]_4 / 2M HCl$  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).

- Разработаны методы рационального дизайна новых координационных соединений на основе эссенциальных металлов, анионов биологически активной 2-фуранкарбоновой (пироглициевой) кислоты и N-донорных лигандов, обладающих активностью против модельного непатогенного штамма *M. Smegmatis* и вирулентного *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 «лишние» органические вещества и более глубоко проводить реакции формирования гетероядерных молекул с разными металоостовами.

- Синтезированы и детально охарактеризованы 72 новых моно-, поли- и гетерополиядерных координационных соединения с N-, O-, S-лигандами. Структурные данные для большинства новых кристаллических соединений включены в структурную базу Кембриджского университета.

- Проведен анализ магнитных свойств гетероядерных комплексов с ионами Fe(III) (температурные зависимости  $\chi_{MT}$  и ЭПР спектры), который показал доминирование антиферромагнитных свойств, причем наиболее эффективный спин-спиновой обмен между магнитными центрами обнаружен в трехъядерных фрагментах  $\{Fe_2Ni\}$ ,  $\{Fe_2Zn\}$ ,  $\{Fe_2Co\}$ . Кроме того, применение новых гибридных методологий позволило получить соединения  $[Fe_2^{III}Co^{II}O(Piv)_6(Pym)_3]$  ( $\Delta E/K_B = 10$  K),  $[Fe_2^{III}Co^{II}O(Piv)_6(H_2O)(phen)]$  ( $\Delta E/K_B = 43$  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  $[Fe^{+3}OM^d]$  ( $M = Zn^{2+}, Mn^{2+/3+}, Ni^{2+}, Co^{2+}$ ): структурная организация, спектроскопия Мессбауэра, магнитные характеристики и термическое поведение полученных комплексов.

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

- Блочная самоорганизация гетероядерных архитектур на примере соединений-блоков с ионами железа и лития или серебра, позволяющая конструировать как молекулярные, так и полимерные системы с редкими структурообразующими фрагментами  $\{Fe_4Li_2O_2\}$ ;  $\{Fe_2LiO\}$ ;  $\{Li_4\}$ ;  $\{Fe_4Ag_4\}$

- Процессы формирования нового типа металлических каркасов 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 – от моноядерных до полиядерных структур.

- 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  $\alpha$ -HFur – принципы структурной организации ионов эссенциальных металлов с моноядерными-

[M(fur)<sub>2</sub>L]; биядерными [M<sub>2</sub>(fur)<sub>4</sub>L<sub>2</sub>] и полядерными [M<sub>3</sub>(fur)<sub>6</sub>L<sub>1-3</sub>] 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), П. В. Примакова (РСА), к.х.н. А. В. Хорошилова (СТА), к.х.н. Н. Н. Ефимова (магнетизм), д.х.н. Ю. В. Максимова, к.ф.-м.н. В. К. Имшенника (спектроскопия Мессбауэра), д.х.н. М. В. Федин (ЭПР), к.х.н. Д. С. Ямбулатова (синтез), к.б.н. О. Б. Беккер, к.б.н. К. Б. Майоров (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 magnet» (Новосибирск, 2016), 8<sup>th</sup> International Symposium on Bioorganometallic chemistry (Москва, 2016), 6<sup>th</sup> European Conference on Molecular Magnetism (Бухарест, 2017), IX Национальная кристаллохимическая конференция (Суздаль, 2018), 43<sup>rd</sup> International conference on coordination chemistry (ICCC Япония, Сендай 2018), Всероссийский кластер конференций по неорганической химии «Inorgchem 2018» (Астрахань, 2018), 2<sup>nd</sup> European Conference on Molecular Spintronics «ЕСMolS 2018» (Испания, Пенискола, 2018), V Российский день редких земель (Нижний Новгород, 2019), Международный конгресс по функциональным материалам и нанотехнологиям «WCFM» (Испания, Валенсия 2019), 7<sup>th</sup> 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 публикациях, 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 277 страницах, содержит 108 рисунков, 35 таблиц в тексте и 27 таблиц в приложении.

## **Глава 1. Литературный обзор**

## **1.1 Полифункциональные координационные молекулы, содержащие металлофрагменты с ионами железа и некоторых других металлов: виды, методы сборки, электронные и магнитные взаимодействия**

В последние два-три десятилетия научный интерес многих исследователей в области химии, физики, математики, биологии и медицины оказался сосредоточен на создании новых соединений и материалов, обладающих определенными свойствами, и поэтому перспективных для реального применения на практике. Касаясь специалистов-химиков, задачей который в большинстве случаев является разработка способов химической сборки таких веществ - молекул, полимеров, композитов, сплавов и других твердых соединений, например, обладающих высокой биологической активностью, казалось можно было бы ограничиться известными способами, описанными в литературе, однако учитывая направленность на получение вещества с новыми или даже просто улучшенными свойствами зачастую требуется создавать собственные, порой неожиданные подходы к достижению цели, а в некоторых случаях вообще отказываться от известных путей получения тех или иных молекул / материалов из-за серьезных технологических проблем. В этом смысле, методологии, основанные на блочном конструировании соединений, на наш взгляд, являются наиболее успешными, поскольку конечная молекула или материал складываются как некая картина из «пазлов» (химических заготовок-блоков) с учетом их электронных и химических характеристик. Кроме того, например, определенная комбинация гетерометаллических s-d, d-d' и d-f блоков в координационных соединениях во многих случаях приводит к ожидаемой реализации различных физико-химических свойств и, соответственно, возможности их потенциального применения в качестве функциональных компонент в люминесцентных, каталитических, магнитных материалах и биологически активных веществах [1-3]. Сочетание двух и более ионов гетерометаллов в одной молекуле представляет собой нетривиальную задачу,

поскольку такие комплексы образуются с участием органических лигандов, каждый из которых в той или иной мере участвует в формировании геометрии полиэдров ионов металлов, усиливает люминесценцию ионов и/или препятствует межмолекулярным магнитным взаимодействиям и др. В данном обзоре мы приводим результаты исследований различных научных групп лишь в небольшой степени иллюстрирующие возможности различных методологий и подходов в области синтеза координационных моно- и полиядерных архитектур, в основном касающиеся карбоксилатных или родственных соединений с ионами железа и других переходных металлов. Добавим, что в значительной степени аналогичные закономерности формирования молекул определенного строения (хотя бы металлоостова) соблюдаются и для соединений переходных элементов, в том числе дополнительно содержащих ионы s-металлов.

### **1.1.1 Би- и трехъядерные фрагменты**

К важным функциональным группам, способным формировать молекулярные фрагменты будущих полифункциональных полиядерных соединений относятся мотивы, в которых ионы металлов соединяются через карбоксилатные-, галогенные, фосфатные-, пирозолатные и другие анионы, которые, как правило, являясь мостиковыми лигандами в значительной степени ответственны за образование того или иного металлоостова, основного носителя физических (а иногда и биологических) свойств образовавшегося субстрата. Наибольший интерес в этой ситуации представляют карбоксилатные анионы ввиду наличия у них двух атомов кислорода, способных образовывать координационные связи с катионами металлов. Кроме того, карбоксилатные комплексы обладают хорошей растворимостью, что делает их удобными объектами для реализации и изучения различных свойств (магнитных, сорбционных, каталитических, биологических и др). Для данного типа лигандов характерны несколько типов координации (Схема 1).

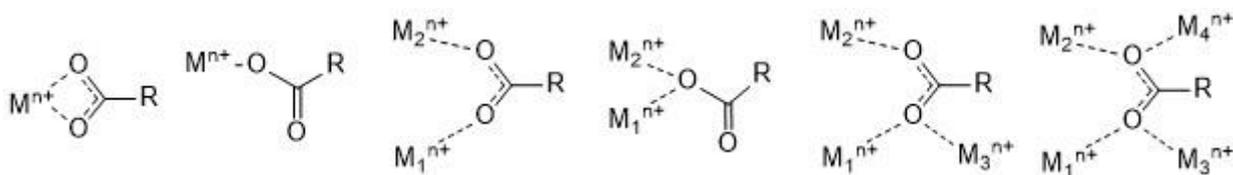
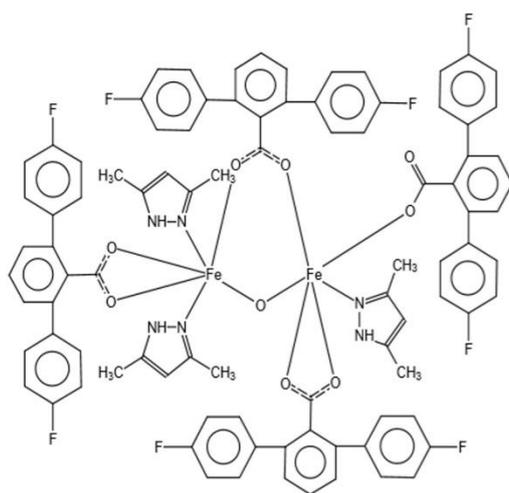
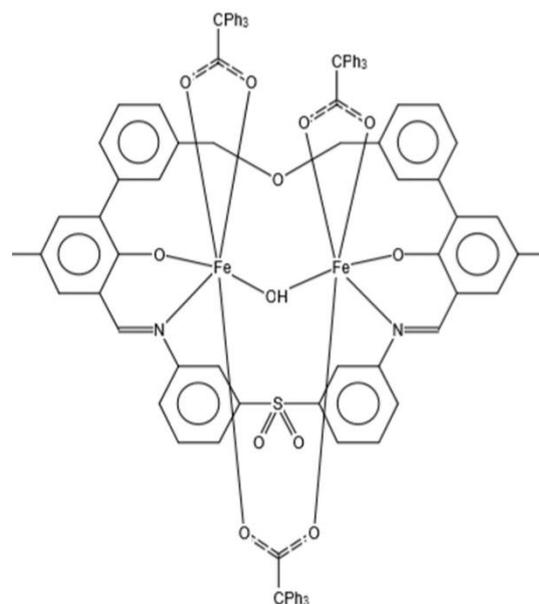


Схема 1 – Типы координации  $\text{COO}^-$

Способность карбоксильной группы связываться более чем с одним катионом металла позволяет наращивать металлоостов в комплексе, что является важным при дизайне полиядерных молекулярных архитектур. Рассмотрим генезис металлофрагментов от би- до полиядерных. Наиболее просто устроенными являются биядерные комплексы состава  $\{\text{M}_2(\mu\text{-OOCR})_4\}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ;  $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ), в которых присутствуют только два металлических центра, объединенные через оксо- или гидроксо-группы [4-16]. Данные структурные мотивы могут выступать как блоки при формировании координационных полимеров различного строения, включая цепочечные (1D) [5-9]; слоистые (2D) [11, 15] и каркасные (3D) структуры [13, 16]. Среди них биядерные фрагменты, содержащие атомы железа, достаточно широко известны. Так, кроме упомянутых димеров  $\{\text{Fe}_2(\mu\text{-OOCR})_4\}$  с ионами  $\text{Fe}(\text{II})$  с четырьмя карбоксилатными мостиками, известно многочисленное количество биядерных структур, содержащих ионы  $\text{Fe}(\text{III})$ , в которых кроме мостиковых карбоксилатных анионов присутствуют оксо- или гидроксо мостиковые лиганды ( $\mu_2\text{-O}$  или  $\mu_2\text{-OH}$ ) [см. например 17, 18] (рис. 1.1а, б). Среди них наиболее интересными, на наш взгляд, являются молекулы, в которых такой структурный мотив, дополненный карбоксилатными фрагментами и атомами азота имидазольных циклов, эффективно используется для достижения разнообразных физиологических функций (например, для генерации кислорода и активации сайтов ферментов, в частности рибонуклеотидредуктазы (RNR-R-2).



(a)



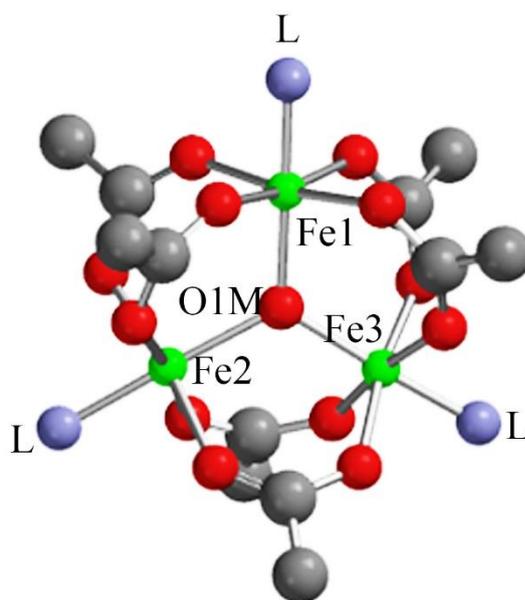
(б)

**Рисунок 1.1** – Примеры биядерных фрагментов Fe(III)

Однако биядерный тип для комплексов железа скорее исключение, особенно для молекул с ионами Fe(II), из-за его склонности к окислению и гидролизу, в результате чего происходит образование более термодинамически устойчивых трехъядерных катионных карбоксилатных фрагментов  $\text{Fe}_3\text{O}(\text{OOCR})_6^+$  с ионами Fe(III), либо нейтральных треугольников с ионами Fe(III) и Fe(II).

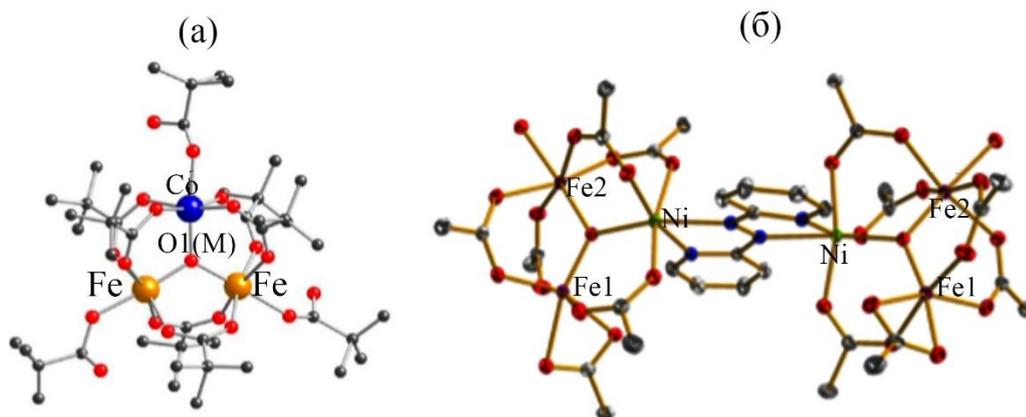
Заметим, что для получения фактически любого функционального материала на основе комплексов металлов необходимо быть уверенным в переносимости свойств химически жесткого фрагмента на макроскопический уровень. В этом смысле широкое распространение получили так называемые базовые (трехъядерные) карбоксилаты, металлоостовные фрагменты которых могут быть модифицированы или объединены за счет введения дополнительных лигандов. Одна из первых структур трехъядерных карбоксилатов была расшифрована в 1965 г. V.N. Figgis и G.B. Robertson [19]. Такие структуры вместе с возможностью вариации терминальных лигандов (например, при взаимодействии с N-донорными основаниями bipyridine, phen, propandiamine и др.) [20-22], дополняющих искаженное октаэдрическое

окружение ионов металла, позволяет рассматривать эти базовые карбоксилаты как удобные строительные блоки для увеличения нуклеарности. В настоящее время достаточно хорошо изучены строение и свойства гомометаллических трехъядерных карбоксилатных комплексов переходных металлов общей формулой  $[M_3O(O_2CR)_6L_3]^z$  (где  $M=Fe, Ni, Mn, Cr, Zn$  и т.д.;  $L=H_2O, CH_3COOH, Py, CH_3OH, THF$ ;  $R= -CH_3, -C_6H_5, C_5H_4NH$ ) [23-31] (рис. 1.2). Данные фрагменты могут выступать как в роли самостоятельных молекулярных комплексов [23-27], так и являться составными мотивами полиядерных кластеров [30, 31].



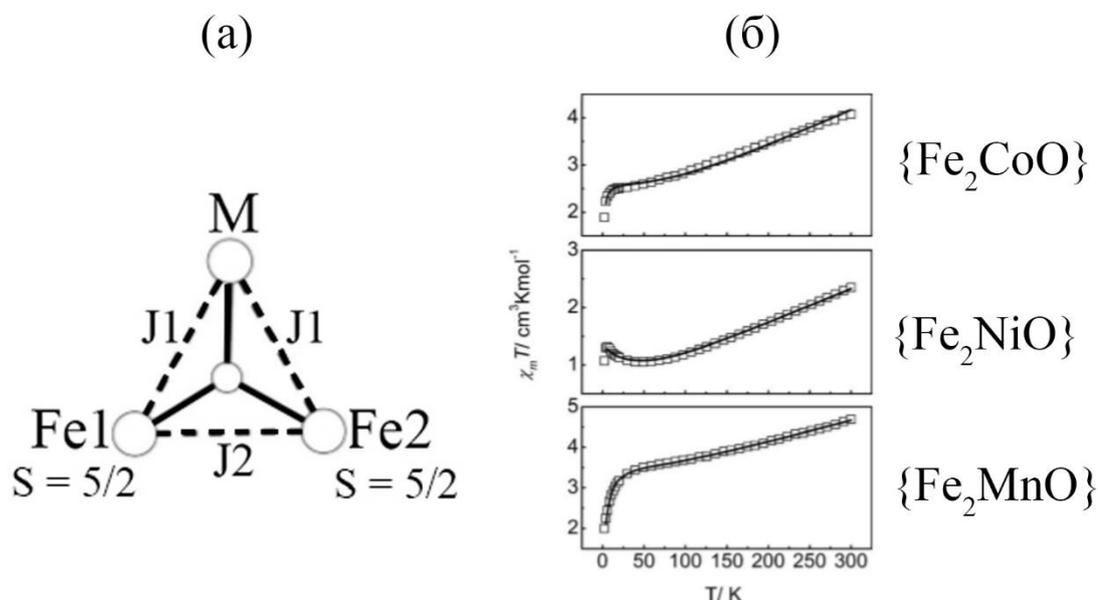
**Рисунок 1.2** – Структура базового фрагмента  $[Fe_3O(RCOO)_6L_3]^+$  ( $R = Ac^-, Piv^-, Ar^-$ ;  $L = H_2O, THF$ ; вместо атомов Fe возможны Co, Mn, Cr)

В последнее время наблюдается особый интерес к получению и изучению свойств гетерометаллических карбоксилатных комплексов в связи с проявлением нетривиальных свойств, например, магнитных [32-42], но и перспективными фрагментами для создания различных видов полимерных структур, MOF или комплексных нанооксидов (используемые в качестве активных частиц в электронных устройствах, магнитной записи высокой плотности, контрастных агентов в медицинской резонансной томографии) [27, 43-46] (рис. 1.3).



**Рисунок 1.3** – Молекулярные структуры базовых карбоксилатов  $\{\text{Fe}_2\text{Co}(\text{O})\}$  (a) и  $\{\text{Fe}_2\text{NiO}\}$  (б)

Например, в [44] сконструировали димерную систему молекулярного типа на основе базового трехъядерного карбоксилата, соединив ионы гетерометалла (никеля(II)) через органический линкер (рис. 1.4б). Такие необычные комбинации магнитоактивных фрагментов помогут получать новые магнитные данные, полезные для корреляций в области квантовых вычислений и спинтроники.



**Рисунок 1.4** – (a) Модель обменных взаимодействий в трехъядерных фрагментах; (б) примеры кривых  $\chi_{\text{M}}T$  для различных  $\{\text{Fe}_2\text{M}^{\text{II}}\}$  мотивов

В целом электронные и магнитные эффекты для трехъядерных комплексов с ионом Fe(III) характеризуются антиферромагнитными взаимодействиями

(рис. 1.4а, б) [47-55]. Действительно, измерения магнитной восприимчивости в системах  $\{\text{Fe}_2\text{MO}\}$  в интервале 2-300 К показывают, что при 300 К значения  $\chi_{\text{M}}T$  всегда ниже, чем для изолированных высокоспиновых ионов  $\text{Fe}^{3+}$  [44] и с понижением температуры  $\chi_{\text{M}}T$  монотонно уменьшается (рис. 1.4б), а обменные интегралы  $J$  имеют отрицательные значения.

### 1.1.2 Тетраядерные карбоксилатные комплексы с ионами железа

Согласно данным CCDC (CSD версия 5.48, август 2020) известно чуть более трех десятков комплексов с тетраядерным металлооксидным фрагментом  $\{\text{Fe}_4(\mu\text{-O})_2\}$ , в котором ионы железа расположены в форме бабочки («butterfly»-core) [56-78]. Этот четырехъядерный металлооксидный мотив содержит две треугольные субъединицы  $\{\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})\}$ , имеющие одну общую границу. Обсуждаемые комплексы имеют три возможных варианта конфигурации в зависимости от расположения четырех атомов  $\text{Fe}(\text{III})$  относительно мостикового кислорода в металлофрагменте (Схема 2):

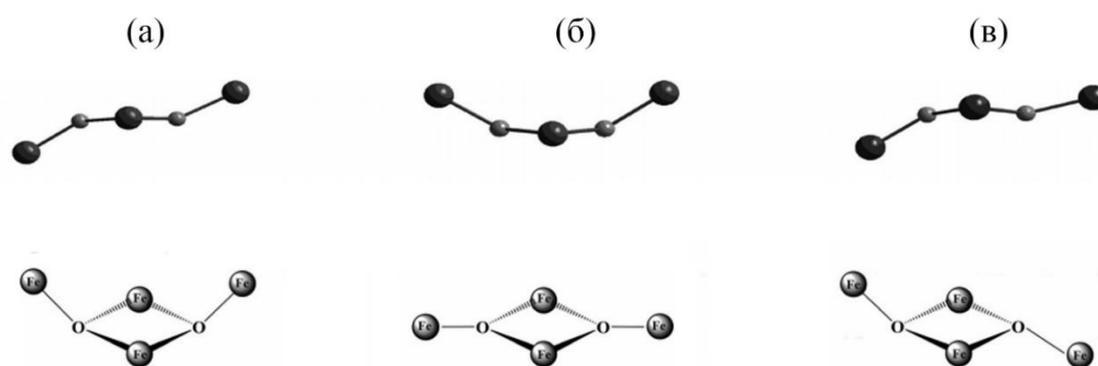


Схема 2 – Возможные варианты конфигурации  $\{\text{Fe}_4(\mu\text{-O})_2\}$ : (а) – изогнутая; (б) – плоская; (в) – «кресло»

Исследования магнитной восприимчивости показали, что все обменные взаимодействия в тетраядерных комплексах  $\text{Fe}(\text{III})$  являются антиферромагнитными. Анализ фактического материала (табл. 1) свидетельствует о определенной корреляции между параметром обменных

взаимодействий  $J$  и значениями расстояний Fe...Fe, Fe- $\mu_3$ O, а также углом O-Fe-O.

**Таблица 1.** Сравнительная характеристика структурных данных и параметра обменных взаимодействий  $J$

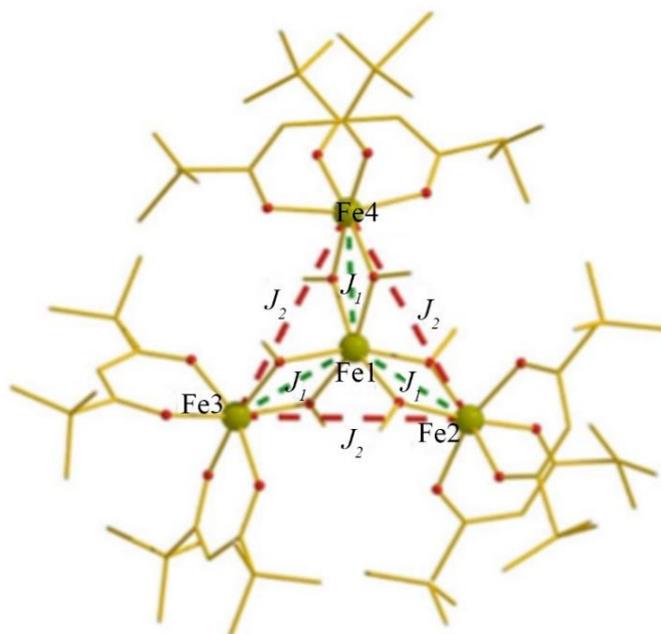
Комплекс	Тип конфиг	Fe...Fe (Å)	Fe- $\mu_3$ O (Å)	O-Fe- O(°)	$J$ (cm <sup>-1</sup> ) 1)	Лит
<b>Бензоаты</b>						
(Et <sub>4</sub> N)[Fe <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CPh) <sub>7</sub> (H <sub>2</sub> B(pz <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )]	изогн	2.829	1.895- 1.967	85.4; 85.6	no	[58]
[Fe <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (bicoH) <sub>2</sub> (bico) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CPh) <sub>4</sub> ]	плоск	2.90	1.94- 1.97	83.3	no	[59]
[Fe <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CPh) <sub>7</sub> (phen) <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> )]	изогн	2.879	1.916- 1.959	82.9; 83.8	-77.6 -2.4	[60]
[Fe <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CPh) <sub>7</sub> (phen) <sub>2</sub> ]	изогн	2.913	1.931; 1.961	83.0	-65.7 -15.6	[60]
<b>Пивалаты</b>						
[Fe <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> <sup>t</sup> Bu) <sub>8</sub> (2-CH <sub>3</sub> -5-EtPy) <sub>2</sub> ]	плоск	2.942	1.931- 1.936	80.9	no	[61]
[Fe <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> <sup>t</sup> Bu) <sub>8</sub> (2-CH <sub>3</sub> -Py) <sub>2</sub> ]	плоск	2.951	1.940- 1.942	81.04	-37.2	[62]
<b>Ацетаты</b>						
[Fe <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CCCH <sub>3</sub> ) <sub>7</sub> (bpy) <sub>2</sub> ]	изогн	2.855	1.926- 1.947	84.5	-45.5 -8.9	[63]
[Fe <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CCCH <sub>3</sub> ) <sub>7</sub> (bpy) <sub>2</sub> ]	кресло	2.895	1.932- 1.994	81.02 84.02	-4.1 -10.9	[64]

Таким образом, как следует из приведенных данных наиболее эффективные антиферромагнитные взаимодействия наблюдаются в случае изогнутых коформаций в отличие от плоских и «кресла».

### 1.1.3 Полиядерные архитектуры с атомами Fe(III) со свойствами SMM

Семейство SMM на основе Fe(III) является вторым по величине после Mn [79]. Это обусловлено электронным строением атома железа: состоянию окисления  $Fe^{+3}$  соответствует конфигурация  $3d^5$  ( $S = 5$ ) и  $Fe^{+2}$  -  $3d^6$  ( $S = 2$ ) с пятью и четырьмя неспаренными высокоспиновыми электронами, соответственно. В Таблице 2 представлены наиболее типичные примеры SMM и их магнитные характеристики на основе полиядерных комплексов Fe.

Одним из наиболее просто устроенных кластеров со свойствами SMM являются тетраядерные комплексы (тип «звезда» / «star») (рис. 1.5) [80].



