

Глава 5. Особенности комплексообразования с биоцидными лигандами

В живых организмах комплексные соединения представлены в виде молекул с аминокислотами, белками, углеводами, нуклеиновыми кислотами, порфиринами и др. соединениями. Большинство процессов жизнедеятельности протекают с участием комплексов, например, в белках гемоглобина и миоглобина (клеточное дыхание) комплексообразователем выступает железо, витамин В₁₂ (кобаламин) является простетической группой ферментов дегидрогеназ, в хлорофилле – магний, обеспечивающий протекание фотосинтеза, координационные соединения цинка в составе ферментов гидролаз (более 100 ферментов) участвуют в гидролизе различных сложноэфирных связей и т.д. В настоящее время одно из актуальных направлений исследования медицинской химии связано с изучением процессов комплексообразования с различными биологически активными (биоцидными) лигандами, поскольку уже достоверно установлено, что такие агенты способны проявлять противовоспалительные (комплексы меди(II), золота(I, III)), противоопухолевые (комплексы Pt(II, IV)), противоанемичные (Fe(II, III), Co(II)) и др. свойства. Благодаря особенностям строения, пространственного расположения функциональных групп, размера и другим характеристикам металлокомплексов, отдельные соединения способны реализовывать одновременно несколько механизмов терапевтического действия с участием таких потенциальных биомишеней, как ферменты, мембраны, ДНК, РНК, протеины, что создает благоприятные возможности для получения на их основе препаратов с широким спектром действия. К числу предпочтительных требований к биоцидным лигандам можно выделить следующие: 1) наличие гидрофильных и липофильных фрагментов, обеспечивающие возможность транспорта как в водных средах (кровь, лимфа, цитоплазма), так и прохождение через гидрофобные мембранные структуры; 2) присутствие групп, способных образовывать ионные и водородные связи с фрагментами биомолекул; 3) наличие структурных элементов (например,

плоских, циклических), которые могут интеркалировать между соответствующими фрагментами биомолекул и др. К лигандам, удовлетворяющим данные требования, относятся соединения, содержащие группы -ОН, -СООН, -NH₂, -NSC₂ и др. В данной главе представлены синтетические аспекты координационных соединений, полученных на основе лигандов дитиокарбаминовой кислоты, с анионами 2-фуранкарбоновой кислоты и N-донорными лигандами; для всех полученных соединений установлены структуры методом РСА, определены магнитные характеристики (ЭПР, ЯМР, спектроскопия Мессбауэра), термическое поведение и биологическая активность.

5.1 Дитиокарбаматные комплексы Zn, Cu и Au

Дитиокарбаматные комплексы, содержащие в своем составе NCS₂-группу широко используются в качестве реагентов в аналитической химии, флотации, экстракции, медицине. Структурно дитиокарбаматные группы способны выполнять бидентатно-циклическую и бидентатно-мостиковую функцию, образуя с атомами металлов различные хелатные комплексы. Соединения, в которых комплексообразователь частично координационно ненасыщен, проявляют способность к обратимому присоединению молекул органических донорных оснований. При этом образующиеся комплексы - аддукты, представляют практический интерес, так как проявляют молекулярную летучесть в вакууме. Последнее позволяет использовать их для получения пленочных сульфидов переходных металлов (с полупроводниковыми или люминесцентными свойствами) методом газофазного химического осаждения [274]. Кроме того, дитиокарбаматные комплексы металлов, проявляют биологическую активность, поскольку известно, что соли замещенных дитиокарбаминовой кислоты, хорошо зарекомендовали себя в качестве пестицидов, фунгицидов неспецифического действия, которые после проникновения в организм патогена нарушают биохимические процессы с

участием ферментов, содержащих сульфогидрильные (SH)-группы (биосинтез, транспорт энергии), а также средств для лечения алкогольной зависимости [275, 276].

5.1.1 Супрамолекулярные комплексы $[M\{NH(CH_2)_4O\}\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_2] \cdot L$ ($M = Zn, {}^{63}Cu$ (II); $L = NH(CH_2)_4O, CH_2\{N(CH_2)_4O\}_2, C_2H_4\{N(CH_2)_4O\}_2, CHCl_3, CCl_4$): синтез, строение, спектральные и термические свойства

Сольватация морфолиновых аддуктов диэтилдитиокарбаматных комплексов цинка и меди(II) состава $[M\{NH(CH_2)_4O\}\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_2]$ бензолом и морфолином [277, 278] сопровождалась формированием в кристаллической решетке упорядоченной системы молекулярных каналов для внешнесферных сольватных молекул и структурной унификации изомерных форм аддуктов. В случае сольватации молекулами хлоруглеводородов ($CH_2Cl_2, C_2H_4Cl_2$) произошла неожиданная перегруппировка, в которой позиции атомов хлора были заняты морфолиновыми гетероциклами – $[Zn\{NH(CH_2)_4O\}\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_2] \cdot CH_2\{N(CH_2)_4O\}_2$, **31** и $[Zn\{NH(CH_2)_4O\}\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_2] \cdot NH(CH_2)_4O \cdot C_2H_4\{N(CH_2)_4O\}_2$ **32**. (Синтез, кристаллографические данные и параметры эксперимента для комплексов приведены в Приложении A11 и doi:10.1007/s11502-008-2022-0 (**31**); 10.1134/S107032840711005X (**32**)).

В состав нецентросимметричных супрамолекулярных комплексов **31** и **32** входят две молекулы аддукта $[Zn\{NH(CH_2)_4O\}\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_2]$ и внешнесферная молекула диморфолинометана (**31**) /диморфолиноэтана и морфолина (**32**) (рис. 5.1 а-в). Атомы кислорода в сольватных молекулах образуют водородные связи с молекулами двух аддуктов, при участии атомов водорода -NH групп координированных морфолиновых гетероциклов (табл. 5.1). Так как молекулы комплексов структурно похожи, рассмотрим структурную организацию на примере **31**. В молекулах аддуктов, входящих в состав супрамолекулярного комплекса, каждый из атомов цинка S,S'-

бидентатно координирует по два Dtc лиганда и N-монодентатно молекулу морфолина, образуя хромофор $[ZnS_4N]$ (КЧ = 5). Однако, несмотря на значительное структурное подобие молекул аддуктов, они обнаруживают структурную неэквивалентность: далее молекулы “А” - с атомом Zn(1) и “В” – Zn(2).

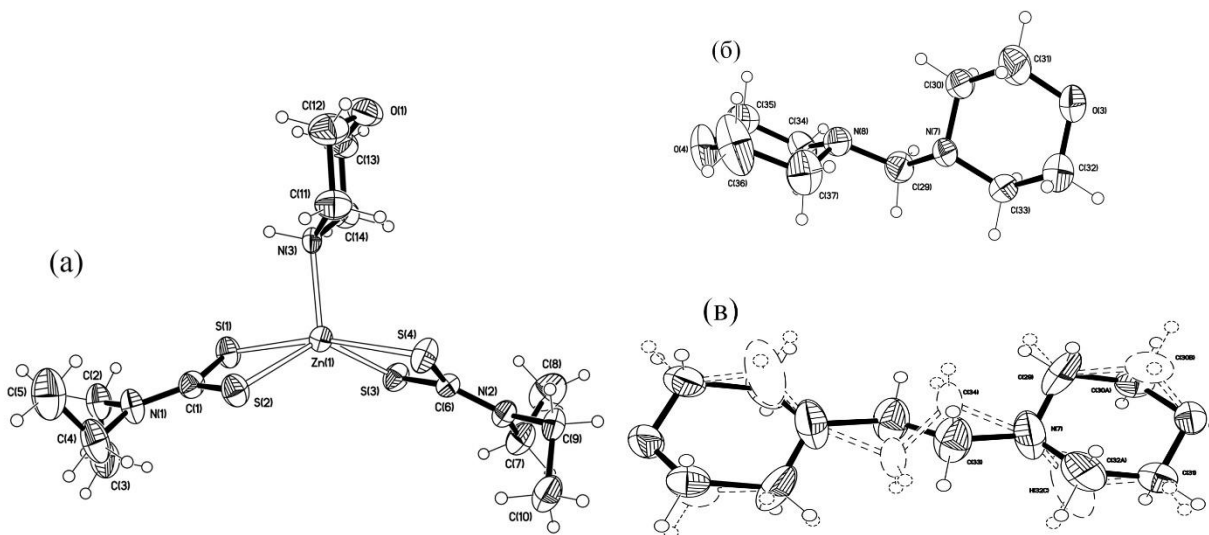


Рисунок 5.1 – Молекулярная структура комплекса **31** (а), молекула диморфолинометана (б) и диморфолиноэтана (в) (эллипсоиды 50% вероятности).

Таблица 5.1 - Водородные связи в структуре **31** и **32**

Связь N-H...O		Расстояние, Å			Угол, град.
		N-H	H...O	N...O	N-H...O
31	N(3)-H(3)...O(3) ^a	0.92	2.03	2.929(5)	165
	N(6)-H(6)...O(4) ^b	0.92	2.28	3.149(5)	158
32	N(3)-H(3)...O(3)	0.92	2.17	3.053(2)	160
	N(6)H(6)...O(4),N(8)	0.92	2.26	3.182(1)	176

Симметрические преобразования: (a) $-x+1, y-1/2, -z+1$; (b) $-x+2, y+1/2, -z+1$.

Рассмотрим подробнее структурные различия между обсуждаемыми молекулами. В составе аддуктов дитиокарбаматные лиганды структурно неравноценны. Для всех них характерен анизобидентатный способ

координации: во всех четырех случаях одна из связей Zn–S (2.332 – 2.362 Å) заметно прочнее другой (2.519 – 2.622 Å). Кроме того, молекула “А” включает лиганды, в наибольшей степени различающиеся прочностью связывания. Бидентатная координация =NC(S)S– групп приводит к образованию малоразмерных четырехчленных металлоциклов [ZnS₂C]. Значения торсионных углов Zn–S–S–C и S–Zn–C–S близкие к 180° свидетельствуют о плоскостном строении обсуждаемых циклов (табл. 3). Лишь в молекуле аддукта “А” для цикла, включающего атом С(6), обнаружено тетраэдрическое искажение плоскостной геометрии (которое можно представить как перегиб цикла вдоль оси S–S). Для всех металлоциклов характерны весьма короткие расстояния Zn...C/S...S: (2.842 – 2.891 Å)/(2.934 – 2.956 Å). Углы между плоскостями [ZnS₂C] составляют 48.22° и 45.94° для атомов Zn(1) и Zn(2), соответственно.

Значения соответствующих торсионных углов указывают на плоскостную конфигурацию группировки C₂NCS₂ во всех лигандах за счет примешивания *sp*²– к *sp*³–гибридному состоянию атомов азота и углерода =NC(S)S– групп. Заметные отклонения от плоскости обнаруживают только атомы С(21) и С(16). Проявления мезомерного эффекта в дитиокарбаматных группах приводит к тому, что длина связей N–C(S)S: 1.321 – 1.346 Å существенно короче связей N–CH₂ (1.455 – 1.498 Å), что отражает для первых значительный вклад двоевязанности в формально ординарную связь. Однако в каждом из четырех Dtc лигандов этот вклад различается.