**Рисунок 1.5** – Молекулярная структура кластера  $[Fe_4(OMe)_6(dpm)_6]$  [80] (пунктиром обозначены каналы спин-спиновой обмена между атомами Fe)

**Таблица 2.** Примеры комплексов Fe(III) со свойствами SMM

Комплекс	<i>S</i>	<i>D</i> (cm <sup>-1</sup> )	<i>U</i> <sub>эфф</sub> (К)	$\tau_0$ (с)	Лит-ра
[Fe <sub>4</sub> (OMe) <sub>6</sub> (dpm) <sub>6</sub> ]	5	-0.2	3.5	1.1×10 <sup>-6</sup>	[80]
[Fe <sub>4</sub> (L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> (dpm) <sub>6</sub> ]	5	-0.445	15.6	3.4×10 <sup>-8</sup>	[81]
[Fe <sub>4</sub> (L <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (dpm) <sub>6</sub> ]	5	-0.432	16.6	1×10 <sup>-8</sup>	[82]
[Fe <sub>4</sub> (L <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (dpm) <sub>6</sub> ]	5	-0.421	15.6	1.9×10 <sup>-8</sup>	[82]
[Fe <sub>4</sub> (OEt) <sub>3</sub> (L <sub>4</sub> )(dpm) <sub>6</sub> ]	5	-0.430	9.6	4.6×10 <sup>-7</sup>	[83]
[Fe <sub>4</sub> (L <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (dpm) <sub>6</sub> ]	5	-0.450	15.9	3.4×10 <sup>-8</sup>	[84]
[Fe <sub>4</sub> (L <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (dpm) <sub>6</sub> ]	5	-0.437	15.1	4.3×10 <sup>-8</sup>	[84]
[Fe <sub>4</sub> (esterC5) <sub>2</sub> (dpm) <sub>6</sub> ]	5	-0.421	11	6.8×10 <sup>-8</sup>	[85]
[Fe <sub>4</sub> (amideC5) <sub>2</sub> (dpm) <sub>6</sub> ]	5	-0.414	11	1.2×10 <sup>-7</sup>	[85]
[Fe <sub>8</sub> (O) <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> (tacn) <sub>6</sub> ]	10	-0.27	22.1	1.9×10 <sup>-7</sup>	[86]
[Fe <sub>9</sub> (N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CMe) <sub>8</sub> {(2-Py) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> } <sub>4</sub> ]	14	-	41	3.4×10 <sup>-12</sup>	[87]
[Fe <sub>9</sub> (O) <sub>4</sub> (OH) <sub>5</sub> (heia) <sub>6</sub> (Hhea) <sub>2</sub> ]	25/2	-0.07	7.6	6×10 <sup>-10</sup>	[88]
[Fe <sub>10</sub> Na <sub>2</sub> (O) <sub>6</sub> (OH) <sub>4</sub> (O <sub>2</sub> CPh) <sub>10</sub> (chp) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (Me <sub>2</sub> CO) <sub>2</sub> ]	11	-	5.3		[89]
[NEt] <sub>4</sub> [Fe <sub>11</sub> (O) <sub>4</sub> (O <sub>2</sub> CPh) <sub>10</sub> (thme) <sub>4</sub> (dmhp) <sub>2</sub> (Cl) <sub>4</sub> ]	11/2	-0.46	-	-	[90]
[Fe <sub>19</sub> (metheidi) <sub>10</sub> (OH) <sub>14</sub> (O) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>12</sub> ]NO <sub>3</sub>	33/2	-0.035	-	-	[91]

dpm – *ди*-пivaloилметан

H<sub>3</sub>L<sub>1</sub> – CH<sub>3</sub>

H<sub>3</sub>L<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub>Br

H<sub>3</sub>L<sub>3</sub> – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

H<sub>3</sub>L<sub>4</sub> – <sup>t</sup>Bu

L<sub>5</sub> – 2,2-бис-(гидроксиметил)-10-ундецен-1-ол

L<sub>6</sub> – 11-(ацетилтио)-2,2-бис-(гидроксиметилундекан-1-ол)

Hhea – NH{CH<sub>2</sub>COOH}CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH

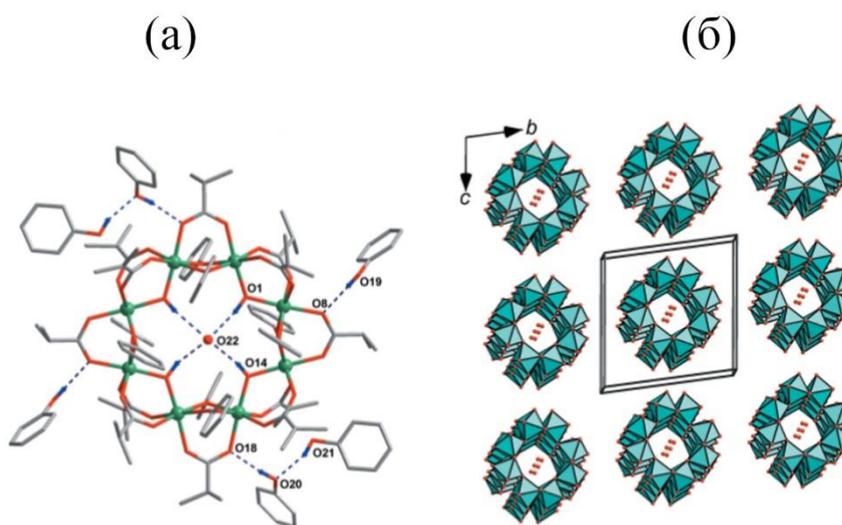
Комплекс  $[\text{Fe}_4(\text{OMe})_6(\text{dpm})_6]$  [80]) был синтезирован методом самосборки в 1999 году Barra с коллегами реакцией  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{dpmH}$  в безводном  $\text{MeOH}$  в присутствии  $\text{CH}_3\text{ONa}$  [80]. Данный комплекс является родоначальником целой группы «звздообразных» кластеров. Его структура состоит из центрального атома  $\text{Fe}(\text{III})$ , который связан с тремя периферийными центрами  $\text{Fe}(\text{III})$  тремя парами мостиковых групп  $\mu\text{-OCH}_3$ . Каждый периферический атом железа дополнительно ограничен двумя хелатными лигандами и двумя мостиковыми моноанионами  $\text{OMe}$ . Три периферических центра  $\text{Fe}(\text{III})$  образуют равнобедренный треугольник, в то время как центральный атом железа расположен в его центре. Изучение магнитных взаимодействий показало два типа магнитных взаимодействий ( $J_1$  и  $J_2$ ) со значениями  $-21.1 \text{ см}^{-1}$  и  $-2.1 \text{ см}^{-1}$ , соответственно. Кроме того, исследование магнитной восприимчивости и релаксации намагничивания выявили энергетический барьер для перемагничивания  $U_{\text{eff}} = 3.5 \text{ К}$ .

#### **1.1.4 Магнитные кластеры с ионами железа необычной формы – «железные колеса»**

Высокий интерес в последнее десятилетие представляют замкнутые циклические системы на основе  $\text{Fe}(\text{III})$  [92-101]. Помимо красивой архитектурной химии, эти системы выступают в качестве белковых моделей [102-104], используются в минералогии [105], являются удобными физическими моделями для изучения одномерного магнетизма [106-108] и коллективных эффектов в небольших магнитных кластерах [109, 110]. На сегодняшний день среди существующих способов получения «ferric wheel» основными являются алкоголиз ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ) и с помощью хелатирующих линкеров [111-113]. В качестве источников лигандов, способствующих циклообразованию выступают производные аминов, диолов, базовые карбоксилатные комплексы  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6\text{X}_3]^{n+}$  [114, 115].

Первым одномолекулярным магнитом на основе  $\text{Fe}^{\text{III}}$  был 1,4,7-триазапирролинан (tacn) на основе  $[\text{Fe}_8]$  комплекса, обладающего анизотропным основным состоянием  $S = 10$  [92]. В целом циклические системы («ferric wheel») различных размеров ( $\text{Fe}_6$ – $\text{Fe}_{64}$ ) получили большое развитие благодаря антиферромагнитным обменам, что оказалось весьма полезным для исследования квантовых размерных эффектов. Например, «железное колесо»  $[\text{Fe}_{10}]$  демонстрирует ступенчатую намагниченность при очень низких температурах, что указывает на вызванные полем пересечения уровней возбужденного состояния [93]. Другие кластеры, которые привлекают наибольшее внимание - это икозидодекаэдр  $[\text{Fe}_{30}]$ , встроенный в молибден полиоксометалат [94], сорокодвухядерный [95] с цианидным мостиком, демонстрирующую ферромагнитный обмен и основное состояние  $S = 45$  и тетраэдрический кластер  $\{\text{Fe}_4\}$  [96], строительными блоками которого являются «звездные» фрагменты  $\{\text{Fe}_4\}$ .

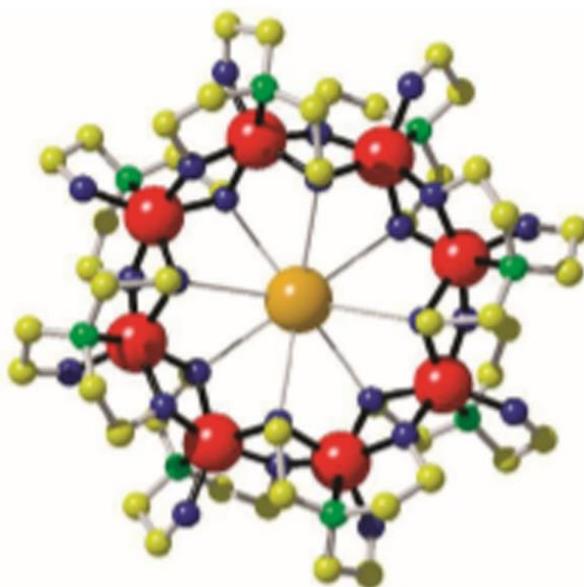
Особый интерес представляют кластеры, которые содержат полости различных размеров, внутри которых способны размещаются ионы или нейтральные молекулы [116].



**Рисунок 1.6** – (а) Молекулярная структура нейтрального кластера  $[\text{Fe}_8(\text{OH})_4(\text{O}_2\text{CCHMe}_2)_{12}(\text{PhO})_8]$ ; (б) упаковка молекулярных колес вдоль плоскости  $bc$

Данное свойство является актуальным при конструировании МОФ, создание материалов с сорбирующими свойствами, а также «молекулярных машин». Простым примером здесь может выступать восьмиядерный плоский кластер  $\{Fe_8\}$  ( $d = 8.5 \text{ \AA}$ ) (восьмиядерное колесо), в центре которого симметрично располагается молекула воды (рис. 1.6)[116-118].

В ряде литературных источников рассматриваются железные циклические кластеры внутри которых инкапсулируются атомы щелочных металлов [119, 120] (Рис. 1.7).



**Рисунок 1.7** - Молекулярная структура  $[CsFe_8\{N(CH_2CH_2O)_3\}_8]Cl$

Исследование подобных систем различными методами (ЭПР, ЯМР, магнитная восприимчивость) позволяет изучать разнообразные магнитные эффекты, обусловленные вхождением внутрь цикла ионов / атомов. Например, октаядерное колесо  $\{CsFe_8\}$  по данным спектроскопии ЭПР представляет собой редкий пример почти идеального кольца с точки зрения магнитной топологии (Рис. 1.7). Что же касается внедрения в полость колеса атомов двухвалентных металлов, то на сегодняшний день это представляет собой проблему, т.к. они, как правило, встраиваются в циклический металлоостов колеса [121, 122].

## **1.2 Роль координационных соединений при создании противомикробных препаратов: основные достижения и проблемы**

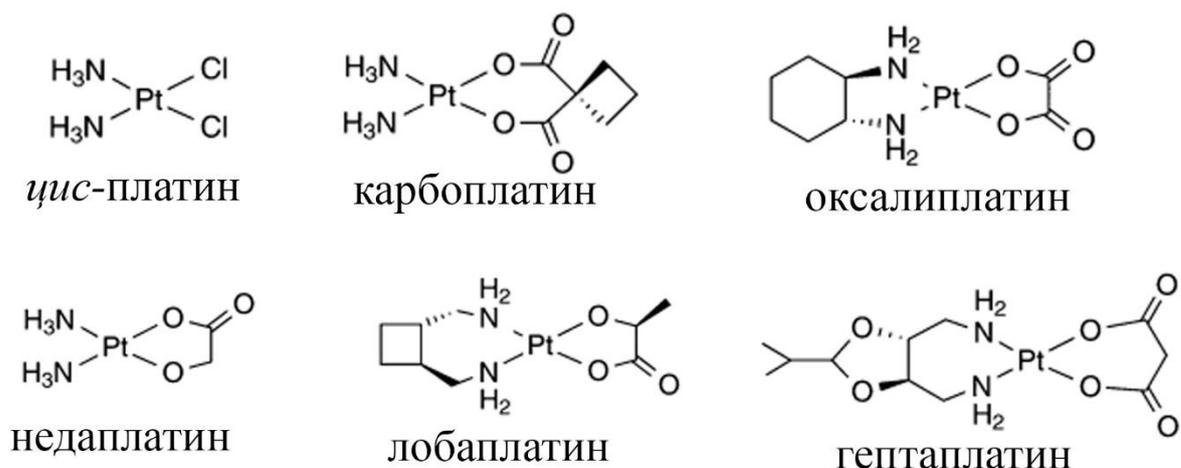
Как известно ионы металлов выполняют множество важных функций в бактериальных патогенах: действуют как необходимые кофакторы для клеточных белков, делая их незаменимыми как для структуры, так и для функции белка, а также играют важную роль в передаче сигналов и регуляции вирулентности. Следовательно, поддержание клеточного гомеостаза ионов металлов имеет решающее значение для жизнеспособности и патогенности, причем сами ионы металлов являются существенными компонентами многих металлоферментов (металлопротеинов) благодаря динамичной red-ox способности подвергаться сдвигу от низковалентных к высоковалентным состояниям, а проще говоря, способности стимулировать легкий перенос электрона [123]. Этим во многом определяется повышенный интерес именно к биоактивным координационным соединениям, где подобные электронные переходы не являются редкими, инициируя изменение как химической активности, так и трансформацию соответствующего субстрата-контрагента. Возможно, этот фактор был принят в качестве основного параметра, который способен сыграть важную роль в решении проблемы резистентности в отношении определенных групп патогенов [124, 125].

### **1.2.1 Биологически активные молекулярные комплексы с ионами металлов**

Заметные успехи координационной химии в создании препаратов для лечения рака и малярии на фоне обострившихся проблем с химиотерапией туберкулеза побудили специалистов разного профиля (химиков, биологов, генетиков, медицинских химиков и др.) обратиться к неорганической медицинской химии. Действительно, в течение последних десятилетий было создано значительное количество металлсодержащих соединений

медицинского назначения (metallo drugs), причем некоторые из них одобрены для клинического применения (например, цисплатин, ауранофин, карбоплатин, нитропруссид, сульфадиазин серебра) [126]. В настоящее время неуклонно растет не только число, но и значение препаратов, уже созданных на основе переходных металлов для лечения рака и других опасных заболеваний, подавляющее большинство которых было обнаружено либо случайно, либо в результате высокопроизводительного скрининга [127-141]. В этом обзоре мы приведем лишь несколько наиболее эффективных соединений на основе которых были созданы известные лекарственные препараты, внедренные в практику.

Так, например, всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) называет рак основной причиной смертности во всем мире [136]. Одним из первых противоопухолевых препаратов является *цис*-платин (*цис*-диамминдихлорплатин(II) (Platinol), квадратный плоский комплекс  $Pt^{2+}$  [128-130] (рис. 1.8)



**Рисунок 1.8** – Семейство платинов

В результате многолетних исследований механизма действия *цис*-платина установлено, что фрагмент  $[Pt(NH_3)_2]^{2+}$  ковалентно связывается с ДНК N7 гуанина (G) или аденина (A) в динуклеотидных последовательностях GG и AG с образованием аддуктов. Такие аддукты *цис*-платин-ДНК приводят к остановке репликации, ингибирование транскрипции и в конечном счете к

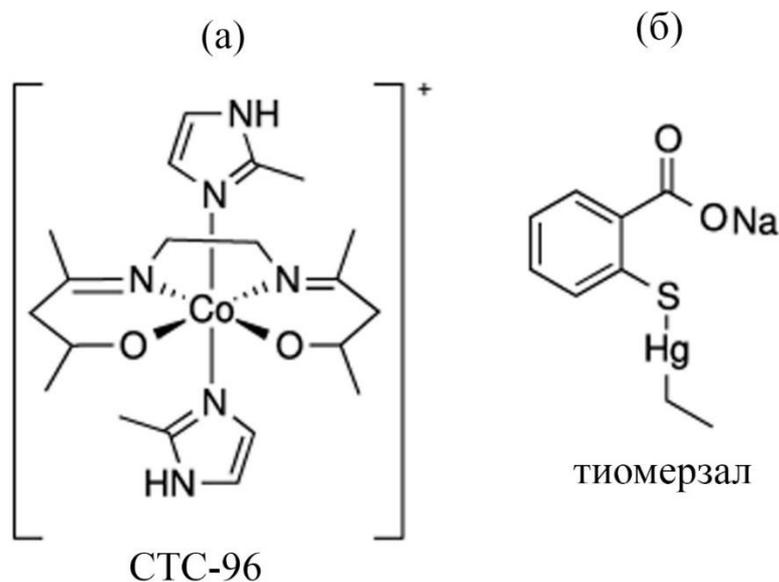
аптозу. В поисках менее токсичного действия чем у *цис*-платина были созданы еще ряд препаратов карбоплатин (*цис*-диамидинциклобутан-1,1-дикарбоксилато-платина(II)), оксалиплатин (N, N'-1,2-диаминосиклогексан-(O-O')-этандиоато)платины(II)), надаплатин и другие которые на сегодняшний день еще только проходят клинические испытания [131-136].

Успешно лечатся препаратами золота аутоиммунные расстройства, связанные с воспалительными заболеваниями суставов. До 2% населения мира страдают от хронического системного воспалительного ревматоидного артрита. (РА) [137, 138]. В 1930-х годах Форестье осознал потенциал золота в лечении ревматоидного артрита. С этого времени начинается «Золотое десятилетие» в течение которого было описано около 120 соединений золота (цианид и тиосульфаты золота (I), используемые для лечения туберкулеза легких; большинство остальных комплексов - ауротиомалат (миохризин, миокризин, тауредон), ауротиоглюкоза (ауреотан, солганал, солганол, ауромиоза), натрий ауротиопропанолсульфонат (аллохризин) и натрий ауротиосульфат (санохризин) используются до сих пор как противоревматические, замедляющие процесс ревматоидного артрита, путем ингибирования эндопептидаз) [139].

Огромное число людей во всем мире страдают диабетом (по оценкам ВОЗ около 347 млн человек). В 1899 году Лионет Б. открыл положительное действие ванадата натрия у больных сахарным диабетом (позже это было объяснено ингибирующим действием ванадатов в отношении фосфатаз) [140]. Координационные соединения ванадия(IV, V) с различными органическими лигандами, такими как наливан, мальтол, сален и др. используются диабетологами и в настоящее время [141-145]. Не так давно были получены данные о положительных эффектах ванадиевых комплексов для профилактики, остановки и репарации вторичного повреждения тканей (после ДТП, сердечного приступа и т.д.) [146-149].

В настоящее время завершаются успешные клинические испытания двух препаратов на основе кобальта против Herpes simplex labialis, вызывающие

офтальмологический герпетический кератит / аденовирусный конъюнктивит–  
СТС-96 (доксовир) и тиомерзал (рис. 1.9).



**Рисунок 1.9** – Молекулярное строение активных компонентов противовирусных препаратов СТС-96 (а) и тиомерзал (б).

На клеточном уровне установлено, что комплексы кобальта(II) ковалентно связываются с остатками гистидина доменов и тем самым предотвращают связывание белка с его узнаваемым олигонуклеотидом [150, 151].

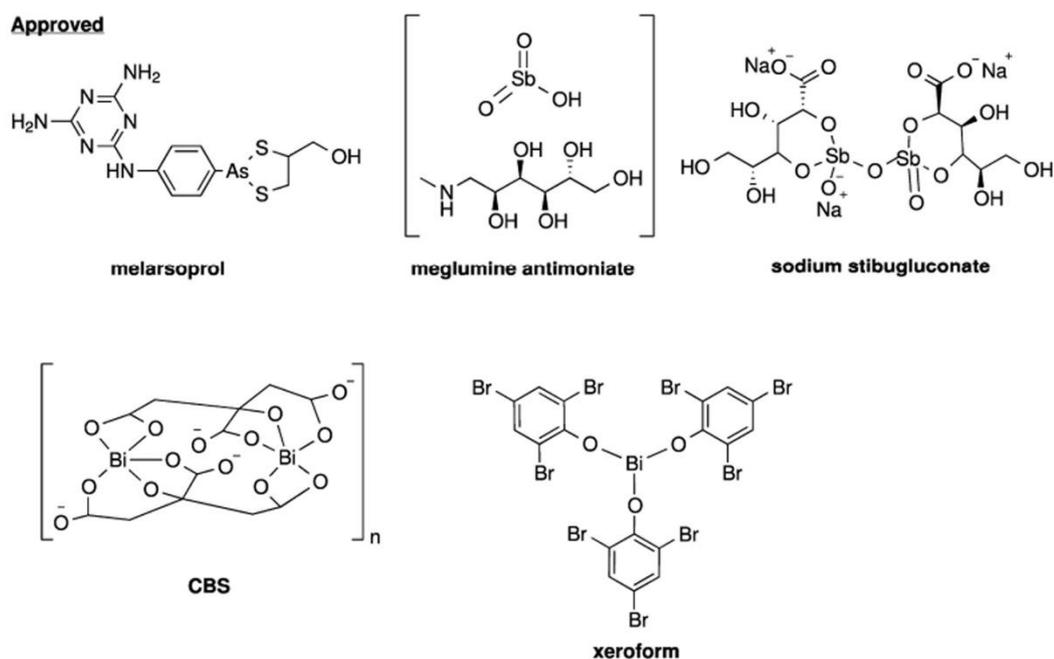
Продолжающееся распространение антимикробной резистентности (MDR-XDR) и латентного туберкулеза выдвинуло на передний план проблему создания новой химиотерапии туберкулеза. Возросший интерес к использованию металлосодержащих соединений в неорганической медицинской химии обусловлен как созданием лекарственных препаратов, которые способны влиять на скорость развития резистентности, так и появлением новых терапевтических стратегий, основанных на использовании специфических свойств металлов. Совершенно очевидно, что для преодоления кризиса в химиотерапии туберкулеза, вызванного распространением мультирезистентных штаммов микобактерий, а также дормантной популяции, требуется новая стратегия, которая позволит создавать лекарства с новым механизмом действия, а именно, которые участвуют в редокс-регуляции клеточных процессов. С этой точки зрения, координационные соединения

представляют интерес в качестве потенциальных противотуберкулезных препаратов с комплексным механизмом действия, который включает процессы, влияющие на редокс-гомеостаз микобактерии [152-155]. Важнейшими компонентами редокс-гомеостаза микобактерий являются эссенциальные переходные металлы, для которых характерны переменные степени окисления (за исключением цинка), а также высокая способность к комплексообразованию в качестве кофакторов многочисленных библигандов (ферментов и других белков). Разнообразие мишеней, которые участвуют в процессах редокс-регуляции бактерий (регуляция энергетического метаболизма и мембранного потенциала, редокс активация предшественников лекарственных агентов через дыхательную цепь) открывает широкие перспективы создания редокс-активных противотуберкулезных препаратов с новым механизмом действия, способных в течение длительного времени противостоять развитию резистентности. В частности, *M. tuberculosis* использует катионы металлов в качестве малых белков сидерофоров - транспортных систем внутри инфицированных макрофагов, от которых зависит выживаемость и репликация бациллы внутри фагосомы.

Новый тип редокс активных препаратов медицинского назначения появился в ряду ферроценов [156, 157]. Так, гибриды ферроцена с антималярийным препаратом хлорохином (феррохин, FQ) и противоопухолевым препаратом тамоксифеном (ферроцифены) оказались активными против резистентных штаммов *Plasmodium falciparum* (Dd2) и раковых клеток, соответственно, и в настоящее время проходят клинические испытания. Комбинация изониазида (препарата первого ряда лечения туберкулеза) с пентацианоферратом железа(II) IQG607, показал активность как против чувствительных, так и против изониазид-резистентных штаммов *M. Tuberculosis*. IQG607 – первый известный удачный пример того, как комплексообразование «придает» исходному препарату активность против резистентных штаммов *M. Tuberculosis* не только *in vitro*, но и *in vivo*, возможно, путем изменения механизма действия. Комплексы подобного типа

показали новые возможности для создания противотуберкулезных препаратов, эффективных против резистентных штаммов патогена. В частности, было обнаружено, что антимикробная активность изоникотиноилгидразона в качестве лиганда из ряда оснований Шиффа усиливается при координации с определенными ионами металлов [157]. За последние десять лет появились многочисленные публикации, свидетельствующие о том, что биологически активные комплексы переходных металлов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  обладают более высокой активностью, чем исходные лиганды. Поэтому синтез координационных соединений с биологически активными свойствами возможно откроет перспективу получения на их основе лекарственных препаратов с различными видами биологической активности. Недавно была изучена противотуберкулезная активность рутениевых комплексов изониазида, и, в частности, комплекс  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{INH})](\text{BF}_4)_2$  показал высокую активность как против чувствительных, так и против резистентных штаммов *M. Tuberculosis*. В настоящее время комплексы рутений (II) с фосфиновыми, диаминовыми и пиколинатными лигандами проходят стадию оптимизации структуры в качестве потенциальных противотуберкулезных препаратов [158-163].

Металлокомплексы на основе мышьяка, висмута и сурьмы зарекомендовали себя как эффективные противомикробные и противопаразитарные средства (рис. 1.10). Одним из первых препаратов на основе мышьяка был созданный в 1907 г атоксил используемый для лечения трипаносомоза (сонной болезни) [164]. Препараты на основе сурьмы (стибосан, неостибосан, уреастибамин) назначают против кожных и слизисто-кожных заболеваний, например, лейшманиоза [165].



**Рисунок 1.10** – Противомикробные и противопаразитарные препараты на основе As, Sb, Bi

Наружное применение трибромфената висмута(III), ксероформ, из-за его антимикробных свойств, было впервые описано в конце 19 века и часто использовался как заменитель йодоформа в лечении ран. В настоящее время окклюзионная вазелиновая марля легко пропитывается с 3% трибромфената висмута продается под маркой Ксероформ. Соединения висмут-тиол достаточно подробно изучены за их антимикробные свойства и в настоящее время продаются в качестве препаратов для лечение хронических ран, таких как диабетическая язва стопы [163-167].

Однако все эти работы находятся на ранних стадиях доклинических исследований. Остается открытым вопрос, какие металлы способны оказывать бактерицидное и/или бактериостатическое воздействие на клетку микобактерии, не причиняя вреда клеткам хозяина.

## 1.2.2 Полядерные координационные архитектуры как новая перспектива для лекарственных агентов

Использование полядерных координационных архитектур в качестве компонентов лекарственных препаратов весьма необычно и пока практически не распространено. Действительно, с одной стороны увеличивая количество ионов металлов мы, так или иначе, повышаем токсичность лекарства, а с другой, можем увеличить его эффективность. Какой фактор здесь более важный можно судить только касаясь конкретных комплексов и болезней против которых они используются. Вероятно, ответ на этот вопрос может дать время. Однако, например, в области биомедицины Metal Organic Frameworks (MOF) появились как материалы с несколькими многообещающими возможностями. MOF представляют собой соединения на основе катионов (переходных металлов, лантаноидов, щелочей и т. д.), связанных через органические лиганды (карбоксилаты, фосфонаты, азолаты и т. д.), которые формируют различные архитектуры с каналами и/или полостями различного размера и формы [168-171]. Такие образования можно наблюдать в твердой фазе (например, в монокристаллах), а иногда и в растворах.