Прочность связывания координированных молекул морфолина в обсуждаемых молекулах аддукта также достоверно различна: 2.068(4) (“А”) и 2.082(4) Å (“В”). Однако эти величины близки к соответствующим значениям для α-конформера несольватированной формы аддукта состава [Zn{NH(CH₂)₄O}{S₂CN(C₂H₅)₂}₂] (2.077 Å) и его сольватированных форм, [Zn{NH(CH₂)₄O}{S₂CN(C₂H₅)₂}₂].L (L = C₆H₆ – 2.061 Å, NH(CH₂)₄O – 2.091 Å) [279-281]. Для количественной характеристики пространственной ориентации координированных гетероциклов были использованы углы между

биссекторальными плоскостями (проходящими через оба металлоцикла и включающими атомы цинка и углерода =NC(S)S– групп) и соответствующими плоскостями, образованными четырьмя атомами углерода (входящими в состав молекул морфолина). Установлено, что в молекуле аддукта “А” этот угол, 85.1(2)° в большей степени отклоняется от прямого, чем в “В” - 86.1(2)°. Конфигурация шестичленных гетероциклов O(CH₂)₄N в координированных молекулах морфолина и в диморфолинометане, может быть аппроксимирована конформацией “кресло”. Тип геометрии полиэдров цинка [ZnNS₄] (КЧ = 5) примерно промежуточный между ТП и ТБП. Экваториальную плоскость ТБП образуют атом азота морфолина и два наиболее прочно связанных атома серы. Менее прочно связанные атомы серы занимают аксиальные положения.

Таким образом, присутствие в структуре полученных супрамолекулярных комплексов внешнесферных молекул диморфолинометана и 1,2-диморфолиноэтана (вместо изначальных CH₂Cl₂ и C₂H₄Cl₂) указывает на сложный характер протекания процесса сольватации, сопровождающий также химическим взаимодействием хлоруглеводородов с морфолином.

В продолжении изучения процессов сольватации хлоруглеводородами были изучены системы [M{NH(CH₂)₄O}{S₂CN(C₂H₅)₂}]₂ • CHCl₃ (M = Zn (**33**), ⁶³Cu (**34**) и [M{NH(CH₂)₄O}{S₂CN(C₂H₅)₂}]₂ • CCl₄ (M = Zn (**35**), ⁶³Cu (**36**). (Синтез, кристаллографические данные и параметры эксперимента приведены в Приложении А12 и doi:10.1134/S1070328412100090; 10.1134/S1070328416080042. В отличие от комплексов **31** и **32**, молекулы хлороформа и четыреххлористого углерода в комплексах **33** - **36** никаких структурных перестроек не претерпевают.

Элементарная ячейка соединений **33** и **35** включает молекулы аддукта [Zn{NH(CH₂)₄O}{S₂CN(C₂H₅)₂}] и внешнесферные сольватные молекулы CHCl₃ / CCl₄ (рис. 5.2). Проекция кристаллической структуры на плоскость *ac* (рис. 5.2) позволяет отметить наличие в решетке упорядоченной системы

каналов, заселенных сольватными молекулами «гостей» – CHCl_3 (**33**) или CCl_4 (**35**). Стенки каналов сформированы молекулами аддуктов – «хозяев». Один из таких каналов проходит через центр элементарной ячейки в направлении оси u . Выявленная система, в совокупности с отмеченным характером взаимодействий между молекулами «хозяев» и «гостей», позволяет классифицировать соединения **33** и **35** как супрамолекулярные со структурой типа решетчатых клатратов.

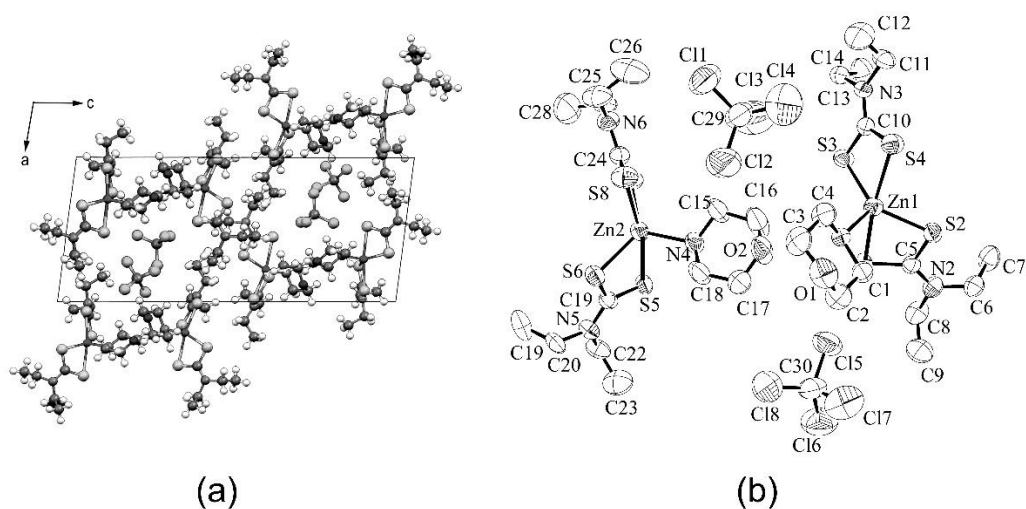
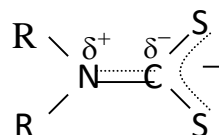


Рисунок 5.2 – (а) Кристаллическая упаковка в кристалле **33**; (б) – фрагмент молекулярной структуры **33**

В несольватированной части аддукта $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ комплексообразователь $\text{S,S}'$ -бидентатно координирует два структурно неэквивалентных лиганда Edtc (как и ожидалось из данных MAS ЯМР ^{13}C) и N -монодентатно – молекулу морфолина, образуя хромофор $[\text{ZnS}_4\text{N}]$; КЧ(Zn) 5. Дитиокарбаматные лиганды обнаруживают анизобидентатный способ координации: одна связь Zn-S ($2.314 \div 2.337 \text{ \AA}$ **33** / $2.316 \div 2.338 \text{ \AA}$ **35**) заметно короче другой ($2.581 \div 2.641 \text{ \AA}$ **33** / $2.522 \div 2.685 \text{ \AA}$ **35**). Прочность двух связей Zn-S , а также связывания молекулы морфолина (Zn-N 2.057 \AA в обоих комплексах выше, чем в изомерных молекулах несольватированной формы аддукта (Zn-S $2.406\text{--}2.560 \text{ \AA}$; Zn-N 2.077 и 2.106 \AA). Координация лигандов Edtc приводит к образованию малоразмерных четырехчленных металлоциклов $[\text{ZnS}_2\text{C}]$. За счет проявления мезомерного эффекта связи N-C(S)S ($1.328\text{--}1.336$

Å **33** / 1.309–1.339 Å **35**) в дитиокарбаматных группах заметно короче N–C₂H₅ (1.453–1.471 Å **33** / 1.446–1.501 Å **35**), что отражает вклад двоевязанности в формально одинарную связь и примешивание *sp*²- к *sp*³-гибридному состоянию атомов азота и углерода в группах =NC(S)S–. Последнее обстоятельство определяет избыточный заряд δ[–] на атоме углерода и численно равный ему заряд δ⁺ на атоме азота:



Отсюда ясно, что чем короче связь N–C(S)S, тем бóльшие заряды δ[–] и δ⁺ локализованы на атомах углерода и азота соответственно (и следовательно, тем меньшими значениями хим. сдвига ¹³C будут характеризоваться дитиокарбаматные группы). В соответствии с вышеизложенным резонансный сигнал с большим хим. сдвигом (δ(¹³C) = 202.8 м.д.) следует отнести к атому C(3) **33** в дитиокарбаматной группе с менее прочной связью (1.336 Å), а сигнал с δ(¹³C) = 202.3 м.д. – к атому C(2) в группе =N–C(S)S с длиной связи 1.328 Å.

В **33** и **35** сольватные молекулы CHCl₃ / CCl₄ стабилизируются короткими контактами между атомами хлора и серы одного из Edtc лигандов: Cl(2)...S(1) 3.475 Å **33** / 3.245–3.297 Å **35**, что несколько меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов этих атомов (3.55 Å). Такие контакты с участием сильно поляризующихся атомов отличаются от водородных связей и π-стэкинг-взаимодействий и обусловлены взаимодействием индуцированных диполей в кристалле.

Спектры ЭПР изотопно-замещенных соединений **34** и **36** характеризуются трехосной анизотропией g- и A-тензоров, при этом в каждой из трех ориентаций присутствует по четыре компоненты СТС от ядра ⁶³Cu (I = 3/2). (ЭПР спектр несольватированной формы аддукта (табл. 5.2) отвечает случаю аксиальной симметрии). В области высоких полей присутствуют два интенсивных пика дополнительного поглощения (ДП). Ввиду взаимного

перекрывания компонент СТС различных ориентаций и пиков ДП уточнение рассчитанных параметров ЭПР (табл. 5.3) проводили по результатам компьютерного моделирования.

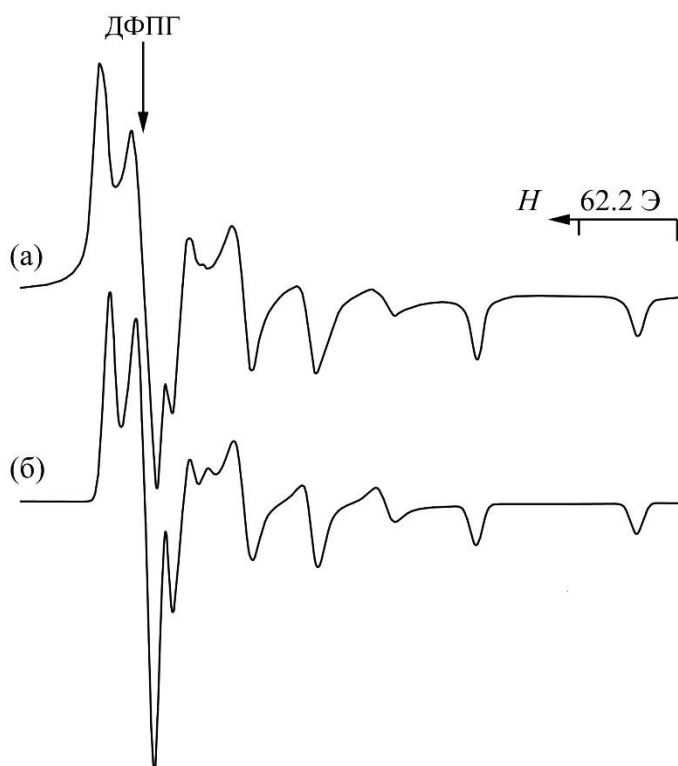


Рисунок 5.3 - Спектры ЭПР изотопно-замещенного соединения **34** в магнитноразбавленном состоянии: экспериментальный (а), теоретически построенный б).

Таблица 5.3 – Параметры спектров ЭПР

Комплекс	g_1	$*A_1^{\text{Cu}}$	g_2	$*A_2^{\text{Cu}}$	g_3	$*A_3$
34	2.123	120	2.066	54	2.017	15
36	2.123	120	2.066	54	2.017	15
[279]**	2.121	135/145	2.038	21/23	2.038	21/23
	2.120	133/143	2.038	21/23	2.038	21/23

*Значения констант СТС даны для нуклидов $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$.

**Данные для двух изомерных форм аддукта.

Характер трехосной анизотропии параметров ЭПР аддуктов **34** и **36** свидетельствует о существенной ромбичности ближайшего окружения

комплексообразователя. Для комплексов меди(II) с КЧ 5 этому условию отвечают полиэдры, промежуточные между тетрагональной пирамидой (ТП) и тригональной бипирамидой (ТБП), а основное состояние неспаренного электрона формируется в результате смешивания $3d_{x^2-y^2}$ - и $3d_z^2$ -АО меди(II). Сравнительный анализ параметров ЭПР (табл. 5.3) позволяет отметить, что у аддуктов переход к сольватированным формам сопровождается антибатным изменением значений A_1^{Cu} и A_2^{Cu} : константы СТС низкопольной ориентации уменьшаются, а промежуточной – возрастают [279-281]. При этом разность значений констант A_1^{Cu} и A_2^{Cu} (параметр Δ) может служить количественной мерой вклада ТБП-составляющей в геометрию полиэдра меди, поскольку было установлено, что меньшему параметру Δ соответствует больший вклад ТБП-составляющей. Для сольватированных аддуктов $\Delta = 66$ Э. Полученный параметр хорошо согласуется с параметром, количественно описывающий полиэдры металлов с КЧ = 5, используя данные РСА. Параметр $\tau = (\alpha - \beta)/60$ (α и β – значения двух наибольших углов $\angle \text{ZnL}$; $\alpha > \beta$). Для правильной ТП (C_{4v}) $\tau = 0$, поскольку $\alpha = \beta$. В регулярной ТБП (C_{3v}) аксиальный угол α (180°) и экваториальный β (120°) определяют $\tau = 1$. Значения параметра τ , лежащие в диапазоне 0–1, характеризуют полиэдры промежуточной геометрии. В соединении **34** угол $\alpha - \text{S}(1)\text{Zn}(1)\text{S}(4)$ – составляет 169.30° , $\beta - \text{S}(2)\text{Zn}(1)\text{S}(3)$ – равен 128.13° . Отсюда $\tau \approx 0.69$ отражает вклад ТБП-составляющей в 69%; в **36** присутствует две структурно-неэквивалентные молекулы аддукта, поэтому для молекулы «А» углы $\text{S}(1)\text{--Zn}(1)\text{--S}(4) - \alpha = 166.99^\circ$ и $\text{S}(2)\text{--Zn}(1)\text{--S}(3) - \beta = 126.86^\circ$, следовательно, $\tau = 0.67$; для «В» $\text{S}(5)\text{--Zn}(2)\text{--S}(7) - \alpha = 171.07^\circ$ и $\text{S}(6)\text{--Zn}(1)\text{--S}(8) - \beta = 127.08^\circ$, $\tau = 0.73$.

Спектр MAS ЯМР ^{13}C сольватированной формы аддукта **33** включает три группы резонансных сигналов: от Edtc лигандов, молекул морфолина и хлороформа (рис. 5.4, табл. 5.4). Первые представлены сигналами ^{13}C групп $=\text{NC}(\text{S})\text{S}-$, $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$. Дублет (1 : 1) резонансных сигналов дитиокарбаматных групп указывает на структурную неэквивалентность Edtc

лигандов в составе **33** (табл. 5.4), которая, однако, может быть как внутри-, так и межмолекулярной.

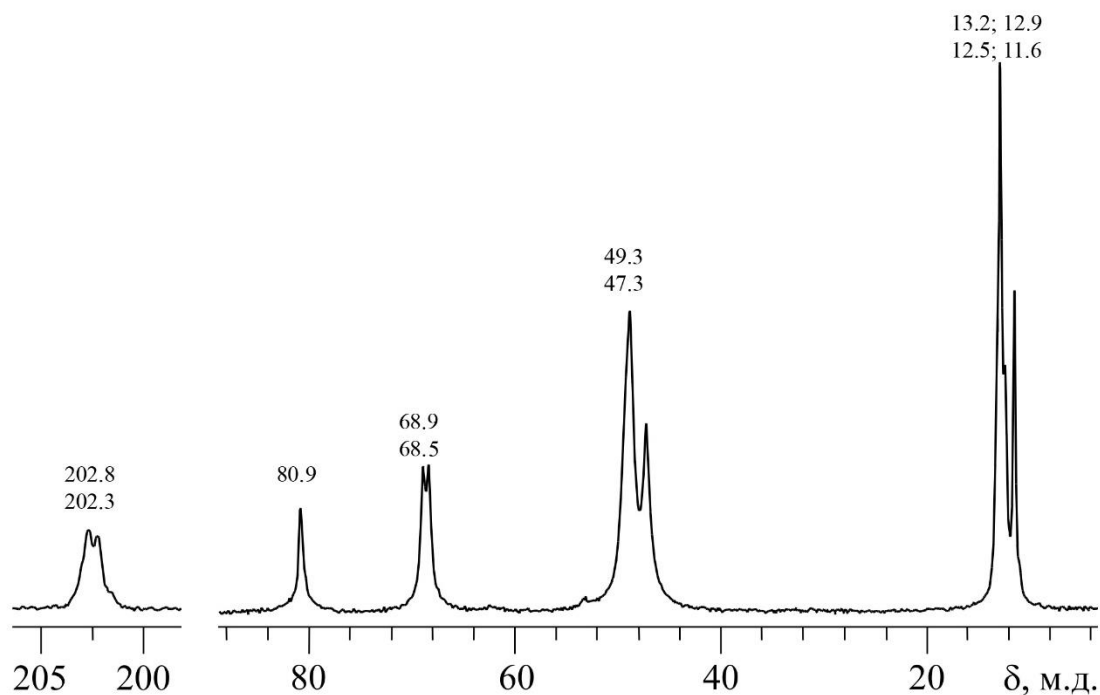


Рисунок 5.4 - Спектр MAS ЯМР ^{13}C соединения **33**. Число накоплений/частота вращения образца 1200/4500 Гц.

Таблица 5.4 - Хим. сдвиги (δ, м.д.) сигналов ЯМР ^{13}C комплекса **33**

Комплекс	EDtc			Mf		CHCl_3
	$=\text{NCS}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{O}-$	$-\text{CH}_2\text{N}=\text{}$	
33	202.8 202.3 (1 : 1)	49.3	13.2, 12.9 12.5, 11.6	68.9 68.5 (1 : 1)	47.3	80.9
[279]	205.8 204.5 203.9	49.7	14.5, 13.4 12.6, 12.3	67.8	51.2	
[282]	206.5	48.6	13.2			
$\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{O}$ [283] CHCl_3 [283]				68.1	46.7	77.2

При этом повышение степени электронного экранирования ядер ^{13}C дитиокарбаматных групп в I (на что указывают меньшие значения хим. сдвигов ^{13}C) в сравнении с исходной натриевой солью (табл. 5.4) согласуется с представлением о ковалентном связывании Edtc лигандов. Молекулы хлороформа и группы $=\text{NCH}_2-$ морфолина представлены в спектре синглетными сигналами ^{13}C , тогда как дублет (1 : 1) сигналов групп $-\text{OCH}_2-$ отражает их структурную неэквивалентность.

Процессы термоллиза в атмосфере аргона были исследованы для комплекса **33**. Кривая ТГ отражает многостадийный процесс термической деструкции соединения (рис. 5.5).

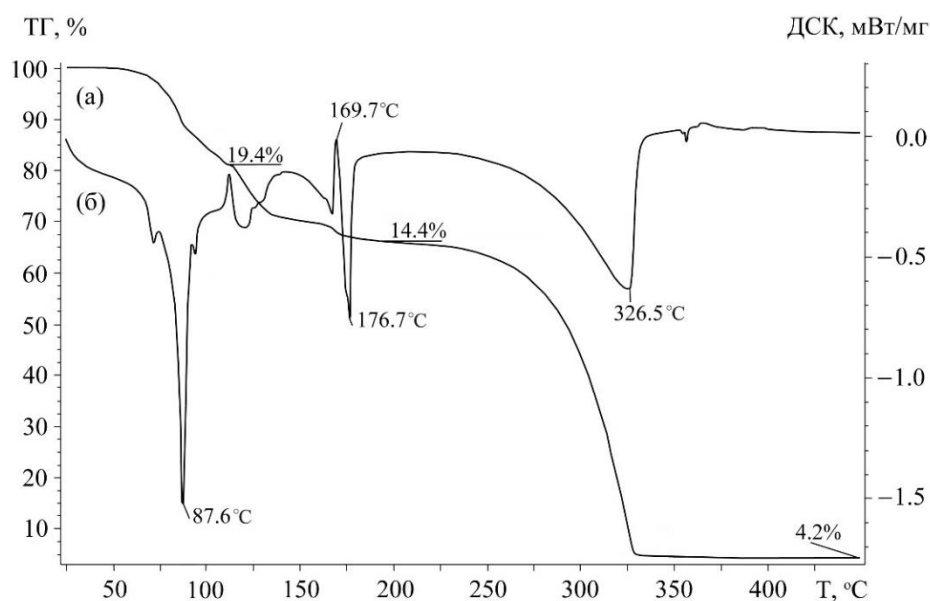


Рисунок 5.5 - Кривые ТГ (а) и ДСК (б) соединения **33**.

Первый этап потери массы (до 113.6°C) обусловлен десорбцией сольватных молекул хлороформа (потеря массы: эксп. 19.4% / расч. 21.01%). Наличие точки перегиба при 88.0°C на этом участке кривой ТГ обусловлено изменением агрегатного состояния образца, чему соответствует эндоэффект на кривой ДСК с экстремумом при 87.6°C ($T_{\text{пл}}$, измеренная независимым образом в стеклянном капилляре, $84\text{--}85^\circ\text{C}$). При 113.6°C на незаконченный первый процесс накладывается начинающаяся десорбция морфолина –

завершается при $\sim 185^\circ\text{C}$ (эксп. 14.4% / расч. 15.33%); начало термической деструкции диэтилдитиокарбамата цинка приходится на 186.6°C . На соответствующем участке кривой ДСК присутствует выраженный экзоэффект (экстремум при 169.7°C), переходящий в эндоэффект (экстремум при 176.7°C), которые отнесены к кристаллизации и последующему плавлению диэтилдитиокарбамата цинка (для индивидуального $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_4]$ экстраполированная $T_{\text{пл}}$ составляет 177.9 и 178°C в капилляре). Третья, завершающая и основная ступень потери массы лежит в диапазоне $185\text{--}330^\circ\text{C}$. Обычно эта стадия обусловлена термолизом «дитиокарбаматной части» аддутов цинка с образованием ZnS ; на кривой ДСК присутствует соответствующий эндоэффект с экстремумом при 326.5°C , обусловленный термическим разложением и испарением вещества. Однако массы остатков (эксп. $4.2\text{--}5.4\%$) оказались в три-четыре раза ниже ожидаемой (расч. 17.16%), причиной чего может быть, наряду с термолизом, собственная летучесть комплекса в условиях проведения термографических экспериментов (динамическая атмосфера аргона) [284].

5.1.2 Связывание Au^{3+} из растворов дитиокарбаматными системами с ионами VO^{2+}

Одной из основных областей практического применения дитиокарбаматов ионного строения является флотационное обогащение сульфидных руд цветных металлов. Дитиокарбаматные комплексы переходных металлов являются перспективными прекурсорами порошковых (включая наноразмерные системы) и пленочных сульфидов, проявляющих полупроводниковые и люминесцентные свойства [285]. К числу актуальных направлений в исследовании дитиокарбаматных комплексов можно отнести их способность к эффективному связыванию золота из кислых растворов, что позволяет рассматривать эти соединения как потенциальные хемосорбенты

для извлечения золота из разбавленных технологических растворов. Использование этого методического приема позволяет получать самые разнообразные по составу и структурной организации новые полиядерные и гетерополиядерные соединения, включающие золото(III, I) [286-289]. Кроме того, дитиокарбаматно-галогенидные комплексы характеризуются высокой цитотоксичностью и поэтому представляют значительный интерес как новый класс перспективных противоопухолевых агентов [290, 291].

При взаимодействии свежесажженного диэтилдитиокарбаматного (**EDtc**) комплекса оксованадия(IV), $[\text{VO}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]$ с раствором AuCl_3 (в 2М HCl) в первые минуты контакта наблюдалось обесцвечивание реакционного раствора, а серый цвет исходного комплекса постепенно менялся на желтый. Через 30–35 мин от начала эксперимента происходит изменение объемного осадка с уменьшением размера частиц (из хлопьевидного в мелкодисперсный), а раствор приобретает изумрудный оттенок. Таким образом, характер отмеченных изменений указывает на образование новых соединений (как в осадке, так и в растворе). В результате протекания гетерогенной реакции в зависимости от концентрации Au^{3+} в растворе формируются различные типы комплексов. В случае сильно разбавленного раствора $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ (концентрация Au^{3+} менее 2 мг/мл), одновременно образуются два типа комплексов золота(III): $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]\text{Cl}$ (**37**), выделенный путем экстракции из раствора и полимерный $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2][\text{AuCl}_4])_n$ (**38**) (препаративно выделен из фазы осадка); в случае более высокой концентрации (>4 мг/мл) формируется только один растворимый комплекс - $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Cl}_2]$ **39** (описанный в [286, 287]) и выделяющийся из раствора экстракцией хлороформом. Молекулярные и супрамолекулярные структуры полученных соединений разрешены по данным РСА; термическое поведение изучено методом СТА. (Синтез, кристаллографические данные и параметры эксперимента **37-39** приведены в Приложении А13 и doi:10.1134/S0036023614120158.