Несмотря на большое количество MOF с биологически активными фрагментами, существующих на сегодняшний день, до испытаний *in vivo* доходит ограниченное количество соединений. Связано это, в первую очередь, с токсичностью комплексов при использовании в живых системах [172-176]. С точки зрения безопасности, токсичность некоторых элементов (Fe, Pt, Gd, Au, Co, Ni) не мешает их использовать в медицинских целях для лечения некоторых заболеваний (например, анемии – Fe, Co), так и для диагностики патологических состояний (развития опухолевых процессов) [177-182]. Однако токсичность также зависит от других факторов, таких как путь введения, время экспозиции и накопление / выведение из организма. В этой линии некоторые соединения, считающиеся токсичными, могут быть полезны

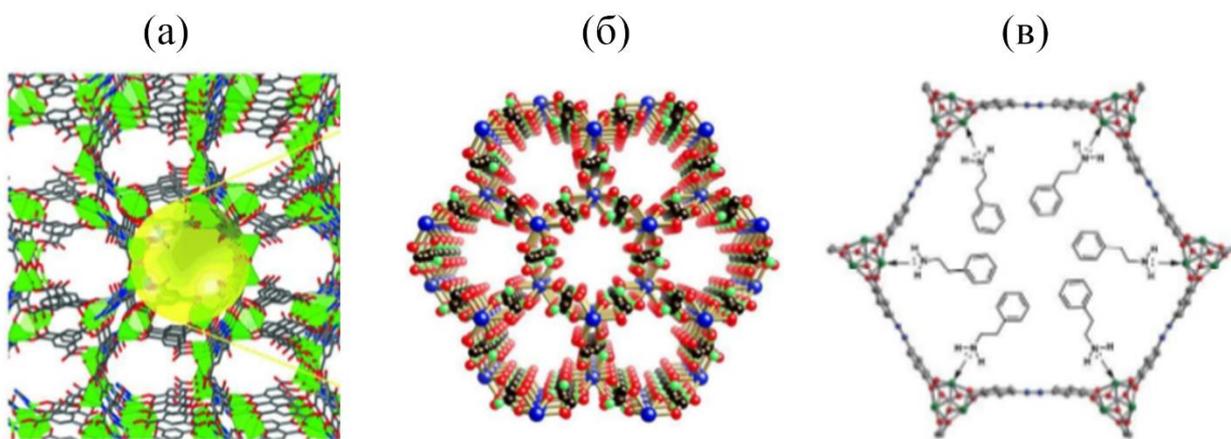
для человека (даже в небольшом диапазоне концентраций); в то время как некоторые нетоксичные металлы, как важные элементы, могут стать опасными в больших дозах. Кроме того, видообразование и химическая природа будут определять характеристики элемента. Например, Se является важным элементом, тогда как  $H_2Se$  является чрезвычайно токсичным соединением. Для оценки токсичности обычно учитывают срединную летальную дозу (LD50), (табл. 3), количество соединения, которое убивает половину членов данной популяции после определенной продолжительности теста. В таблице 3 представлены металлы, используемые для синтеза MOF (Металлы упорядочены путем увеличения значения LD50).

**Таблица 3.** Примеры металлов и неорганических соединений, используемых в медицине. Пероральная летальная доза 50 для крыс (LD50).

Комплексообразователь	Концентрация для человека (г)	Концентрация для крыс ( $mg \cdot kg^{-1}$ )	Активное соединение/препарат
Pt	$\leq 40$ нг мл <sup>-1</sup> (сывор. крови)	25-210 [(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ]	Цисплатин (противораковое ср-во)
Cu	0.072	30 CuSO <sub>4</sub>	Глюконат меди (доп. в-во)
Zn	2.3	100-600 Zn(OAc) <sub>2</sub>	Ундеканоат цинка (противогриб.)
Tc	-	130	<sup>99</sup> Tc-пирофосфат (рентген костей)
Ba	0.022	220 BaCl <sub>2</sub>	BaSO <sub>4</sub> Контрастное в-во для рентгена
Fe	4-5	450 FeCl <sub>3</sub>	Сукцинат / фуморат / глюконат железа (лечение анемии)
Gd	$7.2 \cdot 10^{-12}$ нг мл <sup>-1</sup> (сывор. крови)	550 GdCl <sub>3</sub>	Контрастный агент
Li	0.007	590 Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (лечение биполярных расстройств)
Co	0.003	691 Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	B <sub>12</sub> Витамин-кобаламин

Продолжение Таблицы 3			
Mn	0.012	1484 MnCl <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	Аскорбат марганца (лечение остеоартритов)
Ca	1000	1940 CaCl <sub>2</sub>	Кальция цитрат (Витамин D)
Bi	0.0005	≥2000 Bi	Цитрат висмута (антацид. ср-во)
K	140	3020 KCl	Калия цитрат (лечение мочекаменной болезни)
In	0.0004	3300 In(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Оксихинолин In-111 (радиофармпрепарат)
Mg	1.9	5000 MgSO <sub>4</sub>	MgO (антацид. ср-во)
Sb	0.002	≥34.6 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Глюконат сурьмы(V) противолейшманиозное ср-во
Au	42-420 нг мл <sup>-1</sup> (сывор. крови)	-	[Au(I)(PEt <sub>3</sub> )(ацетилтио- глюкоза)]

Однако далеко не все MOF могут представлять ценность в качестве компонентов лекарственных препаратов. Возможные пригодные для использования в медицине MOF скорее всего будут формироваться с участием органических лигандов, которые сами как минимум нетоксичны или уже применяются в медицинской химии, а именно аминокислоты, пептиды, N-донорные основания, карбогидраты (сахариды), порфирины или некоторые карбоновые кислоты. Примеры таких био-MOF с различными металлами приведены на рисунке 1.11. Особая роль при создании био-MOF отводится эссенциальным (эндогенным) металлам (Mg, Fe, Zn, Ca, K и т.д.), присутствующие в организме человека и априори могут быть введены в организм без причинения токсичного эффекта.



**Рисунок 1.11** – Примеры био-MOF: (а)  $[Zn_3(ad)(btc)_2(H_2O)]CH_3CN \cdot DMF \cdot H_2O$  ( $btc = C_6H_3(COOH)_3$ ); (б)  $[La_2muc_3(H_2O)_8]$  ( $muc = [OOC(CHOH)_4COO]^{2-}$ ); (в)  $[Mg_2(olz)]$  ( $olz =$  оксалазин)

Например, магний, второй по распространенности внутриклеточный катион, играет важную роль в клеточной функции, участвуя в более чем 300 ферментативных реакциях в организме (метаболизм углеводов, липидов, белков и нуклеиновых кислот), и особенно в все реакции, включающие образование и использование аденозинтрифосфата (АТФ) [183]. Железо, присутствующее в геме, кластерах железа, тесно связанных с белками, играет ключевую роль в транспорте кислорода, энергетическом обмене, электронном транспорте и модуляции  $H_2O_2$ . Цинк играет важную биологическую роль, выступая в качестве антиоксиданта, участвует во многих ферментативных процессах (например, инсулиновые эффекты), происходящие в организме человека [184-186]. Данный вид комплексов сочетает в себе несколько специфических особенностей, которые делают их хорошими кандидатами для создания лекарственных агентов:

- \* большую удельную площадь поверхности и объем пор, связанные с высокой сорбционной способностью различных гостевых молекул;
- \* легко функционализируемые полости (где могут происходить специфические взаимодействия);
- \* адекватный профиль стабильности в биорелевантных условиях, оставаясь достаточно стабильным для выполнения своих функций и, будучи

удаленным позже из организма, предотвращая связанные с ним потенциальные токсические эффекты из-за эндогенного накопления;

\* они могут быть синтезированы в виде нанокристаллитов, которые сильно влияют на их судьбу *in vivo*, а, следовательно, на их токсичность и / или активность.

Таким образом, анализ литературных данных показывает устойчивый интерес к разработке методов синтеза с перспективными металлофрагментами и изучению разнообразных свойств гетерометаллических комплексов. 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. 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

## Глава 2. Экспериментальная часть

### 2.1 Выбор объектов исследования и методы создания функциональных блоков

Для сборки функциональных металлофрагментов полиядерных комплексов в работе использовалось несколько подходов:

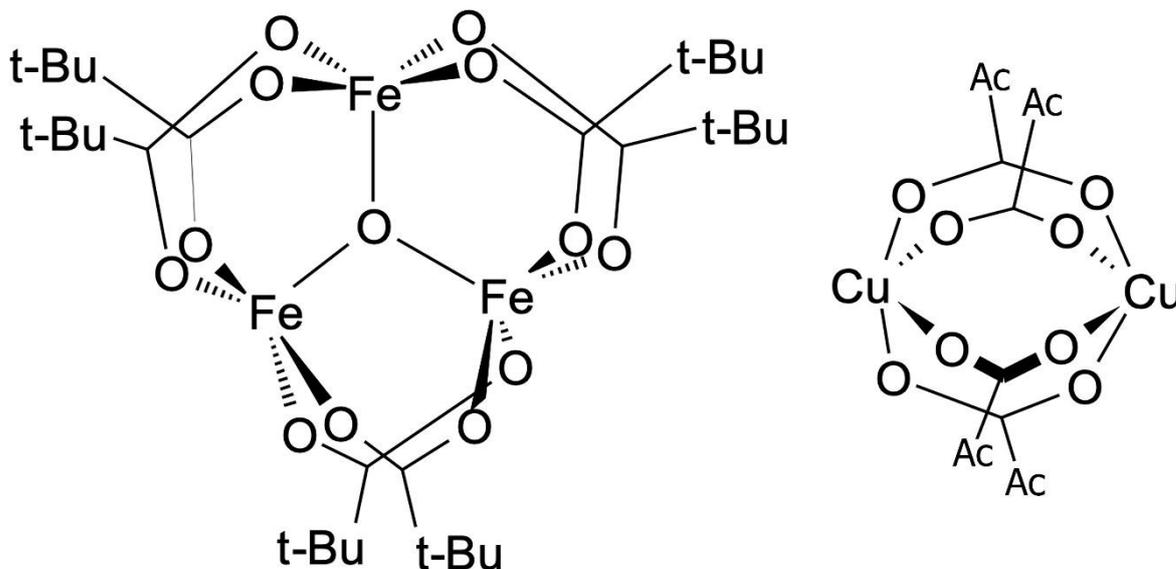
- самосборка в растворе на основе ионнообменной реакции между катионами, анионами органических кислот и ко-лигандов;
- темплатный синтез, результатом которого являются определенные структурные блоки, способные к дальнейшей трансформации;
- твердофазный термолиз, задачей которого является удаление координированных молекул  $\text{NRiv}$  в базовых фрагментах и, как следствие, образование вакантных мест за счет создания координационного дефицита у комплексообразователя.

Кроме того, комбинация перечисленных подходов (гибридный метод синтеза) позволила получать совершенно новые типы металлофрагментов. Так на начальной стадии в воде растворяются простые реагенты: соли разных металлов, щелочь и пивалиновая кислота, что, как правило, при перемешивании приводит к образованию «органического маслянистого слоя», который отделяется от раствора. Промывание этого маслянистого продукта органическими растворителями (например, эфиром и ацетонитрилом) для удаления избытка пивалиновой кислоты приводит к образованию твердых порошков, возможно состоящих из смесей пивалатных комплексов или соединений полимерного состава, прямая перекристаллизация которых из донорных органических растворителей приводит к выделению небольших полиядерных структур с двумя или тремя металлоцентрами. Однако, если полученные порошки подвергнуть мягкому термолизу (100 – 180 °C) с целью удаления координированных концевых молекул  $\text{NRiv}$ , присутствующих в молекулах (а в общем случае любой другой немостиковой органической

компоненты), то в результате создания координационного дефицита на металлоцентрах можно ожидать увеличения металлоостова и возможных разных перегруппировок в нем.

В качестве исходных выступали как соли металлов, так и металлофрагменты различного типа (рис. 2.1):

- мооядерные (Lpiv);
- полиядерные –  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_3]$ ,  $[\text{Cd}(\text{Piv})_2]_n$ ,  $[\text{Co}(\text{Piv})_2]_n$ ,  $[\text{Cu}(\text{Ac})_2]_n$ .



**Рисунок 2.1** – Исходные комплексы, используемые в работе

## 2.2 Исходные вещества

Синтез комплексов проводили на воздухе с использованием коммерческих реагентов и растворителей без дополнительной очистки: пивалиновая кислота (HPiv) (Merck), HFur (98%, Acros), KOH («ч.д.а.»), LiOH («ч.д.а.»), MgO («ч.д.а.»),  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$  («ч.д.а.»),  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$  («ч.д.а.»),  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  («ч.д.а.»),  $\text{NaEDtc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Sigma–Aldrich),  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Химмед, «ч»),  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Химмед, «ч»),  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Химмед, «ч»),  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Химмед, «ч»,  $\geq 99\%$ )  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Химмед, «ч»),  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Химмед, «ч»),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Химмед, «ч»),  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Химмед, «ч»),  $\text{ZnCl}_2$  (Химмед, «ч»),  $\text{VO}_2\text{SO}_4$  (Химмед, «ч.д.а.»),  $[\text{HAuCl}_4]$ , 1,10-phenanthroline (Alfa Aesar), 2,2-bypiridine («Alfa Aesar»), 4,4-bypiridine (Alfa Aesar), пиридин («ч.д.а.»), 4-фенилпиридин (Acros), 3-аминопиридин (Acros),

1,3-диаминопропан («Sigma- Aldrich», 99 %), 1,4-диаминобутан (Acros), 1,1'-бинафтил-2,2'-диамин (96%, Aldrich), диэтиловый эфир («ч.д.а.»), ацетон («ч.д.а.»), ацетонитрил (Химмед, «ОСЧ»), толуол («осч», Химмед),

### 2.3 Методики синтеза новых соединений

**[Fe<sub>2</sub>Zn<sub>4</sub>(O)<sub>2</sub>(Piv)<sub>10</sub>] (1 [C<sub>2</sub>/c]).** Навески НPiv (30 г, 0.29 моль) и КОН (6 г, 0.11 моль) растворили в 40 мл воды при 60 °С. К полученному однородному раствору добавили растворы солей Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (10 г, 0.025 моль) и Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (5 г, 0.017 моль). Перемешивали до образования маслянистого слоя (15 мин). Этот слой отделяли декантацией от раствора и экстрагировали диэтиловым эфиром. Полученный экстракт после испарения растворителя давал твердую массу, которую промывали MeCN (для удаления остатков пивалиновой кислоты), а полученный аморфный порошок красно-коричневого цвета (**Реагент**) растворяли в ацетоне и раствор выдерживали сутки при 20 °С. Выпавшие кристаллы отделялись от маточного раствора декантацией, промывались холодным MeCN (0 °С) и сушили в токе аргона. Выход **1** 35 % (0.35 г). Найдено (%) С, 42.39; Н, 6.39. Вычислено для C<sub>50</sub>H<sub>90</sub>Fe<sub>2</sub>Zn<sub>4</sub>O<sub>22</sub> (%) С, 42.20; Н, 6.87; ICP (мг/мл) Fe<sub>0.24</sub>Zn<sub>0.46</sub>; ИК (ν/cm<sup>-1</sup>): 2962 ср, 2930 сл, 2874 сл, 1524 ср, 1482 ос, 1422 ос, 1378 ср, 1360 ср, 1227 ос, 1031 сл, 937 сл, 898 сл, 845 ср, 787 ср, 603 уср, 512 уср, 435 ср.

**[Fe<sub>2</sub>Zn<sub>4</sub>(O)<sub>2</sub>(Piv)<sub>10</sub>] (2 [P<sub>2</sub>/c]).** Синтез Реагента проводили аналогично в методике получения **1**. Далее полученный Реагент был подвергнут твердофазному термолизу при 130 °С в течение 120 мин. Термолизированный аморфный продукт был растворен в ацетоне. Через сутки выпали желтые кристаллы **2**. Выпавшие кристаллы отделялись от маточного раствора декантацией, промывались холодным MeCN (0 °С) и сушили в токе аргона. Выход 15 % (0.15 г). Найдено (%) С, 42.43; Н, 6.52. Вычислено для C<sub>50</sub>H<sub>90</sub>Fe<sub>2</sub>Zn<sub>4</sub>O<sub>22</sub> (%) С, 42.20; Н, 6.87; ИК (ν/cm<sup>-1</sup>): 2962 ср, 2930 сл, 2874 сл, 1524 ср, 1482 ос, 1422 ос, 1378 ср, 1360 ср, 1227 ос, 1031 сл, 937 сл, 898 сл, 845 ср, 787 ср, 603 уср, 512 уср, 435 ср.

**[Fe<sub>4</sub>Zn<sub>3</sub>(O)<sub>3</sub>(Piv)<sub>12</sub>(H<sub>2</sub>O)]·1.5Et<sub>2</sub>O (3).** Термолизированный Реагент (0.1 г) был растворен в диэтиловом эфире (30 мл) и выдержан в холодильнике в течение 2 суток при +5 °С. Выпавшие коричневые кристаллы гептаядерного комплекса **3** были промыты холодным ацетонитрилом (5 °С) и высушен в токе аргона. Выход 35 % (0.35 г). Найдено (%) С, 43.77; Н, 6.53. Вычислено для C<sub>66</sub>H<sub>125</sub>Fe<sub>4</sub>Zn<sub>3</sub>O<sub>29.5</sub> (%) С, 43.75; Н, 6.85; ICP (мг/мл) Fe<sub>0.59</sub>Zn<sub>0.37</sub>; ИК (ν/cm<sup>-1</sup>): 2963 ср, 2929 сл, 2870 сл, 1556 уос, 1482 ос, 1419 ос, 1378 ср, 1359 ср, 1224 ос, 1031 сл, 937 сл, 898 сл, 787 ср, 586 уср, 503 уср, 435 ср.

**[Fe<sub>3</sub>Zn<sub>2</sub>(O)<sub>2</sub>(Piv)<sub>9</sub>(1,10-phen)] (4).** Термолизированный Реагент (0.1 г) был растворен в MeCN (40 мл). К суспензии был добавлен 1,10-phen (0.13 г) и выдерживали при постоянном перемешивании в течение 60 мин (70 °С). Полученный раствор был отфильтрован и оставлен при комнатной температуре медленно испаряться. Через 48 часов выпавшие коричневые кристаллы пентаядерного комплекса были отделены декантацией от маточного раствора, промыты гексаном и высушены на воздухе. Выход 62 % (0.62 г). Найдено (%) С, 49.19; Н, 6.09, N, 2.28. Вычислено для C<sub>57</sub>H<sub>89</sub>Fe<sub>3</sub>Zn<sub>2</sub>O<sub>20</sub>N<sub>2</sub> (%) С, 48.63; Н, 6.26; N, 1.96. ИК (ν/cm<sup>-1</sup>): 2960 ср, 2929 сл, 2869 сл, 1575 ус, 1562 ус, 1518 сл, 1481 ос, 1417 ос, 1373 уср, 1359 уср, 1308 сл, 1225 ос, 1142 усл, 1107 сл, 983 ср, 934 сл, 885 сл, 870 сл, 785 сл, 750 сл, 727 сл, 697 усл, 646 сл, 603 уср, 498 уср, 425 сл.

**[Fe<sup>III</sup><sub>2</sub>Mn<sup>II</sup><sub>4</sub>(O)<sub>2</sub>(Piv)<sub>10</sub>(HPiv)<sub>4</sub>] (5).** Навеску коричневого порошка [Fe<sub>2</sub>Mn(O)(Piv)<sub>6</sub>(HPiv)<sub>3</sub>] (0.331 г) выдерживали в сосуде Шленка при 90°С в атмосфере аргона в течение 120 минут, встряхивая содержимое с интервалами в 30 мин. Часть полученного в итоге термолиза порошка рыжеватого-коричневого цвета (100 мг) перекристаллизовывали из ацетона (25 мл) при комнатной температуре. Образовавшиеся красно-коричневые кристаллы промывали холодным ацетонитрилом (~7 °С) и сушили на воздухе. Выход 0.046 г (46%). По данным ICP (мг/мл): Fe : Mn = 1 : 2. Найдено, %: С 47.23, Н 7.13. Вычислено для Fe<sub>2</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>13</sub>C<sub>30</sub>H<sub>54</sub> %: С 47.15, Н 7.35. ИК (ν/cm<sup>-1</sup>): 2962.02 (ср), 2929.56 (сл), 2869.80 (сл), 1697.51 (ср), 1585.66 (ос), 1567.73

(ос), 1481.24 (ос), 1459.16 (сп), 1411.67 (ос), 1378.78 (с), 1357.89 (ос), 1318.32 (сп), 1225.56 (ос), 1240.01 (с), 1030.88 (сл), 937.68 (сл), 895.80 (сп), 872.16 (сп), 787.47 (сп), 762.02 (сл), 602.11 (ос), 590.07 (ос), 555.45 (с), 533.63 (с), 434.80 (ос), 419.11 (ос).

**[Fe<sup>III</sup><sub>4</sub>Mn<sup>III</sup><sub>2</sub>(O)<sub>2</sub>(Piv)<sub>12</sub>(O<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)(HPiv)<sub>2</sub>]·Et<sub>2</sub>O (6).** Навеску коричневого порошка [Fe<sub>2</sub>Mn(O)(Piv)<sub>6</sub>(HPiv)<sub>3</sub>] (1.19 г) выдерживали в фарфоровом стакане при 90°C *на воздухе* в течение 120 минут, встряхивая содержимое с интервалами в 30 мин. Часть термолизованного порошка коричневого цвета (100 мг) растворили в диэтиловом эфире (30 мл) с образованием коричневого раствора, который выдерживали 48 ч при ~7°C. Образовавшиеся коричневые кристаллы промывали холодным ацетонитрилом (~7°C) и высушили на воздухе. Выход 0.025 г (25%). По данным ICP (мг/мл): Fe : Mn = 2 : 1. ИК (ν/cm<sup>-1</sup>): 2962.65 (сп), 2929.62 (сл), 1698.52 (с), 1592.62 (сп), 1544.17 (с), 1482.47 (ос), 1457.38 (сп), 1419.34 (ос), 1378.20 (с), 1357.06 (ос), 1227.50 (ос), 1149.2 (сп), 1032.37 (сп), 961.30 (сп), 898.83 (с), 786.90 (с), 651.02 (сп), 587.13 (ос), 516.36 (ос), 435.67 (ос), 420.08 (ос).

**[Fe<sup>III</sup><sub>2</sub>Co<sup>II</sup>(O)(Piv)<sub>6</sub>(Et<sub>2</sub>O)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (7).** HPiv (30 г, 0.29 моль) и КОН (6 г, 0.11 моль) растворили в 40 мл воды (60 °C). Кристаллогидраты Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (10 г, 0.025 моль) и Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (5 г, 0.017 моль) растворили в 30 мл воды. Перемешивали до образования маслянистого слоя (15 мин). Этот слой отделяли декантацией от раствора и экстрагировали диэтиловым эфиром. Полученный экстракт после испарения растворителя давал твердую массу, которую промывали MeCN (для удаления остатков пивалиновой кислоты), а полученный аморфный порошок красно-коричневого цвета (Реагент) растворяли в ацетоне и раствор выдерживали сутки при 20 °C. Выход 8.32 г / 83 % в пересчете на Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Аморфный порошок (4.56 г) нагревали в атмосфере Ar в течение 90 минут при 140 °C (равномерно перемешивая каждые 30 мин). Полученный термолизованный Реагент (0.110 г) был растворен в диэтиловом эфире (25 мл, 5 °C). Образовавшиеся коричневые кристаллы промывали холодным ацетонитрилом (~3°C) и высушили на

воздухе. Выход 0.95 г (86%). По данным ИСР (мг/мл): Fe : Co = 3.9 : 2.1. Найдено, %: С 45.23, Н 7.55. Вычислено для, Fe<sub>2</sub>CoC<sub>34</sub>H<sub>68</sub>O<sub>16</sub> %: С 45.20, Н 7.59. ИК ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 2959 m, 2931 w, 2872 w, 1696 w, 1586 br.s, 1567 vs, 1545 vs, 1483 vs, 1640 w, 1418 vs, 1357 vs, 1222 vs, 1031 w, 938 w, 894 vs, 787 m, 727 m, 603 vs, 435 vs, 427 vs, 419 vs.

**[Fe<sup>III</sup><sub>8</sub>Co<sup>III</sup><sub>4</sub>(O)<sub>2</sub>(Piv)<sub>12</sub>(O<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)(HPiv)<sub>2</sub>] (8).** Аморфный порошок (5.45 г) нагревали в воздушной атмосфере в течение 90 минут при 140 °С (равномерно перемешивая каждые 30 мин). Полученный термолизированный Реагент (0.100 г) был растворен в ацетоне (25 мл, 20 °С). Образовавшиеся коричневые кристаллы промывали холодным ацетонитрилом (~3°С) и высушили на воздухе. Выход 0.64 г (60%). По данным ИСР (мг/мл): Fe : Co = 27 : 13. Найдено, %: С 39.13, Н 6.33. Вычислено для, Fe<sub>8</sub>Co<sub>4</sub>C<sub>71</sub>H<sub>130</sub>O<sub>30</sub>, %: С 39.15, Н 6.01.

**[Fe<sup>III</sup><sub>2</sub>Co<sup>II</sup>(O)(Piv)<sub>6</sub>(Pym)<sub>3</sub>] (9).** Реагент (100 мг, 0.13 ммоль) и пиримидин (50.6 mg, 0.39 mmol) были растворены в горячем MeCN (25 мл; 65 °С). Через 48 часов выпавшие коричневые кристаллы были выделены из маточного раствора и промыты холодным ацетонитрилом (5 °С) и высушены на воздухе. Выход 0.84 г (84%). По данным ИСР (мг/мл): Fe : Co = 6.9 : 1.6. Найдено, %: С 48.80, Н 6.27, N 7.74. Вычислено для, Fe<sub>2</sub>CoO<sub>13</sub>C<sub>67</sub>H<sub>66</sub>N<sub>6</sub>, %: С 49.06, Н 6.47, N 8.00. ИК ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 2959 m, 2928 w, 2870 w, 1616 s, 1596 vs, 1585 vs, 1565 vs, 1523 w, 1480 vs, 1469 m, 1372 vs, 1356 vs, 1224 vs, 1168 m, 1088 w, 1079 w, 1031 w, 1012 w, 937 w, 894 m, 827 w, 815 w, 787 m, 712 vs, 687 m, 638 vs, 539 w, 423 vs, 403 m.

**[Fe<sup>III</sup><sub>2</sub>Co<sup>II</sup>(O)(Piv)<sub>6</sub>(phen)]<sub>2</sub>·PhMe (10).** Реагент (100 мг, 0.13 ммоль) и phen (33.6 мг, 0.39 mmol) были растворены в горячем MeCN (25 мл; 65 °С). Через 48 часов выпавшие темно-коричневые кристаллы были выделены из маточного раствора и промыты холодным ацетонитрилом (5 °С) и высушены на воздухе. Выход 0.75 г (65%). По данным ИСР (мг/мл): Fe : Co = 16.2 : 8.2. Найдено, %: С 52.48, Н 6.55, N 2.63. Вычислено для, Fe<sub>4</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>28</sub>C<sub>91</sub>H<sub>136</sub>N<sub>4</sub>, %: С 52.67, Н 6.61, N 2.70. ИК ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 2959 m, 2927 w, 2867 w, 1602 vs, 1570 vs, 1540 w, 1516 m, 1482 vs, 1459 w, 1406 vs, 1370 vs, 1354 vs, 1221 vs, 1147 w, 1106

w, 937 w, 906 m, 894 m, 869 w, 844 m, 813 w, 787 m, 729 s, 699 m, 687 m, 642 w, 587 s, 537 w, 426 vs.

**[Fe<sub>2</sub>Ni(O)(Piv)<sub>6</sub>(Et<sub>2</sub>O)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (11).** Термолизированный Реагент А (180 °С) рыжевато-коричневого цвета (110 мг) кристаллизовали из диэтилового эфира (25 мл, 5 °С). Образовавшиеся через сутки коричневые кристаллы, промывали холодным ацетонитрилом (~3 °С) и хранили в ампуле. Выход 95 мг (86 %). По данным ICP (мг/мл): Fe : Ni = 3.9 : 2.1. Найдено, %: С 45.21, Н 7.59. Вычислено для, Fe<sub>2</sub>NiO<sub>16</sub>C<sub>34</sub>H<sub>68</sub>, %: С 45.17, Н 7.63. ИК (ν/cm<sup>-1</sup>): 2960 m, 2931 w, 2872 w, 1696 w, 1585 br.s, 1567 vs, 1545 vs, 1482 vs, 1640 w, 1417 vs, 1357 vs, 1222 vs, 1031 w, 938 w, 895 vs, 787 m, 727 m, 603 vs, 435 vs, 427 vs, 419 vs.

**[Fe<sub>2</sub>Ni(O)(Piv)<sub>6</sub>(phen)H<sub>2</sub>O] (12).** Навеску термолизированного Реагента А (100 мг, 0.13 ммоль) и 1,10-phen (25 мг, 0.14 ммоль) растворили в 20 мл толуола и выдерживали образовавшийся коричневый раствор в течение двух суток при комнатной температуре. Через 48 часов выпавшие темно-коричневые кристаллы промыли холодным ацетонитрилом (3 °С) и высушили на воздухе. Выход 75 мг (65 %). По данным ICP (мг/мл): Fe : Ni = 2.1 : 1.1. Найдено, %: С 51.39; Н, 6.76; N, 2.72. Вычислено для, Fe<sub>2</sub>NiC<sub>44</sub>H<sub>69</sub>O<sub>14.5</sub>N<sub>2</sub>, %: С, 50.89; Н, 6.95; N, 2.67. ИК (ν/cm<sup>-1</sup>): 2960 m, 2927 w, 2868 w, 1698 w, 1603 s, 1577 s, 1517 m, 1482 vs, 1458 w, 1407 vs, 1370 m, 1354 vs, 1222 vs, 1146 w, 1107 m, 1050 w, 1031 w, 937 w, 907 m, 895 m, 870 w, 844 m, 814 w, 787 m, 773 w, 699 m, 644 w, 606 vs, 590 s, 553 w, 427 s, 420 s, 412 w.

**[Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(Piv)<sub>8</sub>(phen)<sub>2</sub>] (13).** Комплекс получали аналогично **12**. Полученный раствор выдерживали при 5 °С. Выпавшие зеленые кристаллы промыли холодным ацетонитрилом (3 °С) и высушили на воздухе. По данным ICP (мг/мл): Fe : Ni = 1.7 : 1.3. Найдено, %: С, 53.66; Н, 6.33; N, 3.91. Вычислено для, Fe<sub>2</sub>NiC<sub>44</sub>H<sub>69</sub>O<sub>14.5</sub>N<sub>2</sub>, %: С, 53.50; Н, 6.65; N, 4.03. ИК (ν/cm<sup>-1</sup>): 2960 m, 2931 w, 2869 w, 1698 w, 1621 s, 1591 s, 1569 m, 1518 w, 1481 vs, 1457 w, 1404 vs, 1354 vs, 1223 vs, 1142 w, 1029 w, 940 w, 890 m, 868 w, 848 m, 805 w, 784 m, 729 s, 644 w, 603 br.s, 440 s, 419 s, 410 s.

**[Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(Piv)<sub>8</sub>(bpy)<sub>2</sub>] (14).** Комплекс получали аналогично **13**.  
Найдено, %: С 52.05, Н 6.55, N 4.05. Вычислено для Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>C<sub>60</sub>H<sub>90</sub>O<sub>18</sub>N<sub>4</sub>, %: С 51.81, Н 6.58, N 3.66. ИК (ν/cm<sup>-1</sup>): 2972 s, 2900 s, 1614 br.m, 1590 br.m, 1566 br.m, 1479 m, 1443 w, 1405 m, 1368 m, 1359 m, 1224 s, 1158 w, 1077 br.s, 1066 br.s, 1056 br.s, 1027 w, 939 w, 887 m, 784 m, 766 m, 738 m, 652 w, 603 br.s, 588 br.w, 436 vs, 420 vs, 411 vs, 406 vs.

**[Fe<sub>4</sub>Ag<sub>4</sub>O<sub>2</sub>(Piv)<sub>12</sub>] (15).** Навески термолизованного Реагента (100 мг, 0.11 ммоль) и AgNO<sub>3</sub> (56 мг, 0.33 моль) были растворены в толуоле при нагревании (75 °С) в течение 180 минут. Полученный раствор выдерживали при комнатной температуре в течение трех суток. Выпавшие светло-коричневые кристаллы были отделены от маточного раствора, высушены на воздухе и хранили в темноте. Выход 112 мг (45 %). Anal. calc. Fe<sub>4</sub>Ag<sub>4</sub>C<sub>74</sub>H<sub>124</sub>O<sub>26</sub>: С, 42.64; Н, 5.99. Found: С, 42.43; Н, 5.67. FT-IR (ATR), ν/cm<sup>-1</sup>: 2969 m, 2931 w, 2873 w, 1626 m, 1569 vw, 1534 brm, 1481 s, 1422 s, 1378 w, 1360 s, 1346 s, 1219 vs, 1085 vw, 1031 w, 938 w, 872 w, 789 m, 733 m, 696 w, 643 w, 598 s, 554 w, 514 m, 459 vs, 419 brm, 436 brm.

**[Fe<sub>8</sub>Cd(Piv)<sub>18</sub>(OH)<sub>8</sub>]·Et<sub>2</sub>O (16).** Навески HPiv (30 г, 0.29 моль) и КОН (6 г, 0.11 моль) растворили в 40 мл воды при 60 °С. К полученному однородному раствору добавили растворы солей Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (10 г, 0.025 моль) и Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (5 г, 0.016 моль). Перемешивали до образования маслянистого слоя (15 мин). Органический слой отделяли декантацией от раствора и экстрагировали диэтиловым эфиром. Полученный экстракт после испарения растворителя давал твердую массу, которую промывали MeCN (для удаления остатков пивалиновой кислоты). Выход 19 г (61 % в пересчете на Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). Для получения кристаллов, пригодных для рентгено-структурных исследований, полученный сырой твердый продукт (100 мг) перекристаллизовывался из диэтилового эфира (0-3 °С). Выход 55 мг (55 %). Вычислено для Fe<sub>8</sub>CdC<sub>90</sub>H<sub>170</sub>O<sub>44</sub>: С, 42.97; Н, 6.81 (без учета сольватной молекулы Et<sub>2</sub>O). Найдено: С, 43.09; Н, 7.13. Соотношение металлов по данным ICP равно Fe<sub>0.65</sub>Cd<sub>0.07</sub>. IR (ATR), ν/cm<sup>-1</sup> : 2964 m, 2930 w, 2870 w, 1703 br. w,

1556 br. vs, 1482 vs, 1459 w, 1419 vs, 1378 vs, 1360 vs 1227 vs, 1123 w, 1032 w, 938 w, 899 w, 786 m, 591 br. m, 507 w, 443 br. m, 434 br. m.

**[Fe<sub>8</sub>Cd(Piv)<sub>18</sub>(OH)<sub>8</sub>]·2PhMe (17).** Навески термолизованного Реагента (100 мг, 0.09 ммоль) и [Cd(Piv)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (28 мг, 0.09 ммоль) растворили в 20 мл толуола и выдерживали 40 минут при 70°C. Полученный раствор медленно охлаждали до комнатной температуры. Выпавшие через сутки кристаллы **17** лимонного цвета отделяли от маточного раствора декантацией и сушили на воздухе. Выход 65 мг (65 % в расчете на исходный комплекс железа). Вычислено для Fe<sub>8</sub>CdC<sub>104</sub>H<sub>186</sub>O<sub>44</sub> С, 46.27; Н, 6.94. Найдено: С, 46.23; Н, 6.91. IR (ATR), ν/cm<sup>-1</sup>: 2964 m, 2930 w, 2879 w, 1686 brw, 1558 vs, 1482 vs, 1461 w, 1420 vs, 1377 s, 1359 vs 1227 vs, 1031 w, 937 w, 896 w, 869 w, 785 m, 599 brm, 590 brm, 517 w, 490 w, 478 w, 442 m, 423 w, 411 w, 402 m.

**[Fe<sub>8</sub>(OH)<sub>4</sub>(Piv)<sub>12</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)] (18).** Навески термолизованного Реагента (100 мг, 0.09 ммоль) и фенола C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH (42 мг, 0.45 ммоль) растворили в 25 мл MeCN и выдерживали 120 минут при 70°C. Полученный раствор отфильтровали в шленк и сконцентрировали до 10 мл. Выпавшие через сутки кристаллы **18** темно-коричневого цвета отделяли от маточного раствора декантацией и сушили на воздухе. Выход 70 мг (70 % в расчете на исходный комплекс железа). Вычислено для Fe<sub>8</sub>C<sub>128</sub>H<sub>190</sub>O<sub>45</sub> С, 53.09; Н, 6.61. Найдено: С, 53.18; Н, 6.43. IR (ATR), ν/cm<sup>-1</sup>: 3621 w, 3495 w, 3063 w, 3037 w, 2963 m, 2928 w, 2902 w, 2873 w, 1582 m, 1532 vs, 1482 vs, 1457 w, 1423 vs, 1380 m, 1362 m, 1224 vs, 1163 m, 1071 w, 1023 w, 933 w, 894 w, 841 s, 825 s, 787 m, 763 vs, 693 s, 605 s, 578 vs, 516 w, 440 vs, 407 w.

**[Fe<sub>4</sub>Li<sub>2</sub>(O)<sub>2</sub>(Piv)<sub>10</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> (19).** Навески термолизованного Реагента (100 мг, 0.09 ммоль) и Li(Piv) (10 мг, 0.09 ммоль) растворили в толуоле при нагревании и кипятили (110 °C) в течение 1 часа. Полученный раствор медленно охлаждали до комнатной температуры и выдерживали 24 часа. Выпавшие через сутки кристаллы светло-коричневого цвета отделяли от маточного раствора декантацией и сушили на воздухе. Выход составил 60 мг (60 % в расчете на исходный комплекс железа). По данным ICP (мг/мл): Fe : Li

= 0.19 : 0.08. Найдено, %: С 48.83, Н 7.54. Для  $\text{Fe}_4\text{Li}_2\text{O}_{24}\text{C}_{57}\text{H}_{102}$ . Вычислено, %: С 48.60, Н 7.30. ИК ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 2969 ср, 2931 сл, 2873 сл, 1626 ср, 1569 ос, 1534 ус, 1481 с, 1422 с, 1378 сл, 1360 с, 1346 с, 1219 ос, 1085 осл, 1031 сл, 938 сл, 872 сл, 789 ср, 733 ср, 696 сл, 643 сл, 598 с, 554 сл, 514 ср, 459 ос, 419 уср, 436 уср.

**$[\text{Fe}_2\text{Li}(\text{O})(\text{Piv})_5(\text{phen})_2] \cdot 2\text{HPiv}$  (20).** Навески термолизованного Реагента (100 мг, 0.09 ммоль),  $\text{Li}(\text{Piv})$  (10 мг, 0.09 ммоль) и 1,10-phen (16 мг, 0.09 ммоль) растворили в толуоле при нагревании и кипятили (110 °С) в течение 1 часа. Полученный раствор медленно охлаждали до комнатной температуры и выдерживали 24 часа. Выпавшие через сутки смесь кристаллов зеленого и коричневого цвета отделяли от маточного раствора декантацией и сушили на воздухе. Найдено, %: С 58.83, Н 6.66, N 4.53. Для  $\text{Fe}_2\text{LiO}_{15}\text{C}_{59}\text{H}_{81}\text{N}_4$  (коричневая форма) Вычислено, %: С 58.81, Н 6.78, N 4.65. ИК ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3365 уср, 3061 сл, 1646 усл, 1617 сл, 1562 уср, 1503 ср, 1421 с, 1422 с, 1345 сл, 1217 сл, 1138 сл, 1219 ос, 1091 ср, 1037 сл, 1036 сл, 987 сл, 883 сл, 852 с, 778 сл, 692 уср, 508 ср, 451 сл, 410 с.

**$\{[\text{Fe}_2\text{LiO}(\text{Piv})_5(\text{phen})_2]_2[\text{Li}_4(\text{Piv})_4(\text{HPiv})_2]\} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  (21).** Процедура синтеза аналогично 20. Найдено, %: С 58.37, Н 6.66, N 4.25. Для  $\text{Fe}_4\text{Li}_6\text{O}_{34}\text{C}_{128}\text{H}_{174}\text{N}_8$  (зеленая форма). Вычислено, %: С 58.37, Н 6.66, N 4.65. ИК ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3365 (уср), 3061 сл, 1646 усл, 1617 сл, 1562 уср, 1503 ср, 1421 с, 1422 с, 1345 сл, 1217 сл, 1138 сл, 1219 ос, 1091 ср, 1037 сл, 1036 сл, 987 сл, 883 сл, 852 с, 778 сл, 692 уср, 508 ср, 451 сл, 410 с.

**$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{Piv})_6(\text{THF})(\text{EtOH})(\text{OH})] \cdot \text{THF}$  (22).** Навеска термолизованного Реагента (100 мг, 0.09 ммоль) была растворена в 40 мл смеси ТГФ : EtOH (1:1) при нагревании (60 °С) в течение часа. Полученный раствор охлаждали и выдерживали при комнатной температуре. Через 3 суток выпали коричневые кристаллы, которые отделялись от маточника декантацией и сушили на воздухе. Выход 76 мг (69 % в расчете на исходный комплекс железа). Вычислено для  $\text{Fe}_3\text{C}_{39}\text{H}_{77}\text{O}_{17}$ : С, 47.53; Н, 7.87. Found: С, 47.32; Н, 7.76. FT-IR (ATR),  $\nu/\text{cm}^{-1}$  (s = strong, m = medium, w = weak) ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 2960 m, 2931 w, 2872

w, 1696 w, 1612 s, 1585 br.s, 1567 vs, 1545 vs, 1482 vs, 1640 w, 1417 vs, 1357 vs, 1222 vs, 1031 w, 938 w, 895 vs, 787 m, 727 m, 603 vs, 551 w, 435 vs, 427 vs, 419 vs.

**[Fe<sub>3</sub>O(Piv)<sub>6</sub>(pym)]·HPiv (23).** Навеска термолизованного Реагента (100 мг, 0.09 ммоль) была растворена в 20 мл MeCN при нагревании (70 °С) в течение часа. Полученный раствор охлаждали и выдерживали при комнатной температуре. Через 3 суток выпали коричневые кристаллы, которые отделялись от маточника декантацией и сушили на воздухе. Выход 83 мг (81 % в расчете на исходный комплекс железа). Вычислено для Fe<sub>3</sub>C<sub>47</sub>H<sub>76</sub>N<sub>6</sub>O<sub>15</sub>: С, 49.84; Н, 6.76. Found: С, 49.72; Н, 6.72.

**[CdCo(dap)<sub>2</sub>(Piv)<sub>5</sub>] (24).** к суспензии [Co(OH)<sub>n</sub>(O)(Piv)<sub>2-n</sub>]<sub>x</sub> 0.2 г (0.8 ммоль) в 50 мл ацетонитрила добавили Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 0.3 г (0.7 ммоль) и раствор 0.13 мл (1.5 ммоль) диаминопропана в 10 мл бензола. Полученный вишневый раствор выдерживали при нагревании (70°С) 40 минут. Далее отфильтровали и сконцентрировали. Выпавшие через сутки бордовые кристаллы отделили от маточного раствора декантацией, промыли холодным эфиром и высушили в токе аргона. Выход I 60 % (120 мг). Найдено, %: С 44.89, Н 7.61, N 6.43. Для CdCoO<sub>10</sub>C<sub>31</sub>H<sub>65</sub>N<sub>4</sub>. Вычислено, %: 45.12, Н 7.94, N 6.79.

ИК (ν/cm<sup>-1</sup>): 3262 уср, 3224 уср, 3154 сл, 2960 с, 2930 ср, 2870 ср, 2300 осл, 2253 сл, 1620 ср, 1583 сл, 1540 ос, 1480 ос, 1458 сл, 1410 ос, 1356 ос, 1336 ос, 1306 сл, 1211 ус, 1136 сл, 1112 ср, 1050 уср, 924 ср, 898 ос, 807 ср, 792 ср, 752 усл, 682 сл, 640 сл, 604 ср, 571 сл, 521 ср, 460 ср, 425 сл.

**[LiCo(dap)<sub>2</sub>(Piv)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> (25).** К суспензии полимера [Co(OH)<sub>n</sub>(O)(Piv)<sub>2-n</sub>]<sub>x</sub> 0.2 г (0.8 ммоль) в 50 мл ацетонитрила добавили LiPiv 0.08 г (0.7 ммоль) и раствор 0.13 мл (1.5 ммоль) диаминопропана в 10 мл бензола. Образовавшуюся розовую суспензию выдерживали при нагревании (70°С) 40 минут. Выпавшие через сутки розовые кристаллы отделили от маточного раствора декантацией, промыли холодным эфиром и высушили в токе аргона. Выход 35 % (70 мг). Найдено, %: 50.78, Н 9.07, N 10.3. LiCoO<sub>8</sub>C<sub>28</sub>H<sub>59</sub>N<sub>5</sub>. Вычислено, %: 50.98, Н 9.01, N 10.62. ИК (ν/cm<sup>-1</sup>): 3297 сл, 3200 усл, 3153 сл, 3089 сл, 2953 ср, 2930 ср,

2866 ср, 1638 ср, 1595 ос, 1564 ос, 1479 ос, 1454 сл, 1421 сл, 1346 ос, 1302 ср, 1261 сл, 1200 усл, 1111 ср, 1047 ср, 1036 ср, 931 ср, 907 сл, 895 сл, 881 ср, 789 ср, 726 усл, 679 ос, 648 ср, 592 ср, 577 сл, 547 сл, 528 сл, 446 ос, 423 сл.

**[Zn<sub>2</sub>(piv)<sub>2</sub>(dab)<sub>2</sub>(Hdab)<sub>2</sub>]·4piv·2H<sub>2</sub>O (26).** ZnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0.200 г, 1.16 ммоль) и Kpiv (0.33 г, 2.30 ммоль) было растворено в 30 мл MeCN (70 °C). Затем к суспензии был добавлен dab (0.20 г, 2.30 моль) и вся смесь выдержана в течение 1 часа. Далее полученный раствор был отфильтрован в шленк и сконцентрирован на 30%. Через сутки выпавшие кристаллы были выделены из маточного раствора, высушены в токе аргона. Выход 0.38 г (53%). Найдено, %: С 48.97, Н 9.65, N 9.93 для C<sub>46</sub>H<sub>108</sub>Zn<sub>2</sub>N<sub>8</sub>O<sub>14</sub>. Вычислено, %: 48.87, Н 9.82, N 10.0. ИК (ν/cm<sup>-1</sup>): 3317 s, 3235 w, 3156 vw, 2945 brm, 2905 brw, 2869 brm, 2753 brw, 2641 brw, 2565 brw, 1629 w, 1566 vs, 1518 vs, 1481 vs, 1353 m, 1365 m, 1310 vs, 1260 s, 1215 s, 1171 m, 1066 m, 1034 m, 1012 m, 882 m, 811 m, 797 m, 750 w, 714 w, 638 w, 667 brm, 592 m, 536 m, 492 w.

**[Co(piv)<sub>2</sub>(dab)<sub>2</sub>]·Cl (27).** Комплекс **27** (темно-бордовые кристаллы) получали аналогично **26** используя CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.200 г, 0.84 ммоль) (вместо ZnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O), добавляли Kpiv (0.24 г, 1.68 ммоль) и dab (0.158 г, 1.68 ммоль). Выход 0.41 г (55%). Найдено, %: С 45.68, Н 8.75; N 11.73 для C<sub>18</sub>H<sub>42</sub>CoN<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl. Вычислено, %: С 45.71, Н 8.95, N 11.85. ИК (ν/cm<sup>-1</sup>): 3285 w, 3158 brm, 3105 m, 2942 brs, 2901 w, 2866 w, 1602 vs, 1583 vs, 1559 vs, 1479 vs, 1459 m, 1433 w, 1398 vs, 1339 vs, 1218 vs, 1190 w, 1141 w, 1102 m, 1072 w, 1027 w, 1001 m, 973 w, 936 w, 853 w, 801 w, 784 m, 724 m, 632 m, 573 w, 505 w, 479 w, 459 w.

**[Co<sub>3</sub>(OH)(piv)<sub>5</sub>(dabn)<sub>2</sub>]·0.5MeCN (28).** Навески CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.200 g, 0.84 mmol) и Kpiv (0.240 g, 1.68 mmol) были растворены в MeCN (25 мл); к полученной суспензии был добавлен dabn (0.238 g, 0.84 mmol). Образовавшийся раствор выдерживали при нагревании (70°C) в течение часа при постоянном перемешивании. Выпавшие через сутки синие кристаллы отделили от маточного раствора декантацией, промыли холодным эфиром и высушили в токе аргона. Выход 75 мг (37 %). Найдено, С 61.47, Н 6.35; N 4.68. C<sub>132</sub>H<sub>157</sub>Co<sub>6</sub>N<sub>9</sub>O<sub>22</sub>. Вычислено, %: С 61.56, Н 6.14, N 4.89. FT-IR (ATR), ν/cm<sup>-1</sup>:

3388 vw, 3341 w, 3301 vw, 3131 brw, 2957 brs, 2925 w, 2902 vw, 2867 w, 1575 vs, 1510 m, 1481 vs, 1458 w, 1411 vs, 1373 vs, 1358 vs, 1269 w, 1223 vs, 1145 w, 1028 w, 945 w, 891 brs, 813 m, 792 m, 775 m, 749 m, 726 w, 686 w, 667 w, 608 brm, 571 m, 555 m, 518 w, 482 w, 428 m, 416 m.

**[Zn(dabn)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(MeCN)]·2NO<sub>3</sub>·0.5MeCN (29).** Дигидрат Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·(0.1 г, 0.45 ммоль) и Kpiv (0.13 г, 0.9 ммоль) были растворены в 30 мл MeCN (70 °C). Dabn (0.128 г, 0.45 ммоль) был добавлен к раствору и вся смесь перемешивалась в течение часа. Финальный раствор был отфильтрован в шленк и сконцентрирован. Через сутки выпали кристаллы, которые были отделены от маточного раствора и высушены на воздухе. Выход 0.49 г (69 %). Найдено, %: С 63.19, Н 4.72; N 12.32. C<sub>42</sub>H<sub>35</sub>ZnN<sub>7</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено, %: С С 63.12, Н 4.41, N 12.27. FT-IR (ATR), v/cm<sup>-1</sup>: 3403 brm, 3310 m, 3241 m, 3142 m, 3066 w, 3934 w, 2290 w, 2257 w, 1675 w, 1619 m, 1599 vs, 1510 m, 1475 m, 1384 w, 1363 w, 1311 brs, 1268 m, 1215 w, 1136 vw, 1098 w, 1030 vs, 1019 vs, 929 s, 863 m, 818 vs, 776 m, 746 vs, 724 w, 685 m, 663 m, 623 w, 593 w, 564 w, 531 w, 486 w, 452 w, 439 w, 426 w, 415 vs.

**[Fe<sub>4</sub>(O)<sub>2</sub>(piv)<sub>8</sub>(dap)<sub>2</sub>] (30).** Навеска термолизованного Реагента (100 мг, 0.09 ммоль) была растворена в 20 мл MeCN при нагревании (70 °C) в течение 20 мин. Далее был добавлен dap (0.015 мл, 0.18 ммоль). Реакционная смесь была выдержана 120 мин при постоянном перемешивании. Полученный раствор отфильтрован в шленк и сконцентрирован до 10 мл. Через 3 суток выпали темно-коричневые крупные кристаллы, которые отделялись от маточника декантацией и сушились на воздухе. Выход 42 мг (42 % в расчете на исходный комплекс железа). Найдено, %: С 45.26, Н 7.85; N 4.85 для Fe<sub>4</sub>C<sub>46</sub>H<sub>92</sub>N<sub>4</sub>O<sub>18</sub>. Вычислено: С, 45.56; Н, 7.65, N, 4.62.

**[Zn{NH(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O}{S<sub>2</sub>CN(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>{N(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O}<sub>2</sub> (31).** 0.5 г (0.69 ммоль) исходного биядерного диэтилдитиокарбамата цинка, [Zn<sub>2</sub>(EDtc)<sub>4</sub>] растворили в 8 мл хлористого метилена при умеренном нагревании (40 °C). Затем в раствор при перемешивании добавили по каплям 0.24 мл морфолина (2.76 ммоль) и кратковременно нагрели до кипения. Раствор оставили на ночь

в закрытой склянке. Кристаллизацию **31** проводили при комнатной температуре медленным испарением растворителя. Полученные кристаллы отделяли от маточного раствора, сушили на воздухе и хранили в запаянных стеклянных ампулах. Выход 61%.

$[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]_4 \cdot \text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\{\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2$  (**32**). 5 г (0.69 ммоль) исходного биядерного диэтилдитиокарбамата цинка,  $[\text{Zn}_2(\text{EDtc})_4]$  при нагревании (40-50°C) растворили в 8 мл 1,2-дихлорэтана. Затем в раствор при перемешивании добавили по каплям 0.21 мл (2.45 ммоль) морфолина. Раствор оставили на ночь. Кристаллизацию **32** проводили при комнатной температуре медленным испарением растворителя. Полученные кристаллы отделяли от маточного раствора, сушили на воздухе и хранили в запаянных стеклянных ампулах. Выход 57%.

$[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2] \cdot \text{CHCl}_3$  (**33**). 0.510 г (0.70 ммоль) исходного биядерного диэтилдитиокарбамата цинка  $[\text{Zn}_2(\text{Edtc})_4]$  растворяли в 5 мл хлороформа при умеренном нагревании (40°C). Затем в раствор при перемешивании добавляли по каплям 0.125 мл (1.40 ммоль) морфолина. Раствор оставили на ночь в закрытой склянке. Кристаллизацию **33** проводили при комнатной температуре медленным испарением растворителя. Полученные кристаллы отделяли от маточного раствора, сушили на воздухе и хранили в запаянной стеклянной ампуле. Выход 76%.

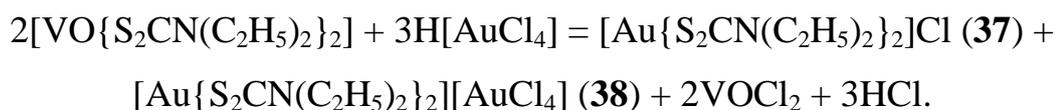
$[\text{Cu}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2] \cdot \text{CHCl}_3$  (**34**). Синтез проводили аналогично I, но в форме изотопно-замещенного соединения. Для этой цели использовали соль меди(II) с концентрацией нуклида  $^{63}\text{Cu}$  99.3(1) ат. %. Для повышения уровня разрешения спектров ЭПР образец **34** получали в магнитно-разбавленном состоянии (Cu : Zn = 1 : 1000). Полноту перехода исходного комплекса в аддукт контролировали по данным гравиметрии и спектроскопии ЭПР.

$[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2] \cdot \text{CCl}_4$  (**35**). 0.50 г (0.69 ммоль)  $[\text{Zn}_2(\text{Edtc})_4]$  растворяли в 5 мл четыреххлористого углерода при небольшом нагревании (50 °C). Далее в раствор при перемешивании по каплям добавляли

0.12 мл (1.4 ммоль) морфолина в стехиометрическом соотношении 1:1. Кристаллизацию проводили при 18°C медленным испарением растворителя. Полученные кристаллы отделяли от маточного раствора, сушили на воздухе и хранили в запаянной ампуле. Выход 69%.

$[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]\cdot\text{CCl}_4$  (**36**). Синтез проводили аналогично **35**, но в форме изотопно-замещенного соединения. Для этой цели использовали соль меди(II) с концентрацией нуклида  $^{63}\text{Cu}$  99.3(1) ат. %. Для повышения уровня разрешения спектров ЭПР образец **36** получали в магнитно-разбавленном состоянии ( $\text{Cu} : \text{Zn} = 1 : 1000$ ). Полноту перехода исходного комплекса в аддукт контролировали по данным гравиметрии и спектроскопии ЭПР.

$[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]\text{Cl}$  (**37**). К 100 мг диэтилдитиокарбамата оксованадия(IV) приливали 10 мл раствора  $\text{AuCl}_3$  (в 2М соляной кислоте), содержащего 80.2 мг золота, и перемешивали в течение 1.5 ч. Уже в первые минуты контакта раствор постепенно обесцвечивался, а осадок исходного комплекса приобретал желтый цвет. Затем хлопьевидный осадок переформировывался (с многократным уменьшением видимого размера частиц) и частично растворялся, вследствие чего раствор становился зеленовато-желтым.