Элементарные ячейки **37** / **38** включают по 4 формульные единицы $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]\text{Cl}$ и $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2][\text{AuCl}_4]$, соответственно (рис. 5.6а, б).

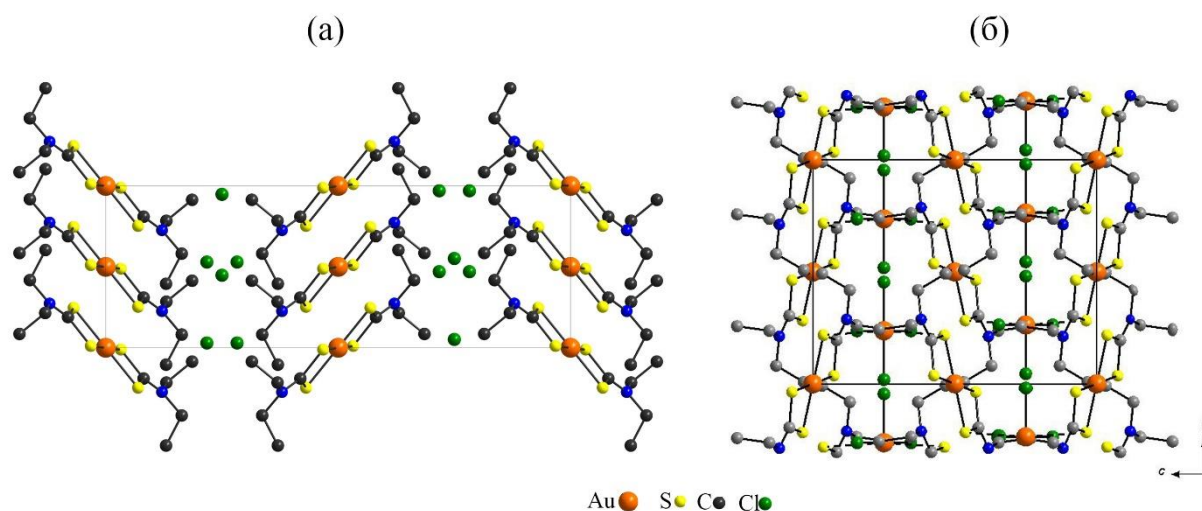


Рисунок 5.6 – Кристаллические упаковки комплексов **37** и **38** (проекция на плоскость bc)

Оба соединения представляют собой комплексы ионного типа. Катионная часть обсуждаемых координационных соединений представлена центросимметричными комплексными ионами состава $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]^+$. За счет мезомерного эффекта в EDtc лигандах, координированных металлом, группировки $\text{C}_2\text{NC}(\text{S})\text{S}$ практически плоские, а длина связей $\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}$ 1.296(9) / 1.307(9) Å принимает значения промежуточные между длиной типичной двойной $\text{C}=\text{N}$ (1.27 Å) и одинарной $\text{C}-\text{N}$ (1.46 Å) связей. Координация дитиокарбаматных лигандов близкая к S,S' -анизобидентатной (длина связей $\text{Au}-\text{S}$ лежит в диапазоне 2.331–2.336(2) Å) приводит к формированию в каждом из обсуждаемых комплексных катионах двух четырехчленных металлоциклов $[\text{AuS}_2\text{C}]$, которые общий атом золота (в ‘спиро’-положении) объединяет в бициклический фрагмент $[\text{CS}_2\text{AuS}_2\text{C}]$ практически плоского строения).

Малые размеры металлоциклов $[\text{AuS}_2\text{C}]$ в комплексах **37** / **38** иллюстрируются расстояниями $\text{Au}\cdots\text{C}$ 2.826(7) / 2.830(7) Å, которые значительно меньше суммы ван-дер-Ваальсовых радиусов этих атомов 3.36 Å.

Последнее, наряду с копланарным расположением атомов в металлоциклах, указывает на участие обсуждаемых атомов в *транс*-аннулярном взаимодействии.

Анионная часть комплексов представлена Cl^- (**37**) и $[\text{AuCl}_4]^-$ (**38**). В последнем золото находится в окружении четырех атомов хлора (длина связей $\text{Au}-\text{Cl}$ 2.286(3)–2.288(3) Å) и лежит на поворотной оси второго порядка. Плоско-тетрагональное строение хромофора $[\text{AuCl}_4]$ (так же как и $[\text{AuS}_4]$) является следствием низкоспинового внутриорбитального dsp^2 -гибридного состояния комплексообразователя.

На супрамолекулярном уровне структура **37** формируется «стопками» параллельных катионов $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]^+$, расстояние $\text{Au}\cdots\text{Au}$ между которыми составляет 6.6932(5) Å. На рис. 5.7 показана их взаимная пространственная ориентация.

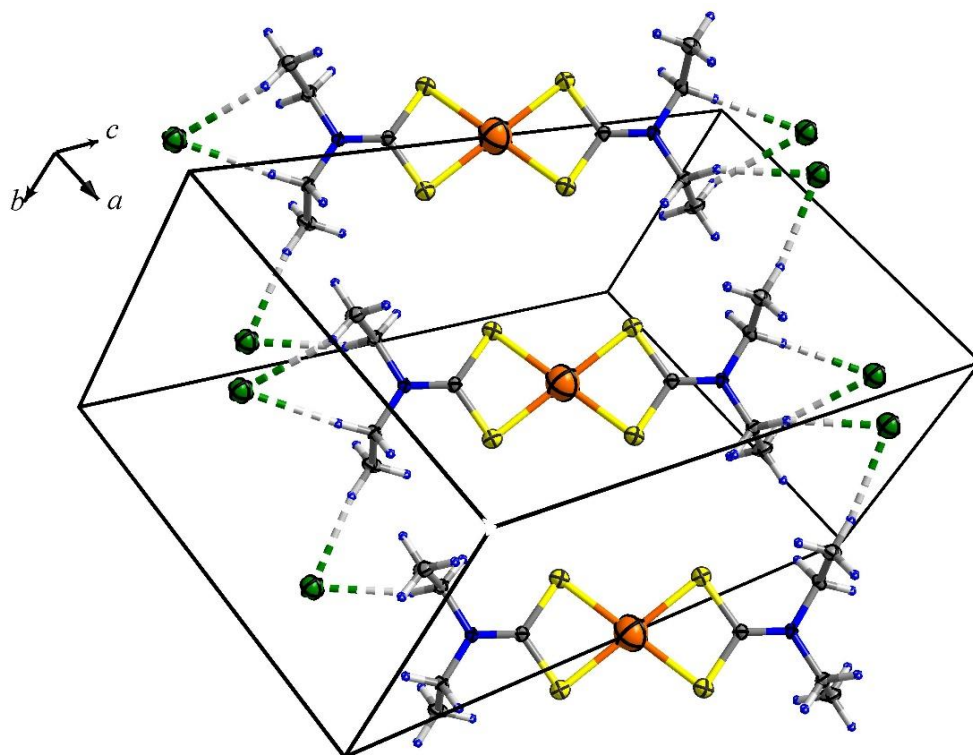


Рисунок 5.7 – Супрамолекулярный уровень организации комплекса **37**

Структурный каркас стабилизируют водородные связи: каждый из атомов хлора Cl(1A) образует по четыре таких связи с атомами водорода $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$ групп дитиокарбаматных лигандов, входящих в состав комплексных

катионов золота(III) из соседних «стопок» (рис. 5.7). Таким способом осуществляется общее связывание катионов не только внутри «стопок», но и между ними.

Для супрамолекулярной структуры комплекса **38** характерно 1D-полимерное строение (рис.5. 8).

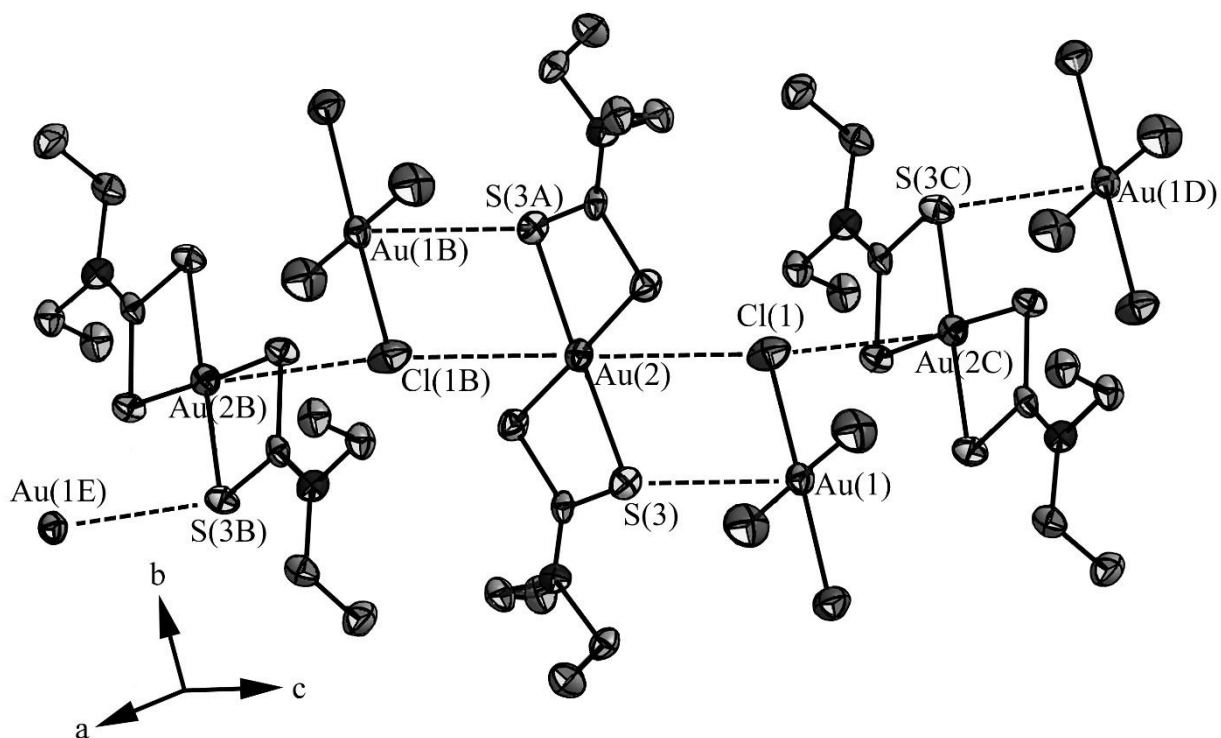


Рисунок 5.8 – Формирование 1D полимерного мотива комплекса **38**

Рассмотрим принципы построения полимерных цепей в структуре **38**, определяющую роль в формировании которых играют вторичные связи Au...S и Au...Cl. Атом золота каждого комплексного катиона $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]^+$ в аксиальных положениях образует симметричные вторичные связи Au(2)...Cl(1) 3.786(5) Å с двумя соседними анионами $[\text{AuCl}_4]^-$, достраивая свою координационную сферу до вытянутого октаэдра $[\text{AuS}_4\text{Cl}_2]$. (Для сравнения сумма Ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов золота и хлора 3.41 Å. Атомы золота комплексных анионов $[\text{AuCl}_4]^-$, в свою очередь, образуют вторичные связи Au(1)...S(3) 3.365(3) Å, дополнительно упрочняя обсуждаемое катион-анионное взаимодействие и достраивая свой полиэдр до вытянутой квадратной пирамиды $[\text{AuCl}_4\text{S}]$ (сумма Ван-дер-Ваальсовых

радиусов атомов золота и серы 3.46 Å). Описанный способ связывания комплексных катионов и анионов приводит к формированию зигзагообразных полимерных цепей, ориентированных вдоль кристаллографической оси *c* (рис. 5.8): углы Au(1)Au(2)Au(1) 180° и Au(2)Au(1)Au(2) 113.371(1)°, расстояние Au(1)⋯Au(2) 4.5245(5) Å. Таким образом, в рассматриваемых цепях атомы золота катионов лежат на прямой (при этом, соседние катионы ориентированы таким образом, что их биссекторальные оси образуют угол в 90°); между катионами, слева и справа от прямой чередуются анионы.