Контроль содержания золота в растворе определяли на атомно-абсорбционном спектрометре 1 класса фирмы «Hitachi», модель 180–50). Отмеченные изменения указывают на образование новых соединений, как в осадке, так и в растворе. Комплекс **37** выделяли из раствора дробной экстракцией в хлороформ (после чего водный раствор приобретал голубой цвет за счет растворенного  $\text{VOCl}_2$  с последующим испарением растворителя. Для дифрактометрического эксперимента кристаллы **37** получали

перекристаллизацией из ацетона. Найдено, %: Н 4.04, N 5.81, С 22.94 для  $\text{AuClS}_4\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ . Вычислено, %: Н 3.81, N 5.30, С 22.71.

$[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2][\text{AuCl}_4]$  (**38**). Синтез проводили аналогично **37**. Осадок комплекса **38** отфильтровывали, промывали водой и высушивали на фильтре. Для дифрактометрического эксперимента кристаллы **38** получали перекристаллизацией из смеси ацетон-толуол (1:1). Найдено, %: Н 2.42, N 3.36, С 14.43 для  $\text{Au}_2\text{Cl}_4\text{S}_4\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ . Вычислено, %: Н 2.57, N 3.45, С 15.03.

$[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Cl}_2]$  (**39**). К 100 мг диэтилдитиокарбамата оксованадия(IV) приливали 20 мл раствора  $\text{AuCl}_3$  (в 2М соляной кислоте), содержащего 160 мг золота, и перемешивали в течение 1.5 ч. Уже в первые минуты контакта серый осадок исходного комплекса приобретал желтый цвет. Образовавшийся желто-оранжевый осадок фильтровали, промывали водой и высушивали на фильтре. Для дифрактометрического эксперимента кристаллы комплекса **39** были получены из метанола. Найдено, %: Н 3.57, N 4.94, С 21.25 для  $\text{Au}_2\text{Cl}_2\text{S}_4\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ . Вычислено, %: Н 3.57, N 4.96, С 21.28.

$([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_3[\text{AuCl}_2]_2\text{Cl})_n$  (**40**). К 100 мг свежееосажденного объемного комплекса Ia приливали ~8 мл раствора  $\text{AuCl}_3$  (в 2М HCl), содержащего ~83 мг золота, и перемешивали на магнитной мешалке в течение 2 ч. Образовавшийся растворимый комплекс **39** дробно экстрагируется в хлороформ (о завершении процесса экстракции свидетельствует неокрашенная капля  $\text{CHCl}_3$ ). Для получения монокристалла поликристаллическую массу **39** перекристаллизовывали из ацетона. Найдено, %: Н 3.37, N 3.77, С 21.28 для  $\text{Au}_5\text{Cl}_5\text{S}_{12}\text{N}_6\text{C}_{42}\text{H}_{72}$ . Вычислено, %: Н 3.57, N 4.96, С 21.28.

$[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2\text{Cl}_2]$  (**41**). Синтез проводили аналогично **40**. Осадок комплекса **41** отфильтровывали, промывали водой и высушивали на фильтре. Для дифрактометрического эксперимента кристаллы **41** получали перекристаллизацией из смеси ацетон-толуол (1:1). Найдено, %: Н 3.84, N 4.37, С 27.36 для  $\text{AuCl}_2\text{S}_4\text{N}_2\text{C}_{14}\text{H}_{24}$ . Вычислено, %: Н 3.92, N 4.54, С 27.28.

$[\text{Cu}(\text{fur})_2(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]$  (**42**). Навески  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (0.182 г, 1 ммоль) и  $\text{Nfur}$  (0.224 г, 2 ммоль) растворяли в 40 мл MeCN. К полученной суспензии

добавляли bpy (0.156 мг, 1 ммоль) и выдерживали реакционную смесь при 70 °С в течение 3 ч. Полученный синий раствор отфильтровывали и концентрировали до объема 20 мл. Через сутки образовывались призматические кристаллы синего цвета, которые отделяли от маточного раствора декантацией, промывали MeCN и сушили на воздухе. Выход **42** - 0.37 г (80 %). Найдено, %: С 52.17, Н 3.49, N 6.06 для C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>Cu. Вычислено, %: 52.23, Н 3.51, N 6.09. ИК (ν/см<sup>-1</sup>): 3360 у.сл, 3134 сл, 3120 сл, 3079 сл, 3060 сл, 3023 о.сл, 1695 у.сл, 1601 ср, 1568 о.с, 1495 ср, 1481 с, 1474 о.с, 1447 сл, 1385 о.с, 1370 о.с, 1356 о.с, 1322 о.сл, 1286 сл, 1258 сл, 1257 сл, 1225 ср, 1172 ср, 1187 о.с, 1137 ср, 1126 сл, 1075 ср, 1056 ср, 1032 о.сл, 1019 о.с, 1007 о.с, 928 с, 896 о.сл, 883 с, 853 сл, 812 ср, 782 с, 766 о.с, 731 ср, 663 сл, 650 сл, 598 у.ср, 547 у.ср, 468 с.

**[Zn(fur)<sub>2</sub>(bpy)(H<sub>2</sub>O)] (43)**. Навески Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0.219 г, 1 ммоль) и Hfur (0.224 г, 2 ммоль) растворяли в 40 мл MeCN. К полученной суспензии добавляли bpy (0.156 мг, 1 ммоль) и выдерживали реакционную смесь при 70 °С в течение 3 ч. Полученный бесцветный раствор отфильтровывали и концентрировали до объема 20 мл. Через сутки образовывались прозрачные игольчатые кристаллы, которые отделяли от маточного раствора декантацией, промывали MeCN и высушивали на воздухе. Выход **43** - 0.32 г (70 %). Найдено, %: С 52.01, Н 3.46, N 6.03 для C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>Zn.

Вычислено, %: 52.02, Н 3.49, N 6.07. ИК (ν/см<sup>-1</sup>): 3156 сл, 3114 сл, 3077 сл, 3058 сл, 3023 о.сл, 1634 сл, 1596 о.с, 1547 о.с, 1474 о.с, 1444 ср, 1418 о.с, 1399 о.с, 1318 ср, 1256 сл, 1229 ср, 1178 с, 1159 сл, 1072 ср, 1056 сл, 1026 ср, 1010 с, 930 ср, 904 сл, 884 ср, 861 сл, 789 с, 771 о.с, 734 у.с, 651 ср, 634 ср, 615 с, 599 с, 546 сл.

**[Zn(fur)<sub>2</sub>(bpy)] (44)**. Навески безводного ZnCl<sub>2</sub> (0.136 г, 1 ммоль), натриевую соль Hfur (0.268 г, 2 ммоль) и bpy (0.156 г, 1 ммоль) растворяли в 40 мл MeCN. Образовавшуюся суспензию перемешивали 24 часа при комнатной температуре. Далее реакционную смесь отфильтровывали и концентрировали до объема 10 мл при нагревании (70 °С). Полученный

раствор выдерживали при комнатной температуре. Образовавшиеся бесцветные игольчатые кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией, промывали MeCN и высушивали на воздухе. Выход **44** 0.33 г (74 %). Найдено, %: С 54.09, Н 3.13, N 6.24 для C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Zn. Вычислено, %: 54.14, Н 3.18, N 6.31. ИК (ν/см<sup>-1</sup>): 3105 сл, 3073 сл, 1596 с, 1575 ср, 1550 ср, 1473 с, 1443 с, 1420 с, 1400 ср, 1361 ср, 1318 ср, 1252 сл, 1229 сл, 1192 ср, 1177 ср, 1157 ср, 1138 ср, 1100 сл, 1071 сл, 1057 ср, 1026 ср, 1010 с, 976 сл, 930 ср, 904 сл, 884 сл, 884 сл, 818 с, 792 с, 769 оч.с, 732 с, 657 ср, 650 ср, 635 ср, 615 ср, 599 ср, 479 ср, 439 сл, 432 сл, 414 с.

**[Co(fur)<sub>2</sub>(bpy)] (45)**. В стеклянную ампулу поместили навески триметилацетата (пивалата) кобальта (0.261 г, 1.0 ммоль), HFur (0.224 г, 2.0 ммоль), 2,2'-бипиридина (0.156 г, 1.0 ммоль) и конденсировали ацетонитрил (40 мл). Ампулу вакуумировали, запаивали и грели на масляной бане при температуре 120 °С в течение двух часов. Образующийся продукт кристаллизуется из раствора на стенках ампулы в виде фиолетовых кристаллов в форме параллелепипедов. Выход **45** 0.43 г (98 %). Найдено, %: С 54.89, Н 3.17, N 6.38 для C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Co. Вычислено, %: 54.94, Н 3.23, N 6.41. ИК (ν/см<sup>-1</sup>): 3112 сл, 1588 ср, 1539 ср, 1473 с, 1445 ср, 1422 оч.с, 1367 с, 1316 ср, 1230 сл, 1194 ср, 1177 сл, 1158 сл, 1070 сл, 1056 сл, 1025 сл, 1009 с, 930 ср, 903 ср, 884 сл, 857 сл, 816 с, 791 с, 777 оч. с, 769 оч.с, 735 с, 651 сл, 635 сл, 615 ср, 599 ср, 531 сл, 480 с, 450 сл, 415 ср.

**[Ni(fur)<sub>2</sub>(bpy)] (46)**. Навески Ni(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0.1 г, 0.4 ммоль) и Hfur (0.13 г, 1.2 ммоль) растворяли в 20 мл MeCN. К полученной суспензии добавляли 2,2'-bpy (0.06 мг, 0.4 ммоль) и выдерживали реакционную смесь при 70 °С в течение 3 ч. Полученный зеленый раствор отфильтровывали и концентрировали до объема 10 мл. Через сутки образовывались зеленые призматические кристаллы, которые отделяли от маточного раствора декантацией, промывали MeCN и высушивали на воздухе. Выход **46** - 0.14 г (80 %). Найдено, %: С 54.97, Н 3.23, N 6.41 для C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>NiO<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 55.27, Н 2.52, N 6.42. ИК (ν/см<sup>-1</sup>): 3148 сл, 3117 ср, 1607 сл, 1565 сл, 1584 с,

1532 о.с, 1479 о.с, 1422 о.с, 1446 ср, 1422 о.с, 1370 о.с, 1401 с, 1370 о.с, 1315 ср, 1227 ср, 1256 сл, 1175 ср, 1193 с, 1068 сл, 1056 сл, 1006 с, 973 ср, 904 сл, 883 сл, 854 сл, 824 с, 791 с, 775 с, 733 ср, 615 ср, 598 ср, 525 сл, 479 сл, 417 ср.

**[Cu(fur)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] (47).** Навески Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (0.182 г, 1 ммоль) и Hfur (0.448 г, 4 ммоль) растворяли в 40 мл MeCN. К полученной суспензии добавляли py (0.3 мл, 4 ммоль) и выдерживали реакционную смесь при 70 °С в течение 3 ч. Полученный раствор отфильтровывали и концентрировали до объема 25 мл. Через сутки образовывались кристаллы зеленого цвета, которые отделяли от маточного раствора декантацией и сушили в токе аргона. Маточный раствор выдерживали при комнатной температуре при медленном испарении растворителя. Через сутки образовывались кристаллы синего цвета, которые были отделены от раствора декантацией и высушены в токе аргона. Выход **47** - 0.17 г (37% в пересчете на исходную соль). Найдено, %: С 51.70, Н 3.98, N 6.02 для CuO<sub>7</sub>C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено, %: 52.0, Н 3.93, N 6.06. ИК (ν/см<sup>-1</sup>): 3223 ср, 1599 о.с, 1560 ср, 1488 сл, 1472 с, 1448 с, 1392 с, 1358 с, 1218 ср, 1192 с, 1155 сл, 1136 сл, 1070 с, 1046 ср, 1009 с, 952 осл, 930 ср, 882 ср, 788 о.с, 751 с, 695 с, 640 ср, 598 сл, 577 о.сл, 474 с, 436 ср.

**[Cu(fur)<sub>2</sub>(phpy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]·phpy (48).** Навески Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (0.2 г, 1 ммоль) и Hfur (0.448 г, 4 ммоль) растворяли в 40 мл MeCN. К полученной суспензии добавляли phpy (0.620 мг, 4 ммоль) и выдерживали реакционную смесь при 70 °С в течение 3 ч. Полученный синий раствор отфильтровывали и концентрировали до объема 20 мл. Через сутки образовывались синие кристаллы, которые отделяли от маточного раствора декантацией и сушили в токе аргона. Выход **48** - 0.75 г (81 %). Найдено, %: С 67.18, Н 4.61, N 5.39 для CuO<sub>7</sub>C<sub>43</sub>H<sub>35</sub>N<sub>3</sub>. Вычислено, %: 67.13, Н 4.59, N 5.46. ИК (ν/см<sup>-1</sup>): 3283 сл, 3127 сл, 3108 сл, 3079 сл, 3045 сл, 1605 о.с, 1562 о.с, 1476 о.с, 1407 с, 1389 о.с, 1357 о.с, 1225 ср, 1188 о.с, 1140 ср, 1076 ср, 1045 сл, 1008 о.с, 927 ср, 883 ср, 839 с, 825 ср, 790 о.с, 768 о.с, 756 о.с, 743 о.с, 727 о.с, 687 о.с, 624 о.с, 607 о.с, 582 о.с, 560 о.с, 472 о.с, 448 о.с, 423 о.с.

**[Cu(fur)(NH<sub>2</sub>py)<sub>2</sub>] (49).** Навески Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (0.2 г, 1 ммоль) и Hfur (0.224 г, 2 ммоль) растворяли в 40 мл MeCN. К полученной суспензии добавляли 3-NH<sub>2</sub>Py (0.188 мг, 2 ммоль) и выдерживали реакционную смесь при 70 °С в течение 3 ч. Полученный серо-зеленый раствор отфильтровывали и концентрировали до объема 20 мл. Через сутки образовывались зеленые кристаллы, которые отделяли от маточного раствора декантацией и сушили на воздухе. Выход **49** - 0.85 г (87 %). Найдено, %: С 50.63, Н 3.77, N 11.79 для CuO<sub>6</sub>C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>. Вычислено, %: 50.69, Н 3.83, N 11.82. 3399 сл, 3325 ср, 3222 ср, 1639 ср, 1577 о.с, 1553 о.с, 1495 ср, 1480 о.с, 1450 с, 1405 с, 1389 о.с, 1362 о.с, 1324 с, 1281 с, 1225 ср, 1189 с, 1140 ср, 1078 сл, 1064 ср, 1010 с, 930 ср, 885 ср, 814 о.с, 800 ср, 782 о.с, 747 о.с, 699 о.с, 663 с, 615 с, 594 с, 547 с, 467 о.с, 432 о.с, 415 о.с.

**[Cu(fur)<sub>2</sub>(1,10-phen)] (50).** Навески Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (0.182 г, 1 ммоль) и Hfur (0.448 г, 4 ммоль) растворяли в 40 мл MeCN. К полученной суспензии добавляли phen (0.200 мг, 1 ммоль) и выдерживали реакционную смесь при 70 °С в течение 3 ч. Полученный синий раствор отфильтровывали и концентрировали до объема 20 мл. Через сутки образовывались кристаллы темно-синего цвета, которые отделяли от маточного раствора декантацией и сушили в токе аргона. Выход **50** - 0.26 г (55 %). Найдено, %: С 56.79, Н 2.95, N 5.92 Для CuO<sub>6</sub>C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено, %: 56.71, Н 3.03, N 6.01. ИК (ν/см<sup>-1</sup>): 3137 о.сл, 3098 сл, 3067 о.сл, 1622 сл, 1565 о.с, 1516 ср, 1483 ср, 1473 о.с, 1427 ср, 1409 сл, 1386 ос, 1355 о.с, 1254 сл, 1225 ср, 1187 о.с, 1137 ср, 1106 сл, 1078 ср, 1050 о.сл, 1012 ср, 930 ср, 889 ср, 857 с, 812 о.с, 781 о.с, 750 с, 738 ср, 723 о.с, 649 ср, 602 ср, 564 ср, 544 ср, 506 сл, 469 о.с.

**[Zn(fur)<sub>2</sub>(1,10-phen)] (51).** В стеклянную ампулу поместили навески триметилацетата цинка (0.266 г, 1.0 ммоль), HFur (0.224 г, 2.0 ммоль), 1,10-фенантролина (0.180 г, 1.0 ммоль) и конденсировали осушенный ацетонитрил (40 мл). Ампулу вакуумировали, запаивали и грели на масляной бане при температуре 120 °С в течение двух часов. Образующийся продукт кристаллизуется из раствора на стенках ампулы в виде бесцветных игольчатых

кристаллов. Выход **51** 0.41 г (88 %). Найдено, %: С 56.41, Н 2.98, N 5.91 для  $C_{22}H_{14}N_2O_6Zn$ . Вычислено, %: 56.49, Н 3.02, N 5.99. ИК ( $\nu/cm^{-1}$ ): 3056 сл, 1600 ср, 1553 ср, 1518 ср, 1472 с, 1427 с, 1416 с, 1397 с, 1357 с, 1345 ср, 1227 ср, 1188 ср, 1142 ср, 1134 ср, 1105 ср, 1074 сл, 1011 ср, 977 сл, 929 ср, 884 сл, 869 ср, 857 с, 824 ср, 816 ср, 791 с, 783 о.с., 763 с, 725 о.с., 644 ср, 617 ср, 604 ср, 597 ср, 545 ср, 478 ср, 442 сл, 424 ср.

**[Co(fur)<sub>2</sub>(phen)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (52)** Навески  $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$  (0.249 г, 1 ммоль) и Hfur (0.448 г, 4 ммоль) растворяли в 40 мл MeCN. К полученной суспензии добавляли phen (0.200 мг, 1 ммоль) и выдерживали реакционную смесь при 70 °С в течение 3 ч. Полученный синий раствор отфильтровывали и концентрировали до объема 20 мл. Через сутки образовывались кристаллы розового цвета, которые отделяли от маточного раствора декантацией и сушили в токе аргона. Выход **52** - 0.32 г (68 %). Найдено, %: С 53.25, Н 3.67, N 5.63 для  $C_{22}H_{18}N_2O_8Co$ . Вычислено, %: 53.13, Н 3.65, N 5.63. ИК ( $\nu/cm^{-1}$ ): 3104 сл, 2248 сл, 1598 о.с, 1571 о.с, 1547 ср, 1516 сл, 1475 о.с, 1413 о.с, 1395 о.с, 1364 о.с, 1232 ср, 1223 ср, 1192 с, 1140 ср, 1106 сл, 1080 сл, 1025 сл, 1001 ср, 932 ср, 884 ср, 868 с, 848 с, 829 с, 799 ср, 780 о.с, 758 о.с, 744 о.с, 728 с, 644 сл, 615 ср, 603 ср, 594 ср, 559 сл, 526 сл, 473 о.с, 420 ср, 404 сл.

**[Ni(fur)<sub>2</sub>(phen)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (53)**. Навески  $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$  (0.1 г, 0.4 ммоль) и Hfur (0.13 г, 1.2 ммоль) растворяли в 20 мл MeCN. К полученной суспензии добавляли phen (0.07 г, 0.4 ммоль) и выдерживали реакционную смесь при 70 °С в течение 3 ч. Полученный светло-зеленый раствор отфильтровывали и концентрировали до объема 10 мл. Через сутки образовывались голубые кристаллы, которые отделяли от маточного раствора декантацией, промывали MeCN и высушивали на воздухе. Выход **53** - 0.16 г (87 %). Найдено, %: С 52.36, Н 3.65, N 5.64 для  $C_{22}H_{18}N_2NiO_8$ . Вычислено, %: С 52.40, Н 3.35, N 5.37. ИК ( $\nu/cm^{-1}$ ): 3356 ср, 3132 ср, 1624 сл, 1586 с, 1545 с, 1474 с, 1398 о.с, 1365 о.с, 1343 с, 1256 сл, 1226 ср, 1190 с, 1142 сл, 1135 сл, 1074 сл, 931 ср, 909 сл, 884 ср, 870 ср, 850 с, 780 с, 728 с, 606 ср, 590 с, 508 ср, 468 с, 431 ср.

**[FeCl<sub>3</sub>phen(H<sub>2</sub>O)] (55)** Навески FeCl<sub>3</sub> (0.162 г, 1 ммоль) и phen (0.18 г, 1 ммоль) растворили в 20 мл MeCN и выдерживали реакционную смесь при 70 °С в течение 3 ч. Полученный коричневый раствор отфильтровывали и выдерживали медленным испарением растворителя. Через трое суток образовывались коричневые кристаллы. Выход **55** - 0.92 г (57 %). Найдено, %: С 39.68, Н 2.82, N 7.75 для C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>FeCl<sub>3</sub>O. Вычислено, %: С 39.99, Н 2.80, N 7.77. ИК (ν/см<sup>-1</sup>): 3349 у.ср, 3200 сл, 3055 сл, 1606 ср, 1583 ср, 1517 ср, 1489 сл, 1422 о.с, 1342 ср, 1304 сл, 1220 сл, 1200 сл, 1147 ср, 1105 ср, 968 сл, 858 о.с, 785 ср, 723 о.с, 644 ср, 540 сл.

**(H<sub>2</sub>phen)[AuCl<sub>4</sub>]Cl (56)** Навеску phen (0.18 г, 1 ммоль) растворили в 20 мл MeCN и добавили 2 мл раствора [HAuCl<sub>4</sub>] с концентрацией 11 мг/мл и выдерживали реакционную смесь при 70 °С в течение 2 ч. Полученный желтый раствор отфильтровывали и выдерживали медленным испарением растворителя. Через трое суток образовывались желтые призматические кристаллы. Найдено, %: С 25.83, Н 2.02, N 4.98 для C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>AuCl<sub>5</sub>. Вычислено, %: С 25.85, Н 1.99, N 5.02. ИК (ν/см<sup>-1</sup>): 3341 о.сл, 3130 о.сл, 3061 у.сл, 2856 сл, 2656 сл, 2579 сл, 2043 сл, 1672 у.с, 1581 с, 1570 с, 1468 с, 1426 ср, 1383ср, 1365 сл, 1297 у.с, 1235 с, 1191 сл, 1143 сл, 1125 ср, 1104 сл, 1076 ср, 1017 с, 992 сл, 930 ср, 851 сл, 753 с, 698 сл, 604 сл, 591 ср, 547 ср.

**[Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(phen)]·fur<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (57).** К смеси MgO (50 мг, 1.24 ммоль), HFur (278 мг, 2.48 ммоль) и 1,10-phen (234 мг, 1.24 ммоль) приливали 20 мл этанола. Реакционную смесь перемешивали при нагревании (78 °С) до полного растворения реагентов. Полученный бесцветный раствор охлаждали и оставляли на медленное испарение при комнатной температуре. Выпавшие через 3 суток бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от раствора декантацией, промывали холодным этанолом и сушили на воздухе. Найдено (%): С 58.56, Н 4.44; N, 8.08. C<sub>34</sub>H<sub>32</sub>MgN<sub>4</sub>O<sub>11</sub>. Вычислено (%): С, 58.59; Н, 4.63; N, 8.04. ИК (ν/см<sup>-1</sup>): 3519 сл, 3395-2770 уср, 1582 с, 1558 с, 1517 ср, 1476 с, 1425 ср, 1386 с, 1359 о.с, 1346 с, 1219 ср, 1185 с, 1139 ср, 1103 ср, 1085

сл, 1078 ср, 1008 с, 928 ср, 882 ср, 787 с, 757 с, 725 о.с, 628 сл, 600 ср, 527 сл, 473 сл, 463 сл, 446 сл, 414 о.с.

**[Mg(phen)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (58).** В стеклянную ампулу поместили навески гексагидрата нитрата магния (0.256 г, 1.0 ммоль) и phen (0.360 г, 2.0 ммоль) и конденсировали ацетонитрил (40 мл). Ампулу вакуумировали, запаивали и грели на масляной бане при температуре 130 °С в течение двух часов. Образующийся продукт кристаллизуется из раствора на стенках ампулы в виде бесцветных кристаллов. Выход **58** 0.415 г (82 %). Найдено, %: С 56.61, Н 3.11, N 16.47 для C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>6</sub>Mg. Вычислено, %: 56.66, Н 3.17, N 16.52.

ИК (ν/см<sup>-1</sup>): 3063 сл, 1980 сл, 1625 сл, 1580 ср, 1520 ср, 1496 сл, 1462 ср, 1426 с, 1411 ср, 1352 ср, 1335 с, 1303 с, 1224 ср, 1210 ср, 1191 ср, 1142 ср, 1103 ср, 1093 ср, 1057 с, 1027 с, 985 сл, 865 ср, 855 с, 842 с, 825 ср, 783 ср, 768 ср, 724 ос, 641 ср, 555 сл, 509 сл, 455 сл, 441 ср, 419 ср.

**[Cu<sub>2</sub>(fur)<sub>4</sub>(MeCN)<sub>2</sub>] (59).** Навески Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (0.182 г, 1 ммоль) и Hfur (0.224 г, 2 ммоль) растворяли в 40 мл MeCN и выдерживали реакционную смесь при 70 °С в течение 3 ч. Полученный темно-зеленый раствор охлаждали до комнатной температуры. Кристаллы получались медленным испарением растворителя. Через трое суток образовывались призматические кристаллы зеленого цвета. Выход **59** - 0.25 г (64 %). Найдено, %: С 44.23, Н 3.06, N 4.31 для C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>. Вычислено, %: 44.11, Н 2.78, N 4.29. ИК (ν/см<sup>-1</sup>): 3140 ср, 3119 у.ср, 2948 о.сл, 2304 ср, 2279 сл, 1615 о.с, 1574 о.с, 1478 о.с, 1415 о.с, 1370 о.с, 1334 с, 1194 о. с, 1146 ср, 1078 ср, 1015 о.с, 932 о.с, 884 с, 860 сл, 843 сл, 805 о.с, 780 о.с, 771 о.с, 747 о.с, 619 с, 601 с, 596 ср, 528 у.с, 442 сл, 430 сл, 421 с.

**[Zn<sub>2</sub>(fur)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> (60).** Навески Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0.219 г, 1 ммоль) и Hfur (0.224 г, 2 ммоль) растворяли в 40 мл MeCN и выдерживали реакционную смесь при 70 °С в течение 3 ч. Полученный прозрачный раствор охлаждали до комнатной температуры. Кристаллы получались медленным испарением растворителя. Через трое суток образовывались призматические бесцветные кристаллы. Выход **60** - 0.45 г (80 %). Найдено, %: С 41.56, Н 2.05 для C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>12</sub>Zn.

Вычислено, %: 41.77, Н 2.10. ИК ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 3133 у.ср, 2971 у.ср, 2879 ср, 2835 ср, 2684 ср, 1668 с, 1627 ср, 1592 с, 1542 о.с, 1449 о.с, 1476 ср, 1412 о.с, 1364 о.с, 1352 о.с, 1227 ср, 1191 с, 1132 с, 1076 ср, 1047 ср, 1015 с, 928 ср, 912 ср, 883 ср, 853 ср, 822 с, 786 с, 751 о.с, 697 о.с, 662 с, 647 с, 612 с, 596 с, 545 с, 468 с.

**[Cu<sub>2</sub>(fur)<sub>4</sub>(py)<sub>2</sub>] (61).** Навески Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (0.182 г, 1 ммоль) и Hfur (0.448 г, 4 ммоль) растворяли в 40 мл MeCN. К полученной суспензии добавляли py (0.3 мл, 4 ммоль) и выдерживали реакционную смесь при 70 °С в течение 3 ч. Полученный раствор отфильтровывали и концентрировали до объема 25 мл. Через сутки образовывались кристаллы зеленого цвета, которые отделяли от маточного раствора декантацией и сушили в токе аргона. Выход **61** - 0.32 г (44 % в пересчете на исходную соль). Найдено, %: С 49.40, Н 3.19, N 3.88 для Cu<sub>2</sub>O<sub>12</sub>C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено, %: 49.39, Н 3.04, N 3.84. ИК ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 3125 о.сл, 1621 о.с, 1600 сл, 1583 ср, 1575 сл, 1477 о.с, 1447 ср, 1414 о.с, 1368 ср, 1227 ср, 1217 о.с, 1198 с, 1140 с, 1069 ср, 1038 ср, 1009 с, 934 ср, 883 ср, 839 о.сл, 806 ос, 779 о.с, 763 сл, 750 о.сл, 696 о.с, 628 ср, 616 сл, 597 ср, 520 о.с, 418 с.

**[Co<sub>2</sub>(fur)<sub>4</sub>(py)<sub>2</sub>] (62).** В стеклянную ампулу поместили навески пивалата кобальта (0.260 г, 1.0 ммоль) и Hfur (0.224 г, 2 ммоль) и конденсировали ацетонитрил (15 мл) и пиридин (0.79 г, 1 ммоль). Ампулу вакуумировали, запаивали и грели на масляной бане при температуре 120 °С в течение двух часов. Образующийся продукт кристаллизуется из раствора на стенках ампулы в виде зеленых кристаллов. Выход **62** 0.306 г (85 %). Найдено, %: С 49.93, Н 3.04, N 3.75 для C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>Co. Вычислено, %: 50.02, Н 3.08, N 3.89. ИК ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 3166 сл, 3147 сл, 3116 сл, 1619 ср, 1583 ср, 1574 ср, 1524 сл, 1476 с, 1448 ср, 1414 с, 1369 с, 1224 ср, 1217 ср, 1195 ср, 1155 сл, 1138 сл, 1069 ср, 1043 ср, 1019 ср, 1005 ср, 925 ср, 883 ср, 852 сл, 836 сл, 800 ср, 775 с, 750 с, 695 с, 652 сл, 638 сл, 609 ср, 593 ср, 500 ср, 421 ср.

**[Zn<sub>2</sub>(fur)<sub>4</sub>(py)<sub>2</sub>] (63).** Навески Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0.1 г, 0.46 ммоль) и Hfur (0.206 г, 1.84 ммоль) растворяли в 40 мл MeCN. К полученной суспензии

добавляли ru (0.15 мл, 4 ммоль) и выдерживали реакционную смесь при 70 °С в течение 3 ч. Полученный бесцветный раствор отфильтровали и концентрировали до объема 20 мл. Через сутки образовывались бесцветные кристаллы, которые отделяли от маточного раствора декантацией и сушили в токе аргона. Выход **63** - 0.42 г (57 %). Найдено, %: С 49.28, Н 3.24, N 3.98 для  $Zn_2O_{12}C_{30}H_{22}N_2$ . Вычислено, %: 49.14, Н 3.02, N 3.82. ИК ( $\nu/cm^{-1}$ ): 3117 о.сл, 3068 о.сл, 2973 о.сл, 2098 о.сл, 1724 с, 1628 ш.ср, 1601 ш.ср, 1583 ш.сл, 1571 ш.сл, 1547 о.сл, 1478 ос, 1452 о.сл, 1412 о.с, 1397 о.сл, 1366 ср, 1263 сл, 1226 ср, 1187 с, 1137 сл, 1119 ср, 1072 ср, 1047 сл, 1008 с, 932 с, 884 ср, 834 с, 825 с, 801 с, 776 о.с, 748 ср, 721 сл, 698 сл, 681 ср, 644 сл, 608 с, 591 о.с, 529 о.с, 518 о.с, 492 о.сл.

**[Zn<sub>2</sub>(fur)<sub>4</sub>(phpy)<sub>2</sub>] (64)**. Навески Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0.100 г, 0.46 ммоль) и Hfur (0.206 г, 1.84 ммоль) растворяли в 40 мл MeCN. К полученной суспензии добавляли рhру (0.072 мг, 0.46 ммоль) и выдерживали реакционную смесь при 70 °С в течение 3 ч. Полученный бесцветный раствор отфильтровывали и концентрировали до объема 20 мл. Через сутки образовывались бесцветные кристаллы, которые отделяли от маточного раствора декантацией и сушили в токе аргона. Выход **64** - 0.48 г (45 %). Найдено, %: С 56.95, Н 3.97, N 5.61 для  $Zn_2O_{12}C_{42}H_{30}N_2$ . Вычислено, %: 57.10, Н 3.75, N 5.79. ИК ( $\nu/cm^{-1}$ ): 3144 о.сл, 3054 о.сл, 2986 о.сл, 2931 о.сл, 2253 о.сл, 2050 о.сл, 1639 о.с, 1614 ср, 1586 ср, 1575 ср, 1477 о.с, 1413 о.с, 1396 сл, 1368 с, 1229 с, 1192 с, 1139 ср, 1080 с, 1047 ср, 1025 ср, 1012 ср, 933 с, 884 с, 843 с, 800 о.с, 783 о.с, 766 с, 745 сл, 730 сл, 693 с, 626 о.с, 613 ср, 593 о.с, 562 с, 501 ш.о.с, 486 ш.ср, 429 о.с, 420 с.

**[Co<sub>2</sub>(fur)<sub>4</sub>(phpy)<sub>2</sub>] (65)**. В стеклянную ампулу поместили навески ацетата кобальта (0.249 г, 1.0 ммоль) и Hfur (0.224 г, 2 ммоль), 4-Phpy (0.155 г, 1 ммоль) и конденсировали ацетонитрил (15 мл). Ампулу вакуумировали, запаивали и грели на масляной бане при температуре 130 °С в течение трех часов. Образующийся продукт кристаллизуется из раствора на стенках ампулы в виде темно-фиолетовых кристаллов. Выход **65** 0.406 г (89 %). Найдено, %: С 57.76, Н 3.58, N 4.58 для  $C_{44}H_{33}O_{12}N_3Co_2$ . Вычислено, %: 57.84, Н 3.64, N 4.60.

ИК ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 3169 сл, 3143 сл, 2290 сл, 2252 сл, 1621 ср, 1609 ср, 1581 ср, 1569 ср, 1474 с, 1409 с, 1393 ср, 1369 с, 1226 ср, 1193 ср, 1138 сл, 1076 сл, 1043 сл, 1024 ср, 1009 ср, 931 ср, 883 ср, 838 ср, 797 ср, 779 ср, 767 с, 743 ср, 729 ср, 693 ср, 624 ср, 614 ср, 593 ср, 562 ср, 500 ср, 471 ср.

**[Zn<sub>2</sub>(fur)<sub>4</sub>(3-NH<sub>2</sub>py)<sub>2</sub>] (66)**. Навески Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0.100 г, 0.46 ммоль) и Hfur (0.206 г, 1.84 ммоль) растворяли в 40 мл MeCN. К полученной суспензии добавляли 3-NH<sub>2</sub>py (0.043 мг, 0.46 ммоль) и выдерживали реакционную смесь при 70 °С в течение 3 ч. Полученный бесцветный раствор отфильтровывали и концентрировали до объема 20 мл. Через сутки образовывались бесцветные кристаллы, которые отделяли от маточного раствора декантацией и сушили в токе аргона. Выход **66** - 0.48 г (45 %). Найдено, %: С 47.21, Н 3.17, N 7.34 для Zn<sub>2</sub>O<sub>12</sub>C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>. Вычислено, %: 47.11, Н 3.25, N 7.34. ИК ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 3483 сл, 3389 ср, 3145 сл, 3123 сл, 1640 о.с, 1613 с, 1577 о.с, 1481 о.с, 1454 ср, 1412 о.с, 1395 о.с, 1368 о.с, 1310 ср, 1273 ср, 1225 ср, 1195 с, 1140 ср, 1077 сл, 1063 ср, 1017 ср, 1006 ср, 935 ср, 900 сл, 883 ср, 861 сл, 800 с, 781 о.с, 756 о.с, 696 о.с, 658 ср, 616 ср, 598 ср, 484 с.

**[Co<sub>6</sub>(Piv)<sub>8</sub>(Hpriv)<sub>4</sub>(fur)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>] (67)**: Навески [Co(piv)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (50 мг, 0.2 ммоль) растворили в 30 мл MeCN и при нагревании добавили Hfur (21 мг, 0.4 ммоль). Фиолетовый раствор оставили при нагревании 60°С 40 минут. Конечный раствор был отфильтрован и сконцентрирован в шленк на 20%. Через 24 часа выпали крупные темно-фиолетовые кристаллы. Выход **67** - 21 мг (35 %). Найдено, %: С 46.55, Н 6.65, N 1.47 для Co<sub>6</sub>O<sub>32</sub>C<sub>74</sub>H<sub>126</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено, %: 57.10, Н 3.75, N 5.79. ИК ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 2960 ср, 2929 сл, 2869 w, 1575 s, 1562 br. s, 1518 w, 1481 vs, 1417 vs, 1373 m, 1359 m, 1308 w, 1225 vs, 1142 w, 1107 w, 983 m, 934 w, 885 w, 870 w, 848 w, 785 w, 750 w, 727 w, 697 w, 646 w, 603 m, 498 m, 427 s.

**[Co<sub>3</sub>O(fur)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] (68)**. Получали аналогично **67**, но при длительном нагревании (180 минут 80°С). Конечный раствор был отфильтрован и оставлен испаряться при комнатной температуре. Через 5 суток выпали розовые кристаллы. Выход **68** - 46 мг (79 %). Найдено, %: С 39.33, Н 2.73 для Co<sub>3</sub>O<sub>22</sub>C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>. Вычислено, %: 39.45, Н 2.65. ИК ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 3600 сл, 2964 у.сл, 2934

сл, 2873 сл, 1674 ср, 1583 у.ср, 1556 у.с, 1478 с, 1518 сл, 1403 о.с, 1361 о.с, 1228 ср, 1196 о.с, 1144 ср, 1080 ср, 1011 ср, 933 ср, 885 ср, 780 у.с, 613 ср, 597 ср, 539 ср, 479 ср, 445 сл, 424 ср.

**[Fe<sub>3</sub>O(fur)<sub>6</sub>(THF)<sub>3</sub>]·3THF (69):** Навеска [Fe<sub>3</sub>O(Piv)<sub>6</sub>]<sup>+</sup> (100 мг, 0.07 ммоль) была растворена в 20 мл THF и добавлена Hfur (24 мг, 0.21 ммоль) при постоянном перемешивании. Получившаяся суспензия нагревалась 40 минут при 50°C. Конечный раствор был отфильтрован в шленк и сконцентрирован на 20%. Через 24 часа выпали коричневые кристаллы. Выход **69** - 64 мг (63 %). Найдено, %: С 47.31, Н 3.97 для C<sub>42</sub>H<sub>42</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>22</sub>. Вычислено, %: 47.27, Н 4.01. ИК (ν/см<sup>-1</sup>): 3132 w, 2976 w, 2872 m, 1683 w, 1635 s, 1612 s, 1579 s, 1473 vs, 1409 vs, 1365 vs, 1322 w, 1227 m, 1197 s, 1141 m, 1064 m, 1037 m, 1011 s, 934 m, 917 w, 883 s, 797 m, 778 s, 756 s, 713 s, 615 m, 592 m, 551 w, 491 vs.

**[Co<sub>3</sub>(fur)<sub>6</sub>(phen)<sub>2</sub>] (70):** В стеклянную ампулу поместили навески [Co(piv)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (261 мг, 1.0 ммоль), Hfur (224 мг, 2.0 ммоль), 1,10-фенантролин (180 мг, 1.0 ммоль) и конденсировали ацетонитрил (30 мл). Ампулу вакуумировали, запаивали и грели на масляной бане при температуре 110 °С в течение 8 часов. Образующийся продукт кристаллизуется из раствора на стенках ампулы в виде желтых кристаллов. Выход **70** 0.365 г (88 % в пересчете на исходный пивалат кобальта). Найдено, %: С 54.04, Н 3.00, N 5.63 для C<sub>56</sub>H<sub>37</sub>Co<sub>3</sub>N<sub>5</sub>O<sub>18</sub>. Вычислено, %: 54.01, Н 2.98, N 5.57. ИК (ν/см<sup>-1</sup>): 3117 vw, 1599 s, 1569 s, 1541 m, 1515 m, 1475 vs, 1412 vs, 1395 s, 1365 vs, 1227 m, 1192 s, 1146 m, 1105 w, 1076 m, 1046 vw, 1014 m, 976 vw, 930 m, 884 m, 869 vw, 847 s, 825 m, 798 m, 786 vs, 765 s, 751 s, 727 s, 643 vw, 616 m, 597 m, 568 vw, 483 m, 469 m, 424 w, 413 m.

**[Mn<sub>3</sub>(fur)<sub>6</sub>(phen)<sub>2</sub>] (71):** В стеклянную ампулу поместили навески тетрагидрата ацетата марганца (0.245 г, 1 ммоль), Hfur (0.224 г, 2 ммоль) и phen (0.180 г, 1 ммоль) и конденсировали ацетонитрил (25 мл). Ампулу вакуумировали, запаивали и грели на масляной бане при температуре 110 °С в течение 8 часов. Образующийся продукт кристаллизуется из раствора на стенках ампулы в виде желтых кристаллов. Выход **71** 0.370 г (93 %). Найдено,

%, С 54.38, Н 2.83, N 4.65 для  $C_{54}H_{34}O_{18}N_4Mn_3$ . Вычислено, %: 54.43, Н 2.88, N 4.70. ИК ( $\nu/cm^{-1}$ ): 3123 сл, 1590 о.с, 1566 с, 1545 с, 1515 ср, 1473 о.с, 1413 с, 1395 с, 1364 с, 1345 ср, 1226 ср, 1191 с, 1141 ср, 1102 сл, 1077 сл, 1047 сл, 1014 с, 976 сл, 931 ср, 884 ср, 865 ср, 846 с, 820 с, 786 с, 770 ср, 755 с, 725 с, 639 сл, 416 ср, 598 ср, 556 сл, 527 сл, 463 с, 435 сл, 422 сл.

**[Mn<sub>3</sub>(fur)<sub>6</sub>(bpy)<sub>2</sub>] (72):** В стеклянную ампулу поместили навески тетрагидрата ацетата марганца (0.245 г, 1 ммоль), Hfur (0.224 г, 2 ммоль) и 2,2-бру (0.160 г, 1 ммоль) и конденсировали ацетонитрил (25 мл) Ампулу вакуумировали, запаивали и грели на масляной бане при температуре 110 °С в течение 5 часов. Образующийся продукт кристаллизуется из раствора на стенках ампулы в виде желтых кристаллов. Выход **72** 0.339 г (86 %). Найдено, %: С 52.66, Н 3.09, N 5.88 для  $C_{52}H_{37}O_{18}N_5Mn_3$ . Вычислено, %: 54.72, Н 3.15, N 5.91. ИК ( $\nu/cm^{-1}$ ): 3137 сл, 3109 сл, 1727 сл, 1594 ср, 1566 ср, 1545 ср, 1481 ср, 1466 с, 1440 ср, 1407 с, 1393 с, 1362 с, 1315 сл, 1279 сл, 1220 сл, 1194 ср, 1139 ср, 1120 сл, 1097 сл, 1078 сл, 1042 сл, 1009 ср, 928 ср, 883 ср, 819 ср, 782 ср, 763 с, 748 с, 737 с, 649 ср, 611 ср, 594 ср, 559 ср, 462 ср, 424 сл.

**[Cu<sub>2</sub>(fur)<sub>4</sub>(4,4'-bpy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (73):** Навески Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (0.182 г, 1 ммоль) и Hfur (0.224 г, 2 ммоль) растворяли в 40 мл MeCN. К полученной суспензии добавляли медленным наслаиванием раствора 4,4'-бру (0.156 мг, 1 ммоль) в MeOH. Полученный зеленый раствор оставили при комнатной температуре. Через сутки образовывались призматические кристаллы салатого цвета, которые отделяли от маточного раствора декантацией и сушили на воздухе. Выход **73** - 0.135 г (74 %). Найдено, %: С 49.52, Н 2.74, N 3.87 для  $C_{30}H_{20}O_{12}N_2Cu_2$ . Вычислено, %: 49.52, Н 2.77, N 3.85. ИК ( $\nu/cm^{-1}$ ): 3130 сл, 1704 сл, 1616 о.с, 1583 о.с, 1575 о.с., 1475 о.с, 1413 о.с, 1369 о.с, 1296 сл, 1220 ср, 1197 с, 1139 ср, 1077 ср, 1012 с, 932 с, 901 сл, 884 ср, 856 сл, 806 с, 778 о.с, 751 о.с, 678 сл, 631 ср, 614 ср, 594 ср, 569 сл, 515 ср, 423 сл, 422 сл.

**[Ni<sub>2</sub>(fur)<sub>4</sub>(4,4'-bpy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (74):** Навески Ni(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0.1 г, 0.4 ммоль) и Hfur (0.13 г, 1.2 ммоль) растворяли в 10 мл MeOH. К полученной суспензии добавляли бру (0.06 г, 0.4 ммоль в MeOH) и выдерживали реакционную смесь

при 70 °С в течение 3 ч. Полученный светло-зеленый раствор отфильтровывали и концентрировали до объема 10 мл. Через сутки образовывались голубые кристаллы, которые отделяли от маточного раствора декантацией, промывали MeCN и высушивали на воздухе. Выход **74** - 0.18 г (90 %). Найдено, %: С 52.32, Н 4.63. N 5.31 для C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>NiO<sub>8</sub>. Вычислено, %: С 52.73, Н 4.42, N 5.59. ИК (ν/см<sup>-1</sup>): 3108 сл, 1606 ср, 1585 с, 1549 с, 1393 с, 1412 с, 1393 с, 1361 с, 1212 с, 1190 ср, 1139 сл, 1070 ср, 1007 с, 930 ср, 883 сл, 817 с, 784 о.с, 752 с, 633 с, 597 ср, 574 сл, 476 с, 420 с.

## **2.4 Методы исследования полученных комплексов**

### **2.4.1 Физико-химические методы анализа (CHNS, ICP)**

*Элементный анализ* выполнен на автоматическом С,Н,Н,С-анализаторе Carlo Erba EA 1108. Содержание элементов определялось с точностью 0.1%.

*Анализ на металлы* выполнен масс-спектрометрическим методом с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) (Agilent 7500ce; «Agilent Technologies Inc.», USA).

### **2.4.2 Физические методы исследования**

*Инфракрасная спектроскопия.* ИК-спектры соединений регистрировали на ИК спектрофотометре с Фурье преобразованием «Perkin-Elmer Spectrum 65» методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в интервале частот 400–4000 см<sup>-1</sup>.

*Рентгенофазовый анализ (РФА)* проведен на дифрактометре «Bruker D8 Advance» (LynxEye детектор, Ge(III) монохроматор, λ(CuKα1) = 1.54060 Å).

*Рентгеноструктурные исследования (РСА)* комплексов выполнено на дифрактометрах Bruker APEX2 CCD и Bruker APEX2 DUO CCD с использованием MoKα- (λ = 0.71073 Å) или CuKα-излучения (λ = 1.54184 Å, графитовый монохроматор, ω-сканирование). Структуры расшифрованы с использованием программы ShelXT и уточнены с помощью метода

наименьших квадратов по  $F^2_{hkl}$  в анизотропном приближении в программе Olex2. Положения атомов водорода на гетероатомах определены из разностных Фурье-синтезов, на атомах углерода – рассчитаны геометрически, и все они уточнены в изотропном приближении по модели наездника. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения представлены в Таблице XXX.

*Рентгенофотоэлектронные спектры (РФЭС)* были получены на спектрометре Kratos Axis Ultra с использованием монохроматического излучения  $AlK_{\alpha}$ , с мощностью не превышающей 180 Вт. Для компенсации заряда на поверхности образцов использовали пушку низкоэнергетических электронов. Разложение спектров на компоненты проведено по программе Kratos Analytical. Каждая линия спектра была аппроксимирована гауссовым профилем или их суммой. Измерения проводили не менее двух раз при давлении  $\sim 10^{-9}$  Торр. Спектры снимали как при температуре жидкого азота, так и при комнатной. Калибровку спектров осуществляли по линии C1s, принимая энергию связи компоненты, отвечающей связям C-(C,H), равной 285.0 эВ.

*Спектроскопия Мёссбауэра.* Для комплексов железа(III) на ядрах  $^{57}Fe$  выполняли на спектрометре электродинамического типа Wissel (Германия) при 300 К. Точность поддержания температуры не менее  $\pm 0.1$  К. Исследуемый образец содержал «природное» железо, содержание изотопа  $^{57}Fe$  в котором не превышает 3 вес. % (вследствие этого величина эффекта Мёссбауэра не превышает 2%). В качестве источника мессбауэровского излучения использовали  $^{57}Co(Rh)$  активностью 1.1 ГБк.

*Термическое поведение* комплексов изучали методом СТА в атмосфере аргона с одновременной регистрацией кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследование проводили на приборе СТА 449 F1 Jupiter (фирмы «NETZSCH») в алюминиевых / корундовых тиглях под крышкой с отверстием, обеспечивающим давление паров при термическом разложении образцов в 1 атм. Скорость нагрева составляла 10 °С/мин до 550 -1200 °С.

*Спектроскопия ЭПР.* Спектры ЭПР регистрировали на спектрометрах на радиоспектрометре 70–02 XD/1 с рабочей частотой ~9.5 ГГц при комнатной температуре. Рабочую частоту измеряли микроволновым частотомером ЧЗ-46. *g*-Факторы рассчитывали относительно ДФПГ. Погрешность в определении *g*-факторов составляет  $\pm 0.002$ ; констант сверхтонкой структуры (СТС) –  $\pm 2\%$ . Спектры ЭПР моделировали в рамках второго приближения теории возмущений с использованием программы WIN-EPR SimFonia, версия 1.2 (программный продукт компании Bruker). В ходе аппроксимации модельного спектра к экспериментальному варьировали значения *g*-факторов, констант СТС, ширины резонансных линий, а также процент вклада в форму линий лоренцовой и гауссовой составляющих.

*Спектроскопия MAS ЯМР  $^{13}\text{C}$*  регистрировали на спектрометре CMX-360 (Agilent/Varian/Chemagnetics InfinityPlus) с рабочей частотой 90.52 МГц, сверхпроводящим магнитом –  $B_0 = 8.46$  Тл и Фурье-преобразованием. Использовали кросс-поляризацию с протонов, а для подавления взаимодействий  $^{13}\text{C}$ – $^1\text{H}$  эффект декаплинга, при использовании радиочастотного поля на резонансной частоте протонов. Образец массой ~100 мг помещали в 4.0 мм керамический ротор из  $\text{ZrO}_2$ . При измерении MAS ЯМР  $^{13}\text{C}$  использовали вращение под магическим углом на частоте 5900 Гц; число накоплений 20000; длительность протонных  $\pi/2$  импульсов 5.0 мкс; контактное время  $^1\text{H}$ – $^{13}\text{C}$  2.5 мс; интервал между импульсами 3.0 с. Изотропные хим.сдвиги,  $\delta$  ядер  $^{13}\text{C}$  (м.д.), даны относительно одной из компонент внешнего стандарта - кристаллического адамантана ( $\delta = 38.48$  м.д., относительно тетраметилсилана).

### **2.4.3 Способы определения МИК**

#### *Метод бумажных дисков*

Биологическая активность определена в тест-системе *M. smegmatis mc<sup>2</sup>155* методом бумажных дисков. Фиксировалась величина зоны подавления роста штамма, засеянного газоном на агаризованной среде, вокруг бумажных

дисков, содержащих вещество в различных концентрациях. Бактерии, смытые с чашек Петри со средой Триптон-соевый агар М-290 (HiMedia), выращивали в течение ночи в жидкой среде Lemco-TW (Lab Lemco' Powder 5gL<sup>-1</sup> (Oxoid), Peptone special 5gL<sup>-1</sup> (Oxoid), NaCl 5gL<sup>-1</sup>, Tween-80) при +37 °С до среднелогарифмической фазы роста при оптической плотности OD600 = 1.5 смешивали с расплавленной агаризованной средой М-290, в соотношении 1 : 9 : 10 (культура: Lemco-TW: М-290). Культуру инкубировали в течение 24 часов при +37 °С. МИК (минимальной ингибирующей концентрацией) считали концентрацию вещества, при которой зона подавления роста минимальна.

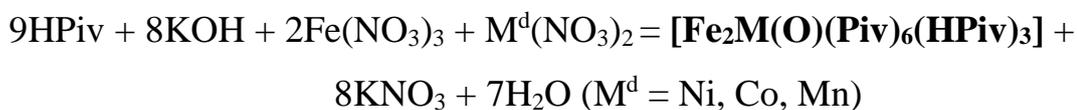
#### *Определение МИК в растворе*

Определение МИК в отношении *M. smegmatis* mc<sup>2</sup> 155 в жидкой среде Миддлбрука 7Н9 проводилось методом двукратных серийных разведений растворов исследуемых соединений в 96-луночных планшетах. Культуру выращивали 16-18 часов при 250 rpm и 37°С до оптической плотности OD600 0,8 и затем засеивали в лунки планшета в соотношении 1:50, содержащие жидкую среду с веществом в различных концентрациях или без вещества. Выращивали при 37 °С 2 суток. Оптическая плотность в жидкой среде измерена при длине волны OD600 на спектрофотометре Multimode Detector DTX 880 Beckman Coulter. За МИК<sub>100</sub> в жидкой среде принята концентрация соединения, полностью останавливающая рост культуры по сравнению с контролем без исследуемого соединения.

### Глава 3. Архитектурный дизайн полиядерных молекул с s-d и d-d блоками

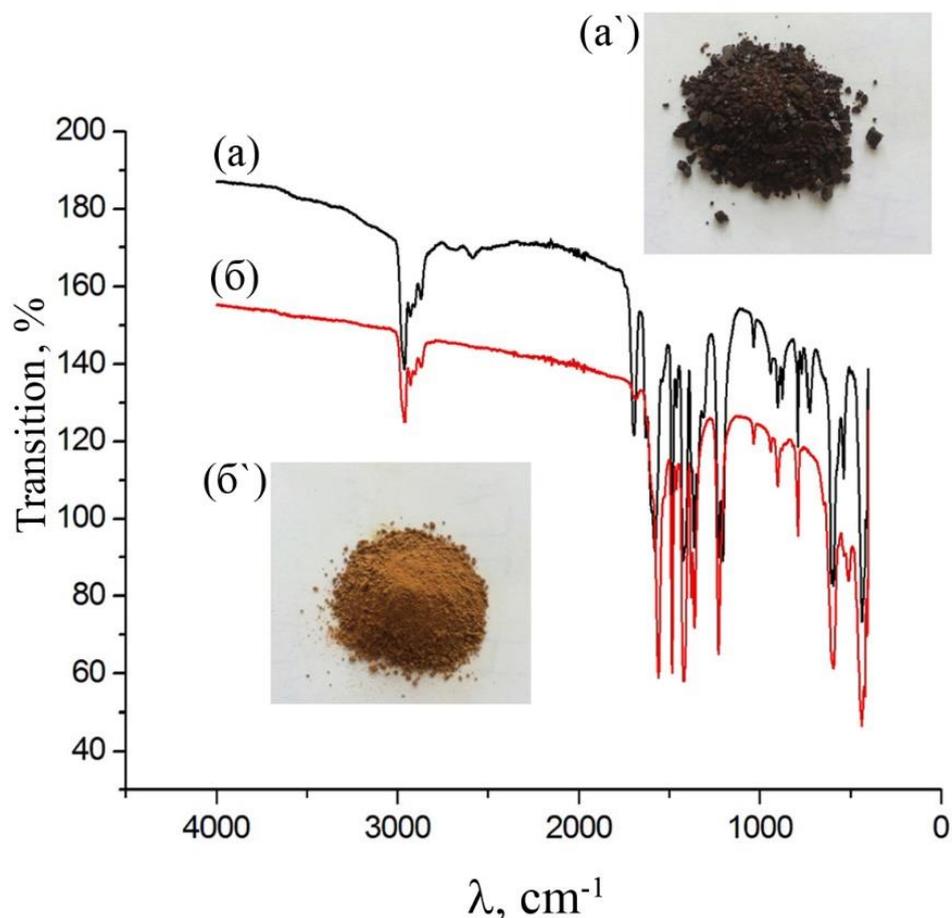
#### 3.1 Способы химического конструирования гетероядерных пивалатов с ионами железа и других d-металлов

Сочетание ионов железа(III) с карбоксилатными и оксо-лигандами в реакционной смеси уже дало множество полиядерных комплексов, в состав которых входят разнообразные фрагменты (линейные Fe<sub>2</sub>O, треугольные Fe<sub>3</sub>O, тетраэдрические Fe<sub>4</sub>O), являющиеся основой для полиядерных молекул и координационных полимеров [187]. В последнее время возрос интерес к гетерометаллическим комплексам. Присутствие двух типов ионов металлов различной природы, отличающихся электронным строением, степенью окисления, координационными возможностями и др., подразумевает получение новых типов соединений, отличных от гомометаллических не только структурно, но и физико-химическими свойствами, магнитными, оптическими, каталитическими, сорбционными и др. [188] Классическим подходом к синтезу гетерометаллических комплексов является самосборка, когда в растворе из ионов металлов и анионов различной природы формируется наиболее термодинамически устойчивая полиядерная структура. Так, например, была получена серия трехъядерных комплексов с остовом {Fe<sub>2</sub>M<sup>d</sup>}.