Термическое поведение 37 и 38 изучено методом СТА с одновременной регистрацией кривых ТГ и ДСК (рис. 5.9а, б). Термическая устойчивость комплексов заметно различается: начало потери массы комплексами **37** / **38** приходится на 102 / 202 °С. Термолиз соединения **37** протекает в температурном диапазоне 102–281 °С и сопровождается потерей массы в 59.25% от исходной.

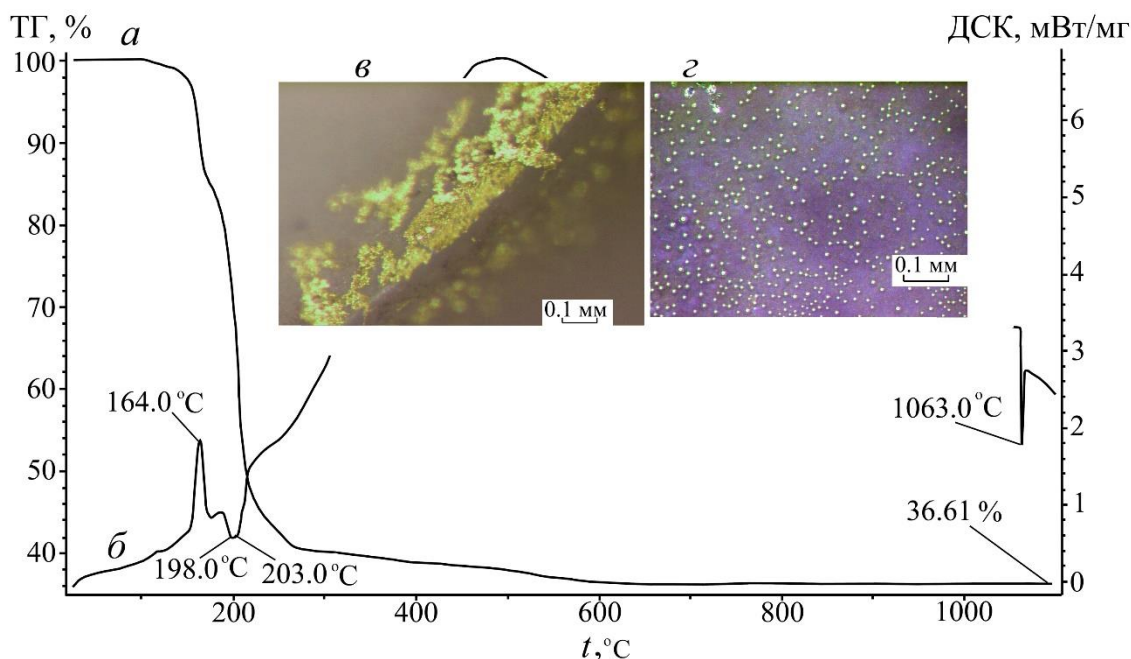


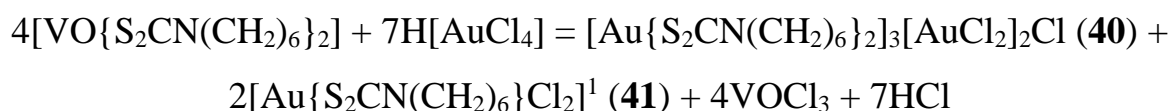
Рисунок 5.9 – Кривые ТГ (а) и ДСК (б) комплекса **37**. Укрупненный план дна тигля при 680 °С (в) и 1100 °С (г).

Кривая ТГ включает несколько слабо выраженных ступеней, что отражает сложный характер протекания термолиза (рис. 5.9а). Далее следует пологий участок (281–600 °С) десорбции продуктов термолиза с финальной потерей

массы в 4.14%. На дне нагретого до 600 °С тигля (рис. 5.9в) отмечается присутствие участков желтого (восстановленное губчатое золото) и лилового цвета (наночастицы золота). Кривая ДСК в части, соответствующей области интенсивного термолиза, включает экзоэффект с экстремумом при 164 °С и два близко лежащих эндоэффекта: точки экстремумов 198.0 и 203.0 °С (рис. 5б). Остаточная масса соединений **37** / **38** при 1100 °С составляет 36.61% / 47.83%, что близко к расчетным значениям для восстановленного металлического золота (37.24% / 47.33%). Эндоэффекты на кривых ДСК при 1063 °С / 1062 °С отражают его плавление: при вскрытии тиглей на дне обнаружены многочисленные золотые шарики различных размеров (рис. 5.9г).

Реакция взаимодействия свежесожденного циклогексаметилдитиокарбаматного комплекса оксованадия(IV) с анионами $[\text{AuCl}_4]^-$ в растворе HCl также, как и в предыдущем случае, протекает в двух направлениях – в растворе образуется гетеровалентный комплекс $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_3[\text{AuCl}_2]_2\text{Cl}$ (**40**) из твердой фазы после кристаллизации из ацетона выделяется $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}\text{Cl}_2]$ (**41**).

Предположительно наблюдаемая окислительно-восстановительная реакция имеет следующий вид:



Протекание данной реакции обусловлено разностью стандартных потенциалов: тетрахлороаурат-ион AuCl_4^- , являясь сильным окислителем ($[\text{AuCl}_4]^- + 2\bar{e} = \text{AuCl}_2^- + 2\text{Cl}^-$, $E^0 = 0.926$ В способен окислить VO^{2+} до VO^{3+} ($E^0 = 0.958$ В. Степень связывания золота из раствора составила ~99%.

Элементарная ячейка **40** включает четыре формульные единицы $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_3[\text{AuCl}_2]_2\text{Cl}$ (рис. 5.10).

¹ Разнолигандный комплекс $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}\text{Cl}_2]$ **41**, выделенный из твердой фазы, является типовым аналогом $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CNR}_2\}\text{Cl}_2]$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_5$), полученных ранее в [285].

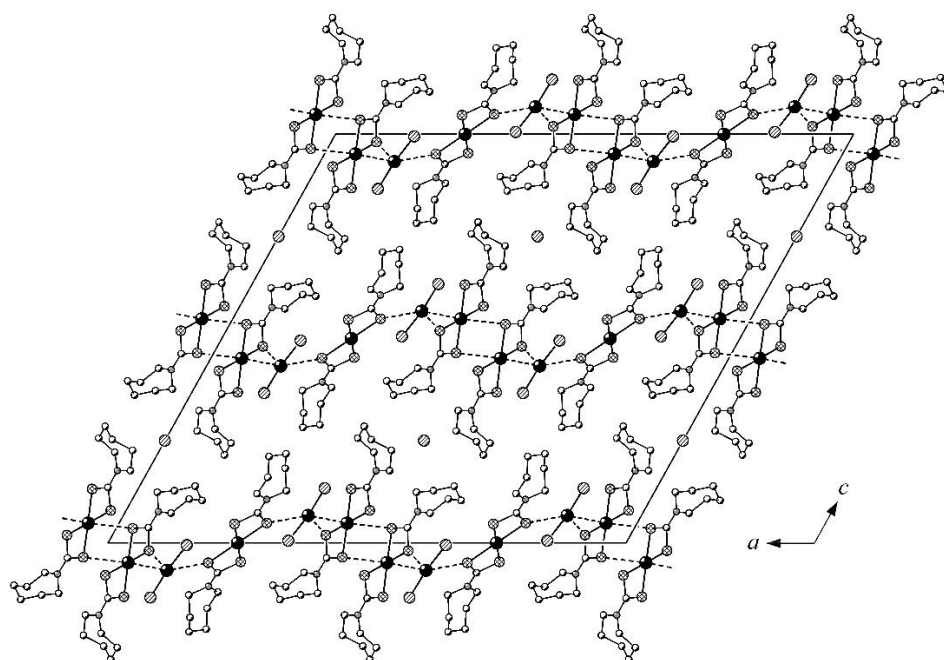


Рисунок 5.10 – Проекция структуры **40** на плоскость *ac* (пунктиром показаны вторичные взаимодействия).

(Синтез, кристаллографические данные и параметры эксперимента приведены в Приложении A14 и doi:10.1134/S1070328416040047. Катионная часть **40** представлена двумя типами комплексных ионов $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]^+$: далее катион «А» – с атомом Au(1) и «В» – с атомом Au(2) в соотношении 2 : 1. В каждом катионе атом золота *S,S'*-бидентатно координирует по два дитиокарбаматных лиганда, образуя квадратный хромофор $[\text{AuS}_4]$ (низкоспиновое внутриорбитальное dsp^2 -гибридное состояние). Катионы «А» структурно неэквивалентны, в отличие от centrosymmetric катионов «В». Отсюда следует, что в структуре **40** присутствуют три (2 : 1) неэквивалентных Dtc-группы. Для катиона «А» характерен анизобидентатный способ координации (значения длин связей Au–S лежат в диапазоне 2.326–2.342 Å), тогда как в «В» – изобидентатный, т.е. связи Au–S попарно равноценны (3.232–3.439 Å) (рис. 5.11). Обсуждаемые структурные различия позволяют соотнести катионы «А» и «В» как конформеры. Атом золота с каждым лигандом Dtc в $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]$ образует четырехчленный металлоцикл $[\text{AuS}_2\text{C}]$. Межатомные расстояния Au...C (2.813–2.842 Å) / S...S (2.858–2.866 Å)

значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов (3.36 / 3.60 Å), соответственно. Существенное сближение атомов золота и углерода обусловлено проявлением *транс*-аннулярного взаимодействия и высокой концентрацией π -электронной плотности внутри циклов. Для катиона «В» группировки $[\text{AuS}_2\text{C}]$ практически плоские, в отличие от катиона «А», у которого значения торсионных углов AuSSC и AuSCS в этих циклах незначительно отклоняются от 180° . В хромофорах $[\text{AuS}_4]$ обоих катионов «А» и «В» диагональные углы SAuS отклонены от 180° , что свидетельствует об их ромбическом искажении. Атомы золота в катионе «А» за счет пар симметричных вторичных связей $\text{Au}(1)\cdots\text{S}(12\text{A})$ и $\text{Au}(1\text{A})\cdots\text{S}(12)$ (3.6137 Å) формируют centrosимметричные биядерные образования состава $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]^{2+}$. Катион «В» структурно изолирован. В димерных катионах циклические группировки обоих лигандов Dtc находятся в *цис*-положении относительно плоскости хромофора $[\text{AuS}_4]$, тогда как в изолированном занимают *транс*-позицию (рис. 5.11).