В результате образуется органический маслянистый продукт, который отделяется от раствора декантацией и экстрагируется диэтиловым эфиром или хлористым метиленом. В конечном итоге получается аморфный продукт «Реагент» (выход > 60%), подвергающийся в дальнейшем твердофазному термолизу с целью удаления координированной HPiv из состава комплекса. При этом выделение кислоты контролировалось гравиметрически и с помощью ИК-спектроскопии. В качестве основных фактов, отвечающих за

удаление нейтральных молекул пивалиновой кислоты, были выбраны полосы в области 1702, 1303, 869 и 768  $\text{cm}^{-1}$ , которые соответствуют колебаниям C=O и C–O, а также деформационным колебаниям –ОН групп молекул HPiv и характеризуют ее десорбцию из состава комплекса (табл. 3.1, рис. 3.1).



**Рисунок 3.1** – ИК спектры {Fe-Ni} Реагента до (а, а') и после (б, б') термолиза ( $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

**Таблица 3.1** - Результаты термолиза гетероядерных комплексов {Fe<sup>III</sup>-M<sup>d</sup>}

Комплекс	-HPiv		$T_{\text{max}},\text{ }^{\circ}\text{C}$
	Calc.	Found.	
[Fe <sub>2</sub> Mn(O)(Piv) <sub>6</sub> (HPiv) <sub>3</sub> ]	28	30	90
[Fe <sub>2</sub> Co(O)(Piv) <sub>6</sub> (HPiv) <sub>3</sub> ]	28	29	110
[Fe/Zn(O)(Piv) <sub>x</sub> (HPiv) <sub>y</sub> ]	28	27	140
[Fe <sub>2</sub> Ni(O)(Piv) <sub>6</sub> (HPiv) <sub>3</sub> ]	28	33	180

Для каждого гетероядерного комплекса были подобраны оптимальные температурные параметры термолиза. Кроме того, для комплексов, содержащих в качестве гетероатомов Co и Mn (склонных к изменению степеней окисления), для термолиза была использована инертная атмосфера (Ar), позволяющая стабилизировать степень окисления, либо воздушная, способствующая переходу в более высокие степени окисления. Как следует из Таблицы 3.1 наиболее мягкие условия требуются для {Fe-Mn} и {Fe-Co}. (Термолиз при более высоких температурах приводит к формированию полимеров).

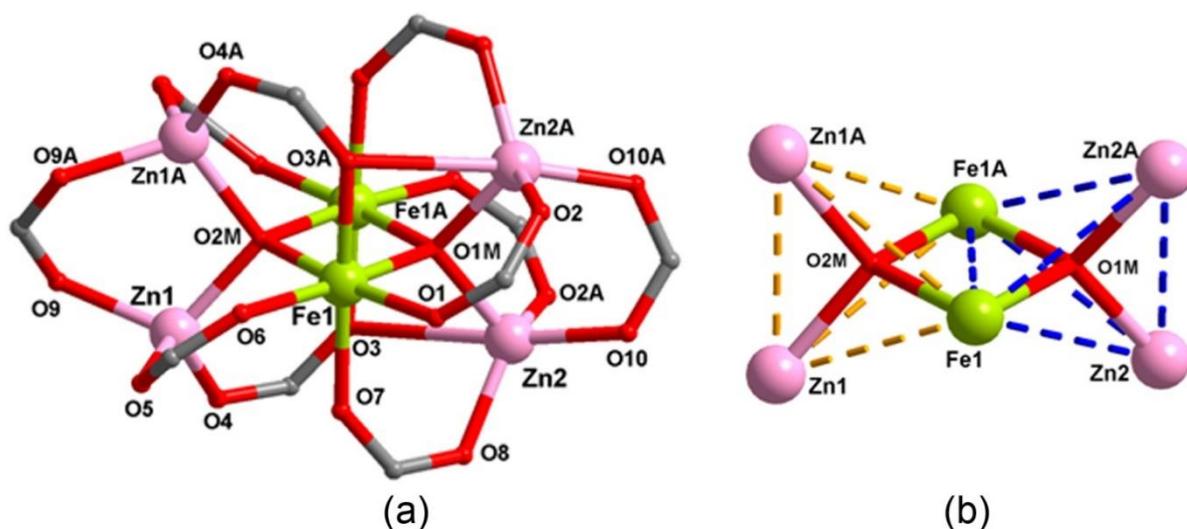
### **3.1.1 Синтез, строение, магнитные и термические свойства комплексов с металлооксидным $[\text{Fe}^{3+}\text{-Zn}^{2+}]$ -ядром**

В данном исследовании мы сосредоточили свое внимание на развитии методов синтеза новых гетерометаллических {Zn(II)-Fe(III)} карбоксилатных соединений, в которых наличие магнитного центра Fe(III) ( $S = 3/2$ ) обеспечивает проявление магнитных свойств, а варьирование состава и конфигурации металлоостова  $\text{Fe}_n\text{Zn}_m$ , в котором диамагнитные атомы цинка(II) выполняют функцию диамагнитного разбавления, позволяет рассчитывать на возможность нахождения инструмента управления магнитными характеристиками такого рода объектов. Хотя структурно охарактеризованных полиядерных соединений с атомами железа и цинка известно довольно много (более 350 структур), подавляющая часть относится к металлоорганическим и ионным соединениям [189-195], на наш взгляд наиболее перспективными примерами с точки зрения магнитных свойств являются молекулы, в которых атомы железа и цинка связаны карбоксилатными мостиками, что формально позволяет варьировать магнитные характеристики таких систем, меняя количество магнитных центров в молекуле (например, ионов Fe(III) ( $S = 5/2$ )), их расположение в металлоостове, а также состав их координационной сферы, что, как правило,

заметно сказывается на магнитных характеристиках таких объектов. Поиск таких гетероядерных {Fe-Zn} карбоксилатов по базе CCDC позволил выявить лишь несколько соединений, трехъядерных комплексов линейного и треугольного строения,  $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OAc})_6(\text{py})_2]$  и  $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6(\text{py})_3]$  ( $\text{R} = -\text{CF}_3$  [189],  $-\text{CH}_3$  [190];  $-\text{CCl}_3$  [191]) соответственно, что, скорее всего, связано с малым количеством работ в этой области. Возможно, низкая активность исследователей в этой области химии в определенной степени диктуется проблемами синтеза подобных полиядерных молекул, что естественно затрудняет развитие химии и физики подобных гетерометаллических объектов.

В данной работе смешение нитратов Fe(III) и Zn(II) (соотношение Fe : Zn = 4 : 3) в присутствии избытка KOH и HPIV в результате описанных процедур (см. Экспериментальную часть) ведет к формированию красно-коричневого порошка (в эксп. части обозначен как «Реагент») экстракция которого при комнатной температуре ацетоном или Et<sub>2</sub>O и последующая кристаллизация позволяют выделить гексаядерный комплекс  $[\text{Fe}_2\text{Zn}_4(\text{O})_2(\text{Piv})_{10}]$  (**1**) в виде желтых кристаллов. Заметим, что комплекс подобного состава ранее был получен в результате стехиометрической реакции  $[\text{Fe}_3(\text{O})(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_3] \cdot \text{Piv}$  и  $[\text{Zn}(\text{Piv})_2]_n$  (реагенты были взяты из расчета соотношения Fe : Zn = 1 : 2) [27], хотя его строение не было установлено рентгеноструктурным анализом. В настоящей работе нам удалось вырастить монокристаллы **1** и охарактеризовать их методом РСА. В результате кристаллизации образуются две полиморфные модификации комплекса  $[\text{Fe}_2\text{Zn}_4\text{O}_2(\text{Piv})_{10}]$  с соотношением по даннымм РФА форм 98% / 2 % (*C2/c* (**1**) / *P2<sub>1</sub>/c* (**2**), соответственно) (рис. 3.2). Кристаллографические данные и параметры эксперимента **1-4** приведены в Приложении А1 и doi:10.1016/j.poly.2017.08.028. Координационное окружение атомов Fe в **1** соответствует октаэдрическому, а для атомов цинка – тетраэдрическому, что является довольно типичным для представителей с кислородным окружением ионов Fe(III) в карбоксилатных комплексах и окружением ионов Zn(II) в аналогичных системах с близкими значениями

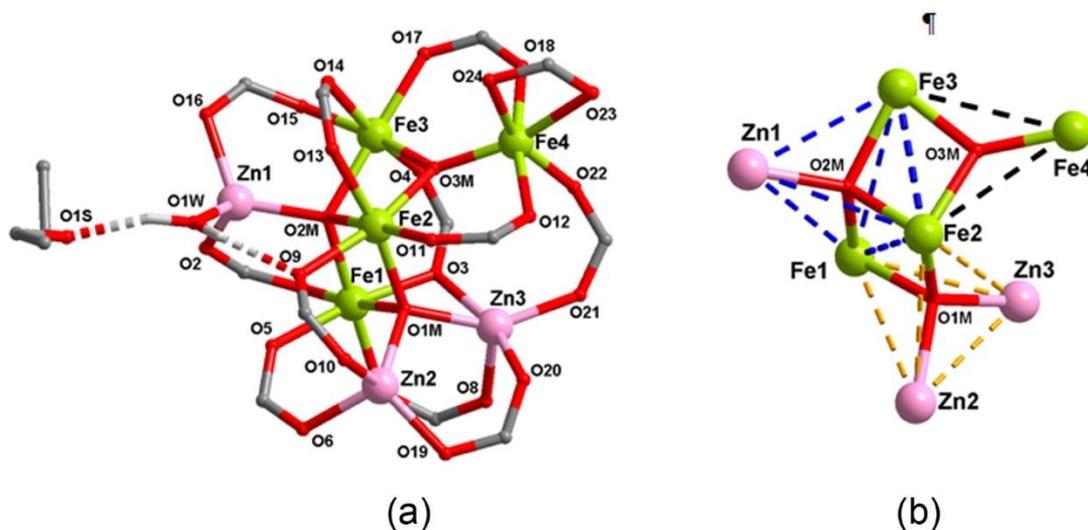
длин связей М-О, наблюдающихся также в известных гомометаллических соединениях [196, 197].



**Рисунок 3.2** - Строение металлокарбоксилатного остова комплекса **1** (a) (Bu группы не показаны для ясности) и  $\{Fe_2Zn_4O_2\}$  металлооксидного остов (b) (A (1-x, -y, 0.5-z)) (Моноклинная модификация в пространственной группе  $C2/c$ ).

Если же «Реагент» подвергнуть твердофазному термолизу, то в результате кристаллизации из диэтилового эфира образуется комплекс  $[Fe_4Zn_3(O)_3(Piv)_{12}(H_2O)] \cdot 1.5Et_2O$  (**3**) с иным соотношением металлов в металлофрагменте (рис. 3.3). Металлокарбоксилатный остов молекулы  $[Fe_4Zn_3(O)_3(Piv)_{12}(H_2O)] \cdot 1.5Et_2O$  формально можно сформировать из металлоостова **1** путем замещения в нем одного из периферийных ионов цинка на ион железа с образованием гексаядерного фрагмента  $\{Fe_3Zn_3O_2\}$  (Zn...Zn 3.0836(8) Å, Zn...Fe 3.2298(10)–3.5694(9) Å, Fe3...Zn1 3.2023(9) Å, Fe3...Fe2 2.9641(10), Fe3...Fe1 3.5106(10) Å). Этот фрагмент в дальнейшем достраивается до гептаядерного связыванием центрального (Fe2) и периферийного (Fe3) атома с Fe(4) посредством  $\mu_3$ -O и двух  $\mu$ -Piv групп. Формально, гептаядерный металлооксидный остов в **3** можно рассматривать как комбинацию из двух тетраэдров  $\{Fe_2Zn_2O\}$  и  $\{Fe_3ZnO\}$  с общей стороной Fe1Fe2 и одного трехъядерного фрагмента  $\{Fe_3O\}$  (Fe...Fe 2.9641(10), 3.4041(10), 3.4321(10) Å, атом O3M выходит из плоскости Fe2Fe3Fe4 на

0.124(3) Å), который имеет общую сторону Fe<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub> с тетраэдром {Fe<sub>3</sub>ZnO} (рис. 3.3).

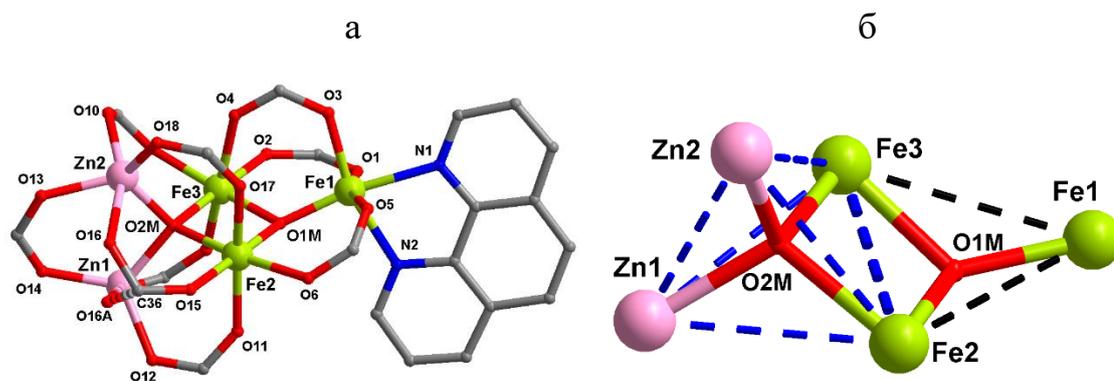


**Рисунок 3.3** - Структура металлокарбоксилатного остова комплекса **3** (a) (Вu группы не показаны для ясности) и {Fe<sub>4</sub>Zn<sub>3</sub>O<sub>3</sub>} металлооксидного остова. (Триклинная модификация в пространственной группе *P*-1).

При этом все атомы железа в нем находятся в октаэдрическом окружении атомов кислорода: атом Fe1 координирует две  $\mu_4$ -O и четыре  $\mu$ -Piv группы, атом Fe2 – одну  $\mu_3$ -O, две  $\mu_4$ -O и три  $\mu$ -Piv группы, атом Fe3 - одну  $\mu_3$ -O, одну  $\mu_4$ -O и четыре  $\mu$ -Piv группы; атом Fe4 - одну  $\mu_3$ -O, три  $\mu$ -Piv и одну  $\eta_2$ -Piv группы. Все атомы цинка находятся в тетраэдрическом окружении атомов кислорода: атом Zn1 координирует одну  $\mu_4$ -O и две  $\mu$ -Piv группы и одну молекулу воды, каждый атом Zn2 и Zn3 – одну  $\mu_4$ -O и три  $\mu$ -Piv группы. Одна из мостиковых групп связывает атом Zn3 гексаядерного фрагмента {Fe<sub>3</sub>Zn<sub>3</sub>O<sub>2</sub>} с атомом Fe4 (Zn3...Fe4 3.9425(10) Å). Дополнительно, между H атомом координированной молекулы H<sub>2</sub>O и атомом O мостиковой карбоксилатной группы O9, а также атомом O сольватной молекулы эфира формируются водородные связи (O1W–H...O9: O...O 2.750 Å, H...O 1.91 Å, угол O–H–O 145.8°; O1W–H...O1S: O...O 2.647 Å, H...O 1.75 Å, угол O–H–O 156.5°) (рис. 3.3a).

Введение дополнительного субстрата 1,10-фенантролина приводит к формированию комплекса [Fe<sub>3</sub>Zn<sub>2</sub>(O)<sub>2</sub>(Piv)<sub>9</sub>(phen)] (**4**) металлоостов которого

перестраивается в пентаядерный фрагмент (рис. 3.4б). В итоге строение металлоостова **4** можно представить в виде треугольника  $\{\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})\}$  ( $\text{Fe}\dots\text{Fe}$  2.9659(13)–3.3956(12) Å, атом O1M выходит из плоскости Fe1Fe2Fe3 на 0.375(4) Å) и тетраэдра  $\{\text{Fe}_2\text{Zn}_2\text{O}\}$  с общей стороной Fe2Fe3 ( $\text{Zn1}\dots\text{Zn2}$  3.0028(11) Å,  $\text{Zn}\dots\text{Fe}$  3.2153(12)–3.3599(12) Å). Атомы цинка связаны между собой атомами железа (Fe2 и Fe3) одной  $\mu_4\text{-O}$  и пятью  $\mu\text{-Piv}$  группами (одна из карбоксилатных групп разупорядочена по двум позициям). Все атомы железа находятся в октаэдрическом окружении: атомы Fe2 и Fe3 координируют одну  $\mu_3\text{-O}$ , одну  $\mu_4\text{-O}$  и четыре Piv группы, атом Fe2 – одну  $\mu_3\text{-O}$ , две  $\mu_4\text{-O}$  и три  $\mu\text{-Piv}$  группы, атом Fe1 – одну  $\mu_3\text{-O}$ , три  $\mu\text{-Piv}$  группы и хелатную молекулу 1,10-phen (рис. 3.4а).



**Рисунок 3.4** - Строение металлокарбоксилатного остова комплекса **4** (а) (Вu группы не показаны для ясности) и  $\{\text{Fe}_3\text{Zn}_2\text{O}_2\}$  металлооксидного остова (б) (Моноклинная модификация в пространственной группе  $P2_1/n$ ).

Окружение каждого атома цинка соответствует тригональной бипирамиде ( $\tau(\text{Zn1}) = 0.72$ ,  $\tau(\text{Zn2}) = 0.65$  [194]) за счет координации одной  $\mu_4\text{-O}$  и четырех  $\mu\text{-Piv}$  групп.

Для оценки магнитного состояния атомов и степени окисления железа были изучены спектры Мессбауэра синтезированных соединений. На рис. 3.5 представлены дублетные спектры парамагнитных комплексов **1**, **3** и **4** при  $T = 300$  и 16 К (для **III**) в нулевом магнитном поле.

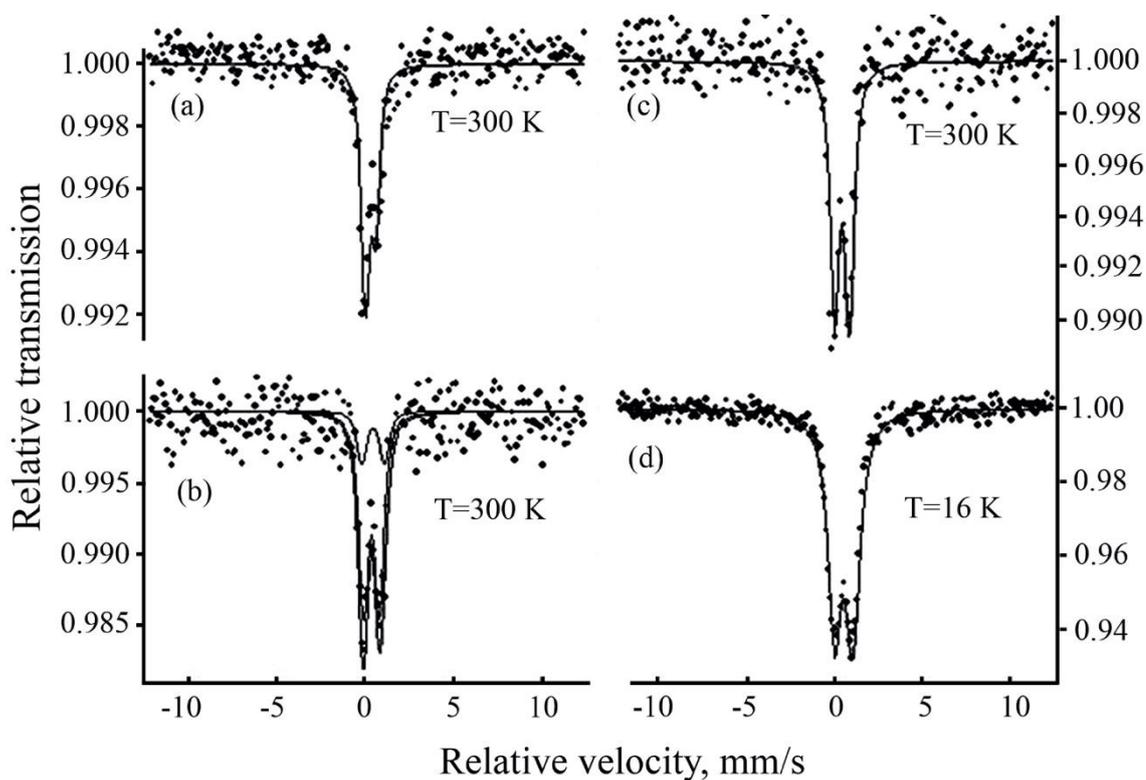


Рисунок 3.5 – Спектры Мессбауэра комплексов **1** (a), **3** (c, d), **4** (b)

Таблица 3.2 Параметры форм Fe в образцах **1**, **3**, **4**

Комплекс	T, К	Форма Fe	$\delta$	$\Delta$	$\Gamma$	A, $\pm 0.05$
			$\pm 0.03$ mm/s			
<b>1</b>	300	Fe <sup>3+</sup> (парамагн.)	0.36	0.77	0.44	1.00
<b>3</b>	300	Fe <sup>3+</sup> (парамагн.)	0.40	0.90	0.64	1.00
	16	Fe <sup>3+</sup> (парамагн.)	0.54	1.02	0.87	6.8
<b>4</b>	300	Fe <sup>3+</sup> (парамагн.)	0.39	0.85	0.54	0.79
		Fe <sup>3+</sup> (парамагн.)	0.47	1.27	0.57	0.21

$\delta$  – изомерный сдвиг  $\alpha$ -Fe;

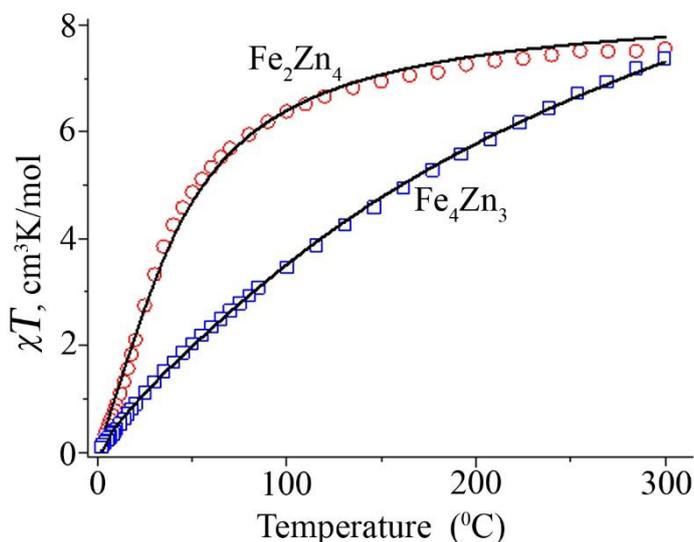
$\Delta$  – квадрупольное расщепление;

$\Gamma$  – ширина линии;

A – содержание в образце

Значения изомерных сдвигов ( $\delta$ ) и квадрупольных расщеплений ( $\Delta$ ) позволяют сделать вывод о наличии в комплексах высокоспиновых ионов Fe<sup>3+</sup> в октаэдрическом окружении атомов O, что согласуется с рентгеноструктурными данными и магнитными измерениями. Ионы железа(II) в составе комплексов отсутствуют.

Магнитные характеристики **1** и **3** были исследованы путем измерения зависимости молярной магнитной восприимчивости ( $\chi_M$ ) от температуры в интервале от 4 до 300 К в поле  $H = 0.5$  кЭ. При понижении температуры от 300 до 4 К значения  $\chi_M T$  монотонно уменьшаются от  $7.56 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$  для **1** и  $7.77 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$  для **3** до  $0.33 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$  для **1** и  $0.43 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$  для **3**, соответственно (рис. 3.6). 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  $17.5 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$  соответственно) при комнатной температуре, что в совокупности с ходом кривой  $\chi_M T(T)$  свидетельствует о доминировании антиферромагнитных взаимодействий в исследуемом соединении (рис. 3.6).



**Рисунок 3.6** - Температурные зависимости  $\chi T$  (а) и расчётные кривые (сплошные линии) для **1** и **3**.

Интерпретация экспериментальной кривой  $\chi_M T(T)$  для комплексов **1** и **3** проводилась на основе изотропных спин-гамильтонианов для двух (1) и четырех (2) магнитно-эквивалентных ядер со спином  $S = 5/2$ , соответственно.

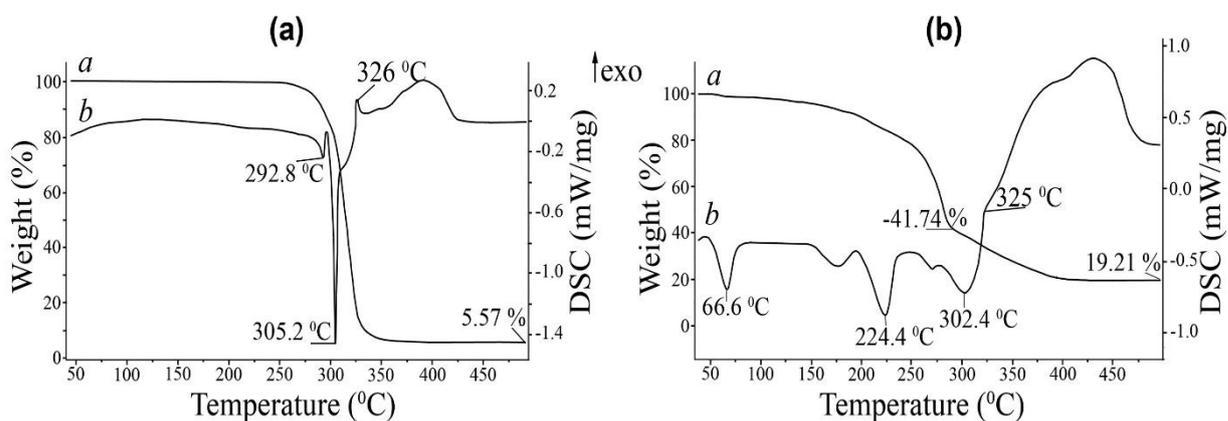
$$\hat{H} = -2J_{12}S_1S_2 + \beta H(g_1S_1 + g_2S_2) \quad (1)$$

$$\hat{H} = -2J_{12}S_1S_2 - 2J_{13}S_1S_3 - 2J_{23}S_2S_3 - 2J_{24}S_2S_4 - 2J_{34}S_3S_4 + \beta H(g_1S_1 + g_2S_2 + g_3S_3 + g_4S_4) \quad (2)$$

Наилучшее соответствие рассчитанной и экспериментальной зависимостей  $\chi_M T$  от  $T$  для **1** достигается при параметрах  $J_{12} = -3.05 \text{ см}^{-1}$ ,  $g_1 =$

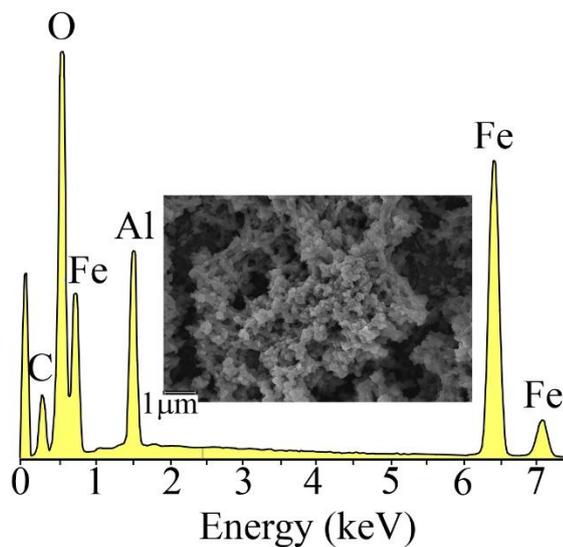
$g_2 = 1.99$ , концентрация парамагнитных ионов 4.2% с  $S = 5/2$  ( $R^2 = 8.8 \cdot 10^{-4}$ ,  $R^2 = \sum[(\chi_{MT})_{\text{exp}} - (\chi_{MT})_{\text{calc}}]^2 / (\sum(\chi_{MT})_{\text{exp}}^2)$ ). Наилучшее соответствие рассчитанной и экспериментальной зависимостей  $\chi_{MT}$  от  $T$  для **3** достигается при параметрах  $J_{12} = -0.4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{13} = -13.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{23} = -3.6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{24} = -27.2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{34} = -30.1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g_1 = g_2 = g_3 = g_4 = 2$ , концентрация парамагнитных ионов 6% со  $S = 5/2$  ( $R^2 = 4.7 \cdot 10^{-4}$ ). Таким образом совокупность данных показывает, что полученные параметры обменных интегралов коррелируют с длинами связей и углами во фрагментах  $\{\text{Fe}(\mu\text{-O})\text{Fe}\}$  и дополняют подобные корреляции описанные в работе [195].