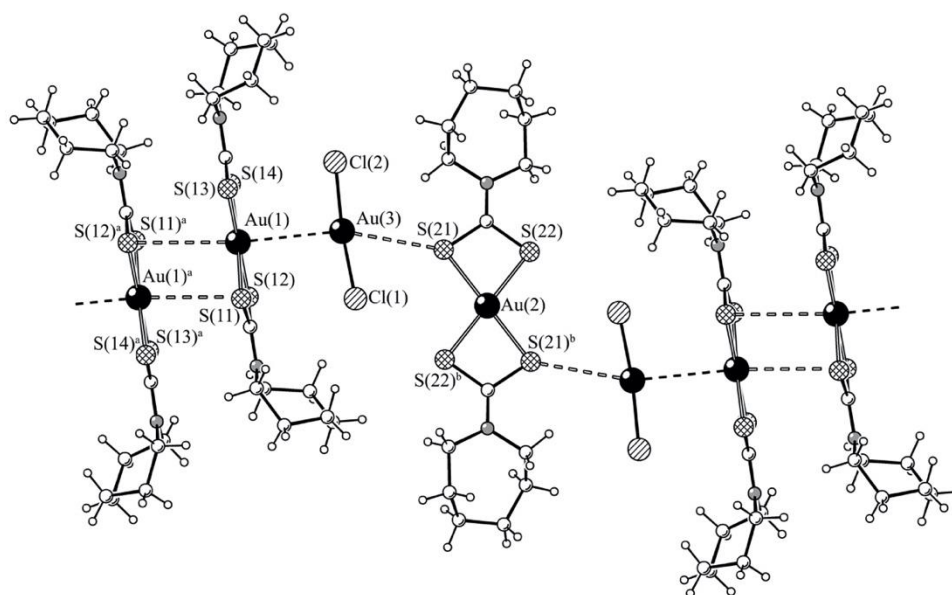


Рисунок 5.11 – Фрагмент полимерной цепочки **40**, включающий биядерный $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]^{2+}$ (с атомом $\text{Au}(1)$) и моноядерный $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]^+$ (с атомом $\text{Au}(2)$) катионы (пунктиром показаны вторичные связи).

Анализ упаковки кристалла показал, что димерные и мономерные катионы, между которыми располагаются линейные анионы $[\text{AuCl}_2]^-$ ($\text{Cl}(1)\text{Au}(3)\text{Cl}(2)$ $173.43(4)^\circ$), формируют супрамолекулярную цепочку за счет ауروفильных ($\text{Au}(1)\cdots\text{Au}(3)$ 3.441 \AA) и вторичных $\text{Au}\cdots\text{S}$ и $\text{S}\cdots\text{Cl}$ ($\text{Au}(3)\cdots\text{S}(21)$ 3.439 , $\text{S}(12)\cdots\text{Cl}(1)$ 3.834 , $\text{S}(13)\cdots\text{Cl}(2)$ 3.426 , $\text{S}(14)\cdots\text{Cl}(2)$ 3.657 , $\text{S}(21)\cdots\text{Cl}(1)$ 3.411 и $\text{S}(22)\cdots\text{Cl}(1)$ 3.548 \AA) взаимодействий. Соседние цепочки объединяются в полимерный слой наиболее прочными вторичными связями $\text{Au}(3)\cdots\text{S}(11\text{B})$ 3.232 \AA (рис. 5.11).

5.2 Ионнообменные модификации металлокомплексов с $\alpha\text{-HFur}$ и N-донорными лигандами

Противостояние вирусным и инфекционным заболеваниям является одной из основных задач современной медицины. И проблема туберкулеза остается второй после ВИЧ среди инфекционных заболеваний. Особенностью современного туберкулеза является увеличение числа не поддающихся лечению его разновидностей за счет нарастания поли- и мультирезистентности. Развитие перекрестной лекарственной устойчивости наряду с ростом природной устойчивости микобактерий туберкулеза (ТБ) к антибиотикам, распространение латентного туберкулеза, а также вич-ассоциированной разновидности ТБ создает глобальную проблему для терапии этого заболевания, которая требует незамедлительного решения. По мнению ведущих специалистов нашего времени, использование координационных соединений дает надежду на решение многих проблем (прежде всего реактивации дормантного состояния МБТ), имеющих отношение к процессу создания противотуберкулезных препаратов нового поколения. Несмотря на прогресс, достигнутый за последнее время в этой области, конструирование и биоприменение комплексов все еще находится на раннем этапе развития. Действительно, в последнее время активно ведутся

работы по исследованию биоактивности координационных соединений металлов в отношении различных патогенов – грибковых и бактериальных инфекций, малярии, туберкулеза, а также раковых клеток [292-300]. В данном разделе предполагается развитие общей стратегии направленного химического конструирования координационных соединений, что может представлять научный интерес для биокоординационной химии, медицинской химии, химиотерапии, биохимии, генетики, микробиологии. Синтезированы гомологические блоки комплексных соединений s- и d-металлов (Mg^{2+} , $Fe^{3+/2+}$, Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+}) с анионом 2-фуранкарбоновой кислоты и N-донорными лигандами. В качестве металлов-комплексобразователей были выбраны эссенциальные металлы. 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 бактерий. Таким образом, использование широкого спектра металлов-комплексобразователей, различного типа органических лигандов и ко-лигандов, варьирование их числа, а также условий комплексообразования позволило выделить перспективные координационные соединения и выявить у них особенности строения, ответственные за наличие биологических эффектов. Совершенно очевидно, что дальнейшие исследования в этой области, в особенности поиск новых функциональных свойств координационных соединений, изучение фундаментальных взаимосвязей «структура-свойства», формулирование принципов рационального дизайна биологически активных комплексов, а также разработка удобных масштабируемых способов получения таких соединений важны как с фундаментальной, так и прикладной точек зрения.

Опираясь на тенденции, обозначившиеся в последнее время при разработке биоактивных координационных соединений, в ходе работ по

созданию препаратов против различных видов туберкулеза, стало очевидно, что дизайн новых молекул целесообразно вести на основе скаффолдов, которые уже продемонстрировали существенные преимущества перед дорогими и трудоемкими программами высокопроизводительного скрининга. К числу таких скаффолдов несомненно относится фурановый каркас, который является структурной основой ряда известных лекарственных антибактериальных препаратов производных 5-нитрофурана (фуразолидон, фуразолин, фурадонин, фурагин, хинифурил и др.). Антимикробная активность фуранов *in vitro* в отношении некоторых патогенов коррелирует с активностью препаратов *in vivo* на экспериментальных моделях (медленно развивается резистентность у клинических штаммов микроорганизмов).

Стратегия данного исследования определялась тем, что рациональный дизайн биоактивных координационных соединений невозможен без понимания факторов, формирующих характер их взаимодействия с клеткой патогена. Для получения корреляционной зависимости «строение–свойства–биологическая активность» генезис комплексов был рассмотрен в аспекте ядерности – при одинаковом наборе лигандов в качестве вариативного признака был взят металл (и его количество). На основании структурных, спектральных, термических, а также результатов биохимических испытаний изучено влияние лиганда, природы комплексообразователя на биоэффективность. Таким образом были получены моно-, би- и полиядерные комплексы эссенциальных металлов, измерена их биологическая активность в отношении непатогенного штамма *M. smegmatis* и патогенного *M. tuberculosis* (палочка Коха) (H37Rv).

5.2.1 Моноядерные комплексы Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Au^{3+} , Mg^{2+}

Одними из просто устроенных комплексов являются моноядерные, в которых комплексообразователь координирует два аниона пироглишевой кислоты (fur) и, как правило, один остаток N-донорного лиганда (иногда дополнительно

молекулу воды). Комплексы $[\text{Cu}(\text{fur})_2(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]$ (**42**), $[\text{Zn}(\text{fur})_2(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]$ (**43**) и $[\text{Zn}(\text{fur})_2(\text{bpy})]$ (**44**), $[\text{Co}(\text{fur})_2(\text{bpy})]$ (**45**), $[\text{Ni}(\text{fur})_2(\text{bpy})]$ (**46**) в каждой группе изоструктуры. Кристаллографические данные и параметры эксперимента для комплексов Cu, Co, Zn приведены в Приложении A15, A16 и doi:10.31857/S0132344X20060055, 10.31857/S0132344X2012004X; Ni – в Приложении A16. Катион металла координирует два монодентатно связанных аниона 2-фуранкарбоновой кислоты, хелатную молекулу bpy и молекулу воды (рис. 5.12, основные длины связей приведены в табл. 5.5), которые образуют вокруг него координационное окружение (MO_3N_2), имеющее форму искаженной квадратной пирамиды ($\tau_{\text{Cu}} = 0.07$, $\tau_{\text{Zn}} = 0.19$).

Комплексы **42** и **43** по данным РСА кристаллизуются в пространственной группе $P2_1/c$.

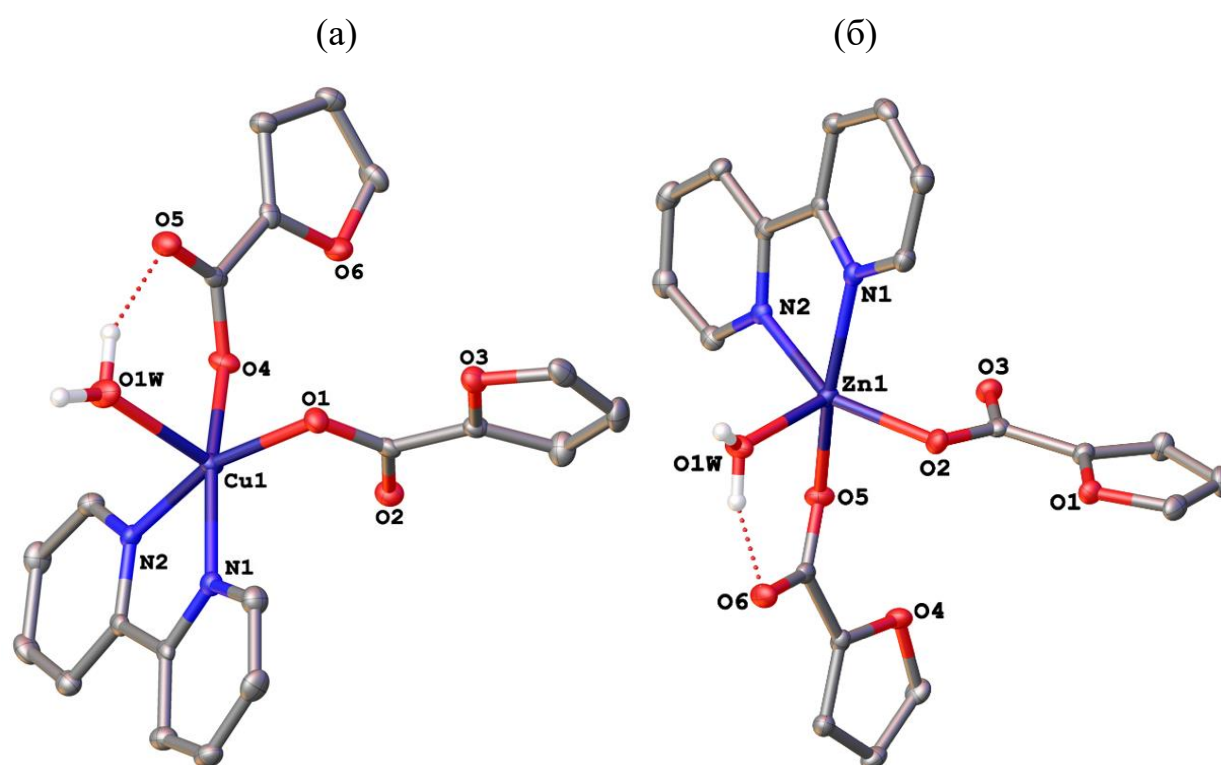


Рисунок 5.12 - Общий вид комплексов **42** (а) и **43** (б). Здесь и далее атомы приведены в виде эллипсоидов тепловых колебаний ($p=50\%$). Атомы водорода (за исключением принадлежащих молекулам воды) не показаны для ясности.

Атомы водородов молекулы воды участвуют в образовании внутримолекулярной водородной связи ($\text{O}\dots\text{O}$ 2.715(4) и 2.653(3) Å, угол OHO

153(1)° и 146(1)° в **42** и **43** соответственно) с атомом кислорода одного из анионов. Аналогичная межмолекулярная водородная связь (O...O 2.749(4) и 2.701(3) Å, ОНО 152(1) и 176(1)° в **42** и **43** соответственно) приводит к формированию в кристаллах комплексов бесконечных водородно-связанных цепочек (рис. 5.13), дополнительно стабилизированных стекинг-взаимодействиями бипиридиновых лигандов с расстоянием между центрами ароматических колец, лежащим в интервале 3.666(4)–3.931(4) Å, и углом между плоскостями 1.78(12)–3.70(9)°.

В комплексе **44** координационное окружение иона цинка (ZnO₃N₂) образовано одной хелатной молекулой бру и двумя монодентатно и хелатносвязанными анионами кислоты (табл. 5.5) и соответствует искаженной квадратной пирамиде ($\tau_{Zn} = 0.25$). Отсутствие в данном комплексе молекулы воды приводит к тому, что образование бесконечных цепей в кристалле (рис. 5.14) происходит исключительно за счет стекинг-взаимодействия между бипиридиновыми лигандами соседних молекул комплекса с расстоянием между центрами ароматических колец 3.5937(14) Å и углом между их плоскостями 3.86(8)°.

Таблица 5.5 - Основные длины связей (Å) и углы (град.) для **42** – **46**

	42 (Cu)	43 (Zn)	44 (Zn)	45 (Co)	46 (Ni)
M–O(fur)	1.973(3), 1.984(3)	2.0275(19) 2.0467(19)	1.9875(18), 2.1035(18), 2.2063(17)	2.020(4), 2.098(4), 2.198(4), 2.316(3)	2.0432(33), 2.0917(32), 2.1239(30), 2.1928(31)
M–O(H ₂ O)	2.222(3)	2.0245(19)	-	-	-

Продолжение Таблицы 5.5					
M–N	2.016(3), 2.025(2)	2.096(2), 2.156(2)	2.0790(19), 2.092(2)	2.075(4), 2.080(4)	2.0452(31), 2.0404(30)
O–M–O	91.01(1)- 97.18(1)	92.62(8)- 101.77(8)	61.35(7), 92.65(7), 111.08(7), 142.64(7)	60.42(15), 61.50(14), 96.28(14), 99.76(15), 146.75(15)	93.65(8), 96.24(8), 154.23(9), 101.34(8)
N–M–O	91.52(1)- 98.83(1), 162.94(1) 167.40(1)	89.35(8)- 105.06(8), 151.92(8), 163.06(8)	96.51(7)- 109.18(7), 157.93(7)	94.77(15)- 108.20(15), 159.26(16), 163.10(15)	94.32(8)- 103.33(8), 162.64(9), 164.20(9)
N–M–N	80.22(12)	76.61(9)	79.04(7)	78.74(16)	80.23(88)

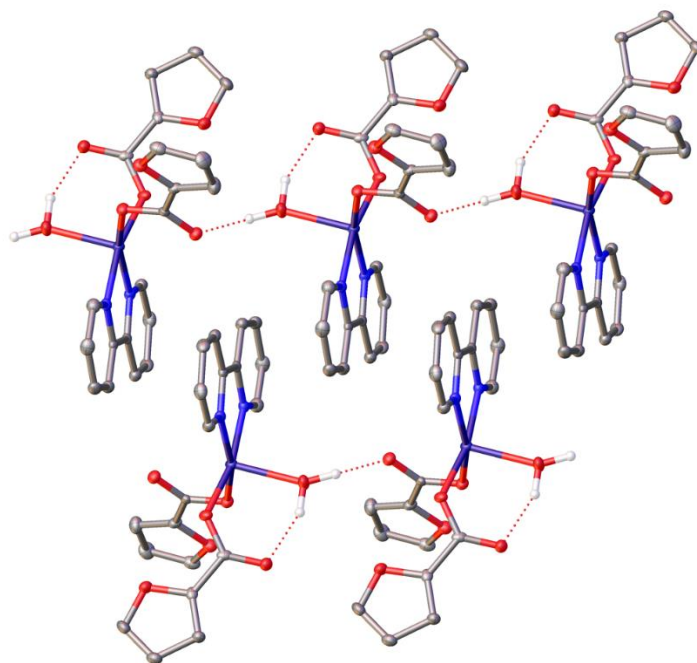


Рисунок 5.13 - Фрагмент кристаллической упаковки в кристаллах **42** и **43**, иллюстрирующий образование водородно-связанных цепей (водородные связи показаны пунктиром).

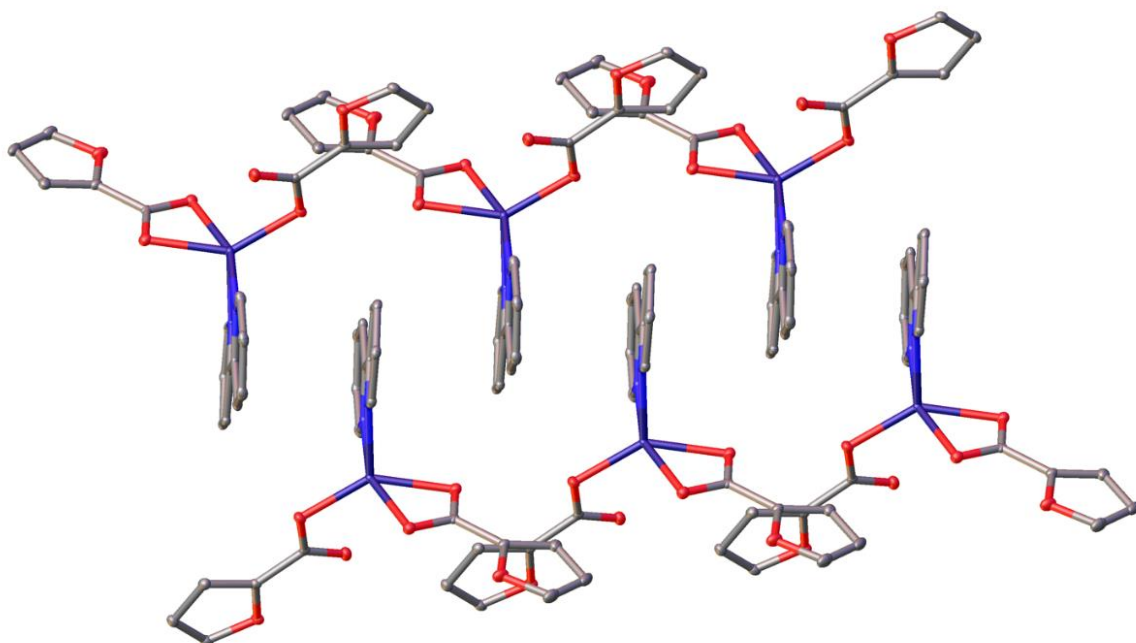


Рисунок 5.14 - Фрагмент кристаллической упаковки в кристалле **44**, иллюстрирующий образование бесконечных цепей за счет стекинг-взаимодействий.

(a)

(б)

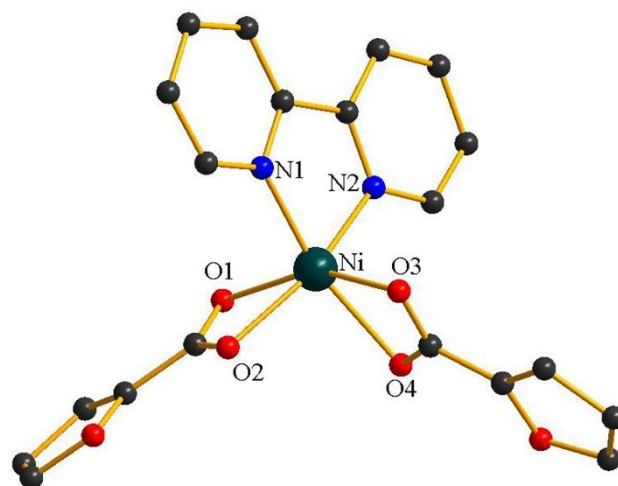
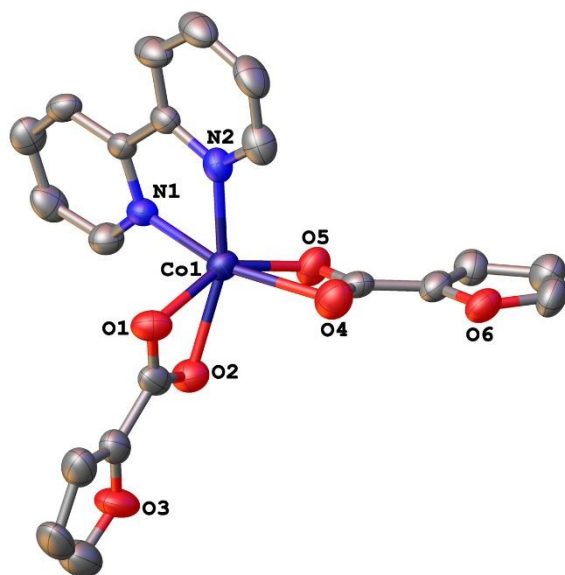


Рисунок 5.15 - Общий вид комплексов **45** (a) и **46** (б)

В отличие от трех предыдущих комплексов ион металла в $[\text{Co}(\text{fur})_2(\text{bpy})]$ (**45**) рис. 5.15a) имеет псевдооктаэдрическое координационное окружение (CoO_4N_2), в котором в качестве бидентатных лигандов выступает как молекула

бру, так и оба аниона 2-фуранкарбоновой кислоты (табл. 5.5). При этом основным структурным мотивом в кристалле остаются бесконечные цепи, образованные молекулами комплекса посредством стекинг-взаимодействия между бипиридиновыми лигандами с расстоянием между центрами ароматических колец 3.907(3) Å и углом между плоскостями 3.43(18)°. Аналогичная координация наблюдается и в комплексе **46**, где в качестве комплексообразователя выступает Ni (рис. 5.15б).

Моноядерными являются фууроатные комплексы меди(II) с ру [Cu(fur)₂(py)₂(H₂O)] (**47**) и его производными – 4-фенилпиридином [Cu(fur)₂(phpy)₂] (**48**), 3-аминопиридином [Cu(fur)₂(NH₂-py)₂] (**49**). В отличие от комплексов с 2,2'-бру, в **47** - **49** наблюдается монодентатная координация двух остатков донорного основания (рис. 5.16).

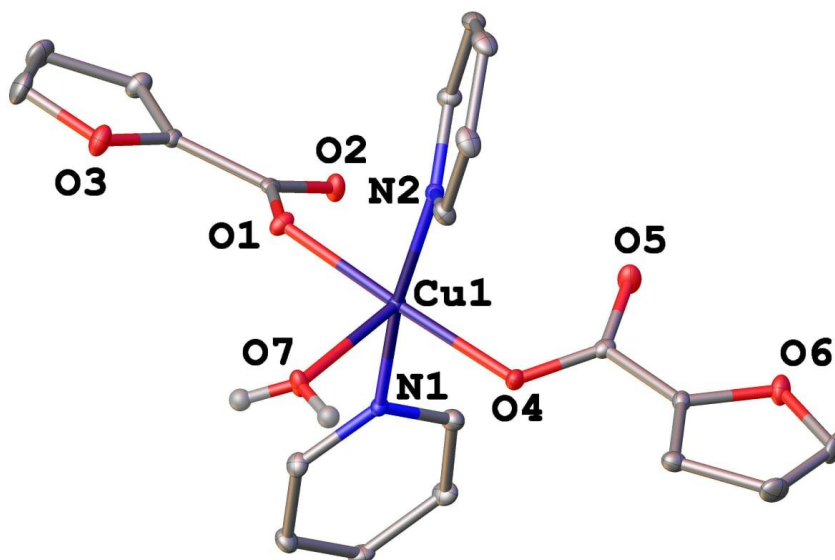


Рисунок 5.16 - Общий вид комплекса **47** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ($p = 50\%$; атомы водорода C-H не показаны).