Термическое поведение **1** и **3** было изучено методом СТА в атмосфере аргона с одновременной регистрацией ТГ и ДСК (рис. 3.7). Образцы характеризуются разной термической устойчивостью и различным протеканием термической деструкции. Характер термолиза карбоксилатов металлов определяется типом структурной организации и прочностью связей в молекуле. В обсуждаемых комплексах основными связями являются М–О,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{COO}$ , С–Н и С–С. Достаточно легко (это подтверждается литературными данными, например, [198, 199]) разрываются первые два типа, а также может осуществляться перенос водорода с углеводородного радикала на кислород, что обуславливает удаление образующейся  $\text{H}^{\text{iv}}$ . Комплекс **1** устойчив до 241 °С, тогда как в **3** первые признаки потери массы начинаются уже при 45 °С, что обусловлено наличием внешнесферных летучих молекул эфира ( $m_{\text{calc.}} = 6\%$ ). В интервале температур 241-375 °С для **1** (рис. 3.7а) зафиксирован только один этап термической деструкции комплекса ( $\Delta m = 94.43 \%$ ). Интенсивный эндотермический пик с экстремумом при 305 °С соответствует плавлению с последующим разложением вещества. Для **3** до 225 °С наблюдается постепенное уменьшение массы образца ( $\Delta m = 15.4 \%$ , рис. 3.7б).



**Рисунок 3.7** – ТГ (a) и ДСК (b) кривые комплексов **1** (a) и **3** (b)

Ранее исследованные процессы термолитза карбоксилатных комплексов [198, 199] свидетельствуют об образовании в диапазоне 200-370 °С разнообразных низкомолекулярных углерод-содержащих продуктов ( $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$  и др.) и именно на этот температурный интервал приходится максимальная потеря массы комплексов **1** и **3**.



**Рисунок 3.8** - EDX спектр конечного продукта термолитза

Экзотермические эффекты с экстремумами при 326 °С (**1**) / 325 °С (**3**) соответствуют сублимации продуктов термолитза (на крышке тиглей после экспериментов в обоих случаях наблюдается золотисто-коричневый налет). Остаток после термического анализа **1** и **3** по данным РФА и EDX

представляет собой аморфную фазу, состоящую преимущественно из  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с незначительным содержанием углерода (рис. 3.8). (Al-пик обусловлен материалом тигля, в котором производился термолиз). Масса остатка **1** в расчете на оксид  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  составляет всего 5.6 %, что примерно в 2 раза ниже ожидаемой расчетной величины ( $m_{\text{calc.}}=11\%$ ). Масса остатка **3** в отличие от **1** ниже расчетной всего на 4%. ( $m_{\text{calc./found.}}=23\% / 19\%$ , соответственно). Возможно, летучесть **1** обусловлена бóльшим содержанием атомов цинка по отношению к железу в составе кластера. (Летучесть гомо- и гетерометаллических комплексов, содержащих атомы цинка, характерна не только для карбоксилатных структур, но и другими лигандами, например, дитиокарбаматными [200])

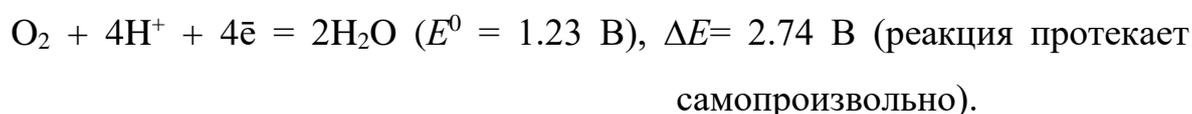
### 3.1.2 Синтез и строение $[\text{Fe}^{3+}\text{-Mn}^{2+/3+}]$ комплексов

Ионы марганца в карбоксилатных системах могут проявлять несколько устойчивых степеней окисления, что открывает возможность для получения принципиально различных соединений путем варьирования температурных и окислительно-восстановительных условий при термолизе реакционной массы, полученной на первой стадии гибридного синтеза. Заметим, что наибольшее число публикаций посвящено трехъядерным карбоксилатным комплексам общей формулой  $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6(\text{L})_3]^z$  ( $z = 1+, 0$ ) с ионами  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$ ; менее изученными являются гетерометаллические системы, в том числе  $\{\text{Fe-Mn}\}$  комплексы [27, 201-209]. Хотя перечисленные карбоксилаты, безусловно, можно использовать в качестве блоков для формирования новых кластеров, в данной работе мы предлагаем новый подход к синтезу исходных гетероядерных пивалатных комплексов-блоков, пригодных для получения сложных гетерометаллических  $\{\text{Fe-Mn}\}$  архитектур с необычными электронными характеристиками.

Для удаления сольватной и координированной пивалиновой кислоты ( $\text{HPiv}$ ) из аморфного исходного соединения («Реагент») был проведен

термолиз в воздушной и инертной атмосфере (для стабилизации  $Mn^{+2}$ ) при  $T = 90$  °C. Масса десорбированной  $HPiv$  составила 0.09/0.34 г (27.5/28.7%), соответственно ( $m(HPiv)_{calc.}=28.1$  %). Кристаллизацией полученных термической обработкой веществ (в атмосфере аргона и на воздухе) из ацетона и эфира, соответственно, были выделены кристаллы комплексов с различным соотношением Fe : Mn. Состав комплекса, полученного термолизом в аргоне и кристаллизацией из ацетона, соответствует формуле  $[Fe^{III}_2Mn^{II}_4(O)_2(Piv)_{10}(HPiv)_4]$  (**5**); состав комплекса, полученного термолизом на воздухе и кристаллизацией из эфира, соответствует формуле  $[Fe^{III}_4Mn^{III}_2(O)_2(Piv)_{12}(O_2CH_2)(HPiv)_2] \cdot Et_2O$  (**6**), в котором оба атома металла оказались трехвалентными (соотношение Fe : Mn в комплексе **6** подтверждено анализом на металлы методом ICP, см. Экспер. часть).

Формирование комплекса **6**, в котором ион  $Mn(II)$  (присутствующий в **5**) окисляется до  $Mn(III)$  кислородом воздуха, связано с разностью стандартных потенциалов:

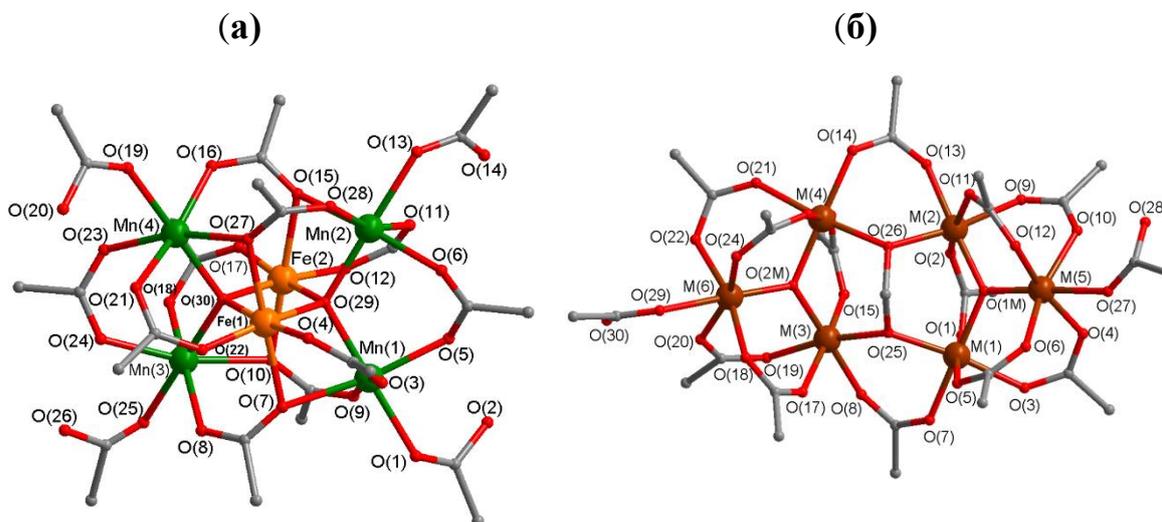


Кроме того, в продукте окисления наблюдается неожиданное образование дианиона  $[O_2CH_2]^{2-}$ , стабилизированного связыванием с четырьмя атомами металла в кластерном остоле. В итоге, по данным РСА комплексы  $[Fe_2Mn_4(O)_2(Piv)_{10}(HPiv)_4]$  (**5**) и  $[Fe_4Mn_2(O)_2(Piv)_{12}(O_2CH_2)(HPiv)_2] \cdot Et_2O$  (**6**) имеют молекулярное строение.

Кристаллографические данные и параметры эксперимента для **5** и **6** приведены в Приложении А2 и doi:10.7868/S0132344X17060056.

Комплекс **5** кристаллизуется в ромбической сингонии, группа  $Pbca$  (рис. 3.9, основные длины связей и межатомные расстояния приведены в табл. 3.3). Металлоостов комплекса представляет собой фрагмент  $\{Fe_2Mn_4O_2\}$  (два тетраэдра с общей стороной  $Fe1Fe2$ , рис. 3.9a), в котором центральные атомы

Fe1 и Fe2 связаны между собой и четырьмя периферийными атомами марганца(II)  $\mu_4$ -мостиковыми оксо-группами.



**Рисунок 3.9** - Молекулярные структуры **5** (а) и **6** (б) ( $M(i) = 2/3\text{Fe}$  и  $1/3\text{Mn}$ ,  $i=1-6$ ); (атомы Н, метильные группы при карбоксилатных лигандах и сольватные молекулы не показаны).

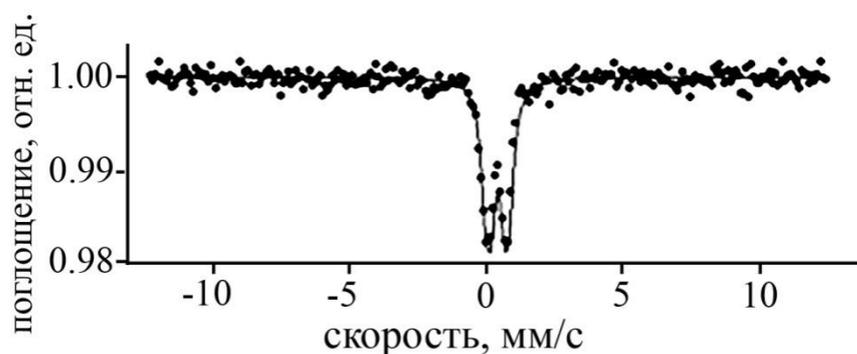
Дополнительно атомы металлов связаны между собой десятью  $\mu_2$ - и  $\mu_3$ -мостиковыми карбоксилатными группами, формируя гексаядерный комплекс, аналогичный известным соединениям  $[\text{M}'_2\text{M}''_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CR})_{10}\text{L}_4]$  ( $\text{M}', \text{M}'' = \text{Mn}^{\text{II/III}}$  [211, 212],  $\text{M}' = \text{Ni}, \text{Co}$ ,  $\text{M}'' = \text{Mn}^{\text{III}}$ ). Кроме того, каждый из четырех атомов марганца(II) координирует по одной концевой молекуле  $\text{NPriv}$ , завершая октаэдрическое окружение вокруг ионов металла.

Комплекс **6** кристаллизуется в триклинной сингонии, группа  $P-1$ . В отличие от **5**, металлоостов **6** можно представить в виде двух треугольников  $\{\text{Fe}_2\text{Mn}\}$ , связанных между собой двумя  $\text{Priv}^-$  и дианионом  $\text{CH}_2\text{O}_2^{2-}$  по одной из сторон (рис. 3.9б; основные длины связей и межатомных расстояний приведены в табл. 3.3). На основании данных РСА выделить позиции атомов Mn и Fe не удалось, несмотря на то, что для иона  $\text{Mn}^{3+}$  должно быть характерное Ян-Теллеровское искажение. 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.

**Таблица 3.3** Основные длины связей и межатомные расстояния (Å) для комплексов **5** и **6**

Расстояние	<b>5</b>		<b>6</b>	
M–O( $\mu_{3/4}$ -O)	M = Fe	1.885(6)–1.894(6)	M = Fe, Mn	1.852(4)–1.965(5)
	M = Mn	2.145(6)–2.165(6)		
M–O(Piv)	M = Mn	2.081(8)–2.317(9)	M = Fe, Mn	1.981(5)–2.059(5)
	M = Fe	1.935(7)–2.267(8)		
M–O(O <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )	-	-	M = Fe, Mn	1.978(4)–2.008(5)
M–O(H <sub>2</sub> Piv)	M = Mn	2.229(9)–2.243(8)	M = Fe, Mn	2.180(5), 2.167(14)
M...M	Fe...Fe	2.826(2)	M = Fe, Mn	3.2774(3)–3.5946(4)
	Mn...Mn	3.710(2), 3.729(2)		
	Fe...Mn	3.116(2)–3.477(2)		

Для твердого образца **5** был изучен квадрупольный спектр Мёссбауэра при 300 К в нулевом магнитном поле. Спектр представляет собой одиночный дублет (рис. 3.10), что может свидетельствовать о структурной эквивалентности всех атомов железа, входящих в молекулу.

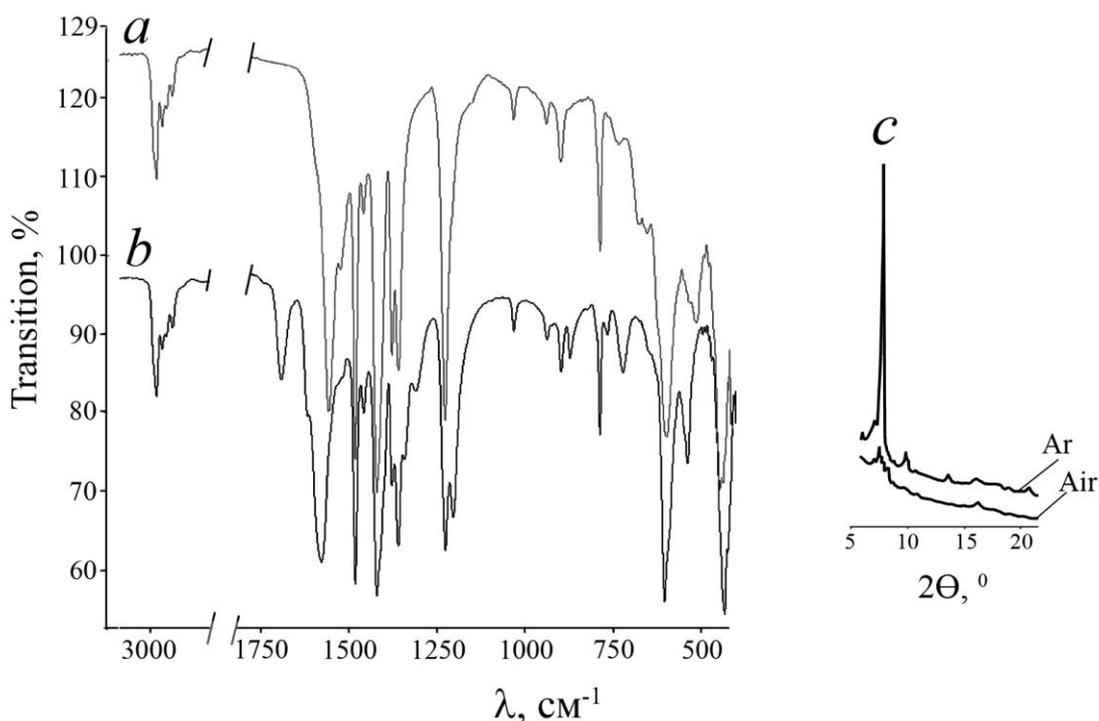


**Рисунок 3.10** - Спектр Мёссбауэра твердого образца **6** ( $T = 300$  К).

Значения изомерного сдвига ( $\delta = 0.42$ ) и квадрупольного расщепления ( $\Delta = 0.67$ ) позволяют сделать вывод о наличии в комплексе высокоспиновых ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрическом окружении атомов O, что согласуется с данными РСА.

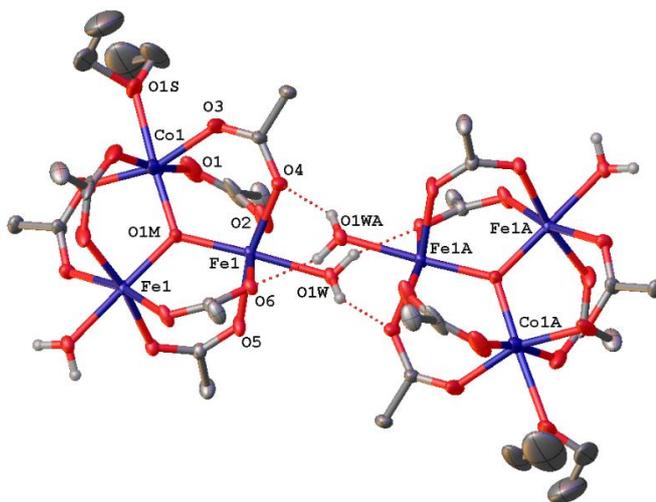
### 3.1.3 Синтез, строение, магнитные и термические свойства $[\text{Fe}^{3+}\text{-Co}^{2+}]$ комплексов: трех- и додекаядерные архитектуры

Также как и Mn, Co склонен к изменению степеней окисления в зависимости от условий протекания реакций. Полученный ионнообменной реакцией комплекс  $[\text{Fe}_2\text{Co}(\text{O})(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_3]$  [27] был подвергнут термолизу в воздушной и инертной атмосфере при  $130\text{ }^\circ\text{C}$  с целью удаления сольватной и координированной пивалиновой кислоты (HPiv) из аморфного соединения. Процесс контролировался гравиметрически и с помощью ИК-спектроскопии путем детектирования исчезновения характерных полос в области  $1700\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ , соответствующих валентным колебаниям атомов  $\text{--OC=O}$  карбоксилатных групп (рис. 3.11*a, б*). В итоге масса десорбированной HPiv составила  $1.28\text{ г} / 1.27\text{ г}$ , что составляет  $\sim 28\%$  ( $m(\text{HPiv})_{\text{calc.}}=27.9\%$ ). Образование различных продуктов на этапе термолиза подтверждают спектры РФА (рис. 3.11*с*).



**Рисунок 3.11** - ИК-спектры Реагента до термолиза (*a*) и после (*b*); дифрактограммы термолизированных форм Реагента (*c*).

При кристаллизации термализованного в инертной атмосфере Реагента в  $(C_2H_5)_2O$  формируется комплекс  $[Fe_2Co(O)(Piv)_6(Et_2O)(H_2O)_2]$  (7), отличающийся от исходного тем, что вместо трех  $HPiv$  к кобальту координируются две молекулы воды и одна  $Et_2O$ . Структура комплексов 7 - 10 выяснена РСА монокристалла (рис. 3.12).



**Рисунок 3.12** – Молекулярная структура комплекса 7  $[Fe_2Co(O)(Piv)_6(Et_2O)(H_2O)_2]$  (пунктиром показаны Н-связи)

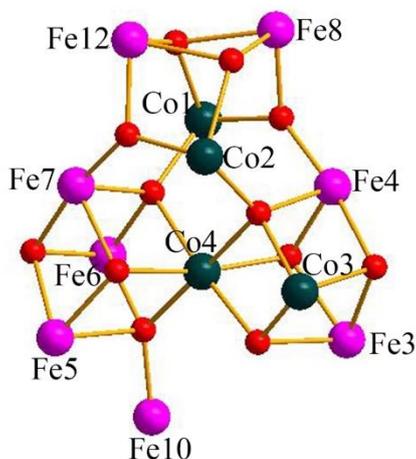
**Таблица 3.4** – Основные длины связей и межатомные расстояния ( $d$ , Å) 7 – 10

Связь	7	8	9	10
Fe-O( $\mu_3$ -O)	1.911(3)	1.843(6)– 2.275(7)	1.8711(16), 1.8466(15)	1.8393(19), 1.8442(19)
Co-O( $\mu_3$ -O)	1.852(6)	1.967(7)– 2.262(6)	1.9616(16)	2.0370(17)
Fe-O(Piv)	2.038(5)–2.106(5)	1.936(7)– 2.062(7)	2.015(2)–2.057(2)	1.990(2)– 2.1913(19)
Co-O(Piv)	2.026(5)–2.040(8)	2.028(7)– 2.115(8)	2.060(2)–2.082(2)	2.051(2)– 2.0781(19)
Fe-L	-	-	2.213(2), 2.2382(19)	-
Co-L	-	-	2.169(2)	2.132(2)– 2.146(2)
Fe-L*	2.093(4)	-	-	2.1525(19)
Co-L*	2.237(10)	-	-	-
Fe...Fe	3.3153(18)	3.091(2)– 3.351(2)	3.2358(7)	3.1934(6)
Fe...Co	3.2565(16)	3.033(2), 3.598(2)	3.3017(6), 3.2990(6)	3.2916(6), 3.3901(6)
Co...Co	-	3.321(2)– 4.490(2)		

L = pum, phen; L\* =  $H_2O$ ,  $Et_2O$

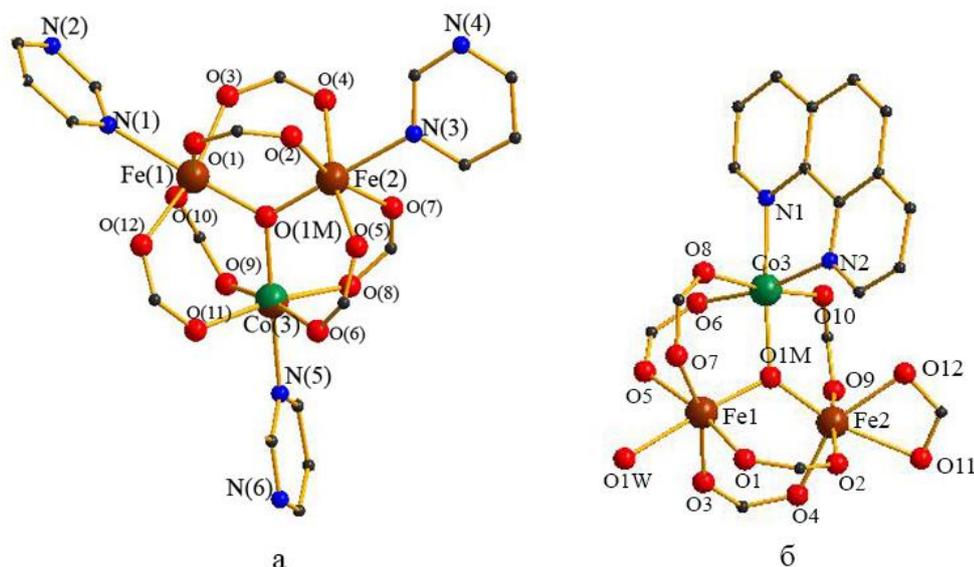
Кристаллографические данные и параметры эксперимента приведены в Приложении А3. Комплекс **7** кристаллизуется с координированной молекулой Et<sub>2</sub>O и двумя молекулами воды в моноклинной пространственной группе C2/c с двойной осью, проходящей вдоль связи Co1-O1M (рис. 3.12). Ионы металлов соединены тремя парами карбоксилатных групп с расстояниями Fe-O, типичными для высокоспинового иона Fe<sup>3+</sup> в металлооксидном фрагменте {MO<sub>6</sub>}. В полученном треугольном ядре {Fe<sub>2</sub>CoO} μ<sub>3</sub>-O-группа смещена от центра в сторону иона кобальта(II) (табл. 3.4). Полиэдр {MO<sub>6</sub>} каждого иона металла, который дополняется атомом кислорода воды для Fe и молекулы Et<sub>2</sub>O для Co имеет искаженную октаэдрическую геометрию. Этот тип оксокарбоксилатного металлического ядра типичен для трехъядерных гетерометаллических комплексов железа(III). В кристалле **7** образует бесконечные цепи, которые проходят вдоль кристаллографической оси c водородными связями между координированными молекулами воды и карбоксилатными группами соседних молекул (O...O 2.764(7) и 2.718(7), OHO 152.8(3) и 159.2(3)°).

Кристаллизация термолизованного на воздухе Реагента в ацетоне приводит к формированию двенадцатиядерного комплекса [Fe<sub>8</sub>Co<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-OMe)<sub>2</sub>(Piv)<sub>16</sub>] H<sub>2</sub>O (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OC (**8**), металлооксидный остов которого включает 8 атомов железа и 4 атома кобальта, формирующие кубановую структуру (рис. 3.13).



**Рисунок 3.13** – Металлоостов **8** (Атомы водорода и трет-бутильные группы не показаны для ясности).

Состав концевых лигандов в **7** можно изменить, если перекристаллизацию реакционной массы проводить в горячем MeCN (70 °С) в присутствии N-доноров, рум или phen. В этом случае были выделены кристаллы аддукты  $[\text{Fe}_2\text{Co}(\text{O})(\text{Piv})_6(\text{Pym})_3]$  (**9**) и  $[\text{Fe}_2\text{Co}(\text{O})(\text{Piv})_6(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]$  (**10**) с координированными молекулами донорных оснований (рис. 3.14). Металлооксидные фрагменты представляют собой трехъядерный металлостов, в вершинах которого находятся два атома железа и один атом кобальта. В комплексе **9** к каждому атому металла координируется по одной молекуле пиримидина. Одна из плоскостей пиримидинового гетероцикла располагается перпендикулярно двум другим.



**Рисунок 3.14** – Молекулярные структуры комплексов **9** и **10**. (Атомы водорода и *tert*-бутильные группы не показаны для ясности).

В комплексе **10** фенантролин координируется к атому кобальта. Прочность связывания азота с металлическими центрами выше в случае комплекса **10** с фенантролином ( $\approx 2.13 \text{ \AA}$ ), тогда как длина связи Co – N в **9** составляет  $2.19 \text{ \AA}$ . Кроме того, в **10** присутствует координированная молекула воды, образующая межмолекулярную водородную связь с соседним фрагментом, формируя таким образом димеры (рис. 3.15). Атомы металлов в обоих комплексах находятся октаэдрическом окружении ионов кислорода (для атомов железа данный факт подтверждается данными спектроскопии Мессбауэра).