Комплексы **47** - **49** кристаллизуются в $P2_1 / P1 / P$ -3 группах, соответственно. Кристаллографические данные параметров эксперимента для **47** приведены doi:10.31857/S0132344X20060055; **48**, **49** – в Приложении А17. Рассмотрим строение комплекса на примере **47**. Атом меди координирует по два атома О двух анионов fur⁻, два атома N двух молекул пиридина, и атом О молекулы

воды (рис. 5.16). Геометрия полиэдра CuO_3N_2 соответствует квадратной пирамиде, основание которой составляют атомы N и атомы O карбоксилатных групп.

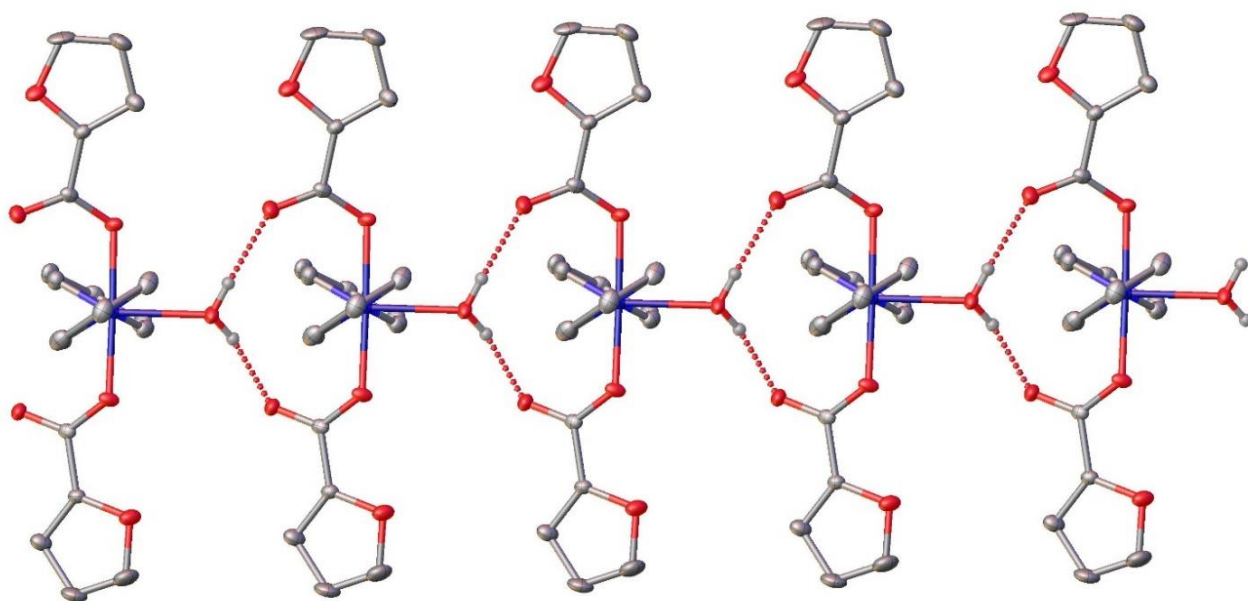


Рисунок 5.17 - Формирование 1D мотива. Общий вид водородных связей между молекулами комплекса **47** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ($p = 50\%$; атомы водорода C-H не показаны).

Таблица 5.6 - Основные длины связей (Å) и углы (град.) для **47** – **49**

	47	48	49
M–O(fur)	1.947(4)–1.960(4)	1.928(8)–1.943(8)	2.023(2)–2.499(2)
M–O(H ₂ O)	2.218(4)	2.212(8)	-
M–N	2.025(5)–2.031(5)	2.020(1), 2.012(1)	1.981(4)
O–M–O	177.81(2); 90.67(2)	176.32(4); 87.58(3)	122.21(9), 180.00(8)
N–M–O	88.11(1)–93.40(2)	90.17(4)–96.69(3)	87.76(1)–92.24(1)
N–M–N	170.25(2)	167.18(4)	180.00(1)

Как следует из данных PCA (табл. 5.6) наблюдаются наиболее прочные связи между Cu и атомами O фрагментов кислоты, что является результатом анион-катионных взаимодействий. Координированная к атому меди молекула воды

в **47**, образует водородные связи с атомами кислорода карбоксилат-анионов соседней молекулы (2.728(9) Å, 2.744(9) Å; 175(7)°, 169(5)°), формируя 1D полимерный мотив (рис. 5.17).

Моноядерными являются комплексы с фенантролином [Cu(fur)₂(phen)] **50**, [Zn(fur)₂(phen)] **51**, [Co(fur)₂(phen)(H₂O)] **52**, [Ni(fur)₂(phen)(H₂O)₂] **53** (близкие по строению с bpy), а также моноядерным является комплекс никеля с пиразолом [Ni(fur)₂(pz)₄] (**54**). Кристаллографические данные параметров эксперимента для **50-52** приведены в Приложении А18 и doi:10.31857/S0132344X20060055; **53, 54** – в Приложении А19. В отличие от всех предыдущих рассмотренных моноядерных комплексов, в соединении **54**, никель монодентатно координирует четыре остатка N-донорного лиганда – пиразола.

В комплексе **50** атом меди(II) окружен двумя атомами О двух фуруатных анионов и двумя атомами N-хелатной молекулы phen (рис. 5.18).

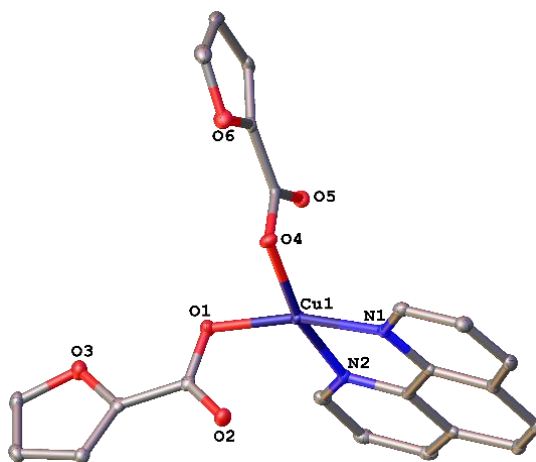


Рисунок 5.18 - Общий вид комплекса **50** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ($p = 50\%$; атомы водорода не показаны).

Во всех комплексах **50 - 53** для М–О наблюдается анизобидентатный характер связывания – одна из связей значительно короче другой (наиболее ярко выражено в **50** и **51**) (табл. 5.7). Геометрия полиэдра CuO₂N₂ соответствует искаженному квадрату. Между фенантролиновыми циклами соседних молекул комплекса наблюдаются π-π стэкинг взаимодействия, организующие

отдельные молекулы в цепи, с расстоянием между центрами циклов 3.608(3) Å и углом 0.00(19)° (рис. 5.19).

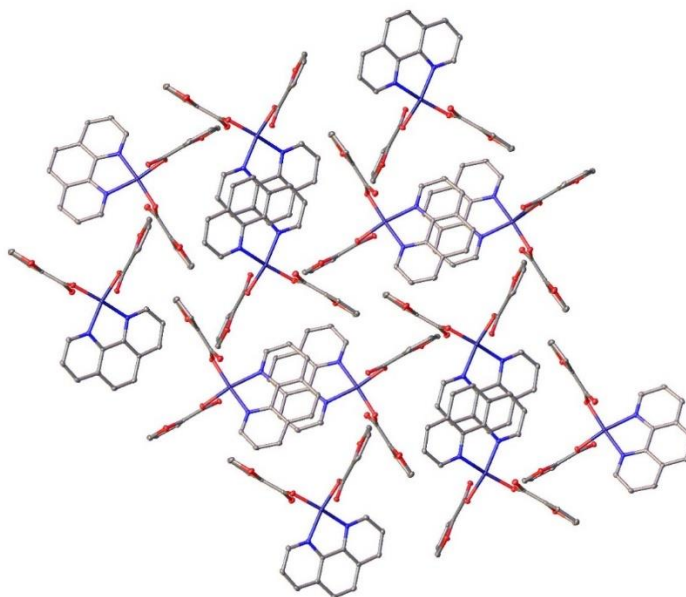


Рисунок 5.19 - Общий вид упаковки комплекса **50** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ($p = 50\%$; атомы водорода не показаны).

Таблица 5.7 - Основные длины связей (Å) для **50** – **54**

	50	51	52	53
M–O(fur)	1.955(2)	1.9695(14)	2.0874(33)	2.0904(85)
	1.972(2)	1.9879(15)	2.0884(44)	2.0566(59)
	2.497(2)	2.3977(15)	2.1139(32)	
	2.532(2)	2.5882(16)		
M–O(H ₂ O)	-	-	2.1154(44)	2.0657(60)
				2.0771(59)
M–N	2.000(2)	2.096(2)	2.1383(41)	2.0804(83)
	2.024(2)	2.100(2)	2.1541(39)	2.0895(83)

Для комплексов меди **42** и **50** были измерены спектры ЭПР. Как следует из рисунка 5.20 параметры спектров ЭПР соответствуют моноядерной структуре и слабо зависят от температуры; обменные взаимодействия между отдельными ионами меди достаточно сильны на шкале ЭПР, что приводит к

отсутствию разрешенного сверхтонкого расщепления на z-компоненте g-тензора (табл. 5.8).

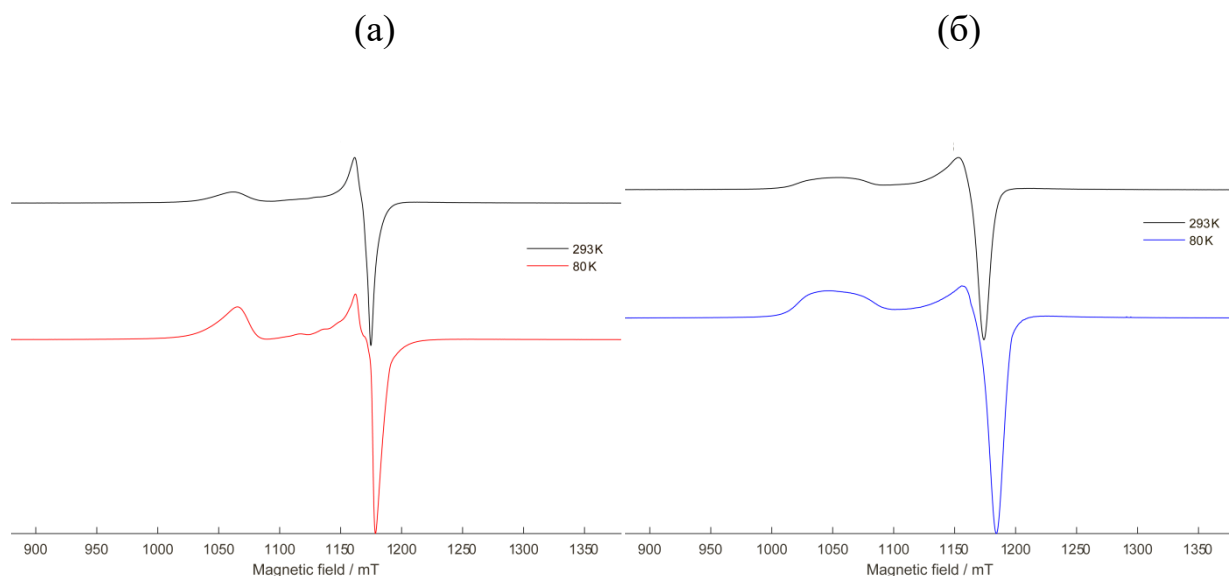


Рисунок 5.20 – Спектры ЭПР комплексов **50** (а) и **42** (б) (Q-диапазон)

Таблица 5.8 – Параметры спектров ЭПР (T = 293 K)

Комплекс	g_1	$*A_1^{\text{Cu}}$	g_2	$*A_2^{\text{Cu}}$	g_3	$*A_3$
42	2.059	210	2.075	0	2.285	0
50	2.057	410	2.076	0	2.305	0

*A-tensor

Для **42** обменные взаимодействия немного слабее, чем для **50**, что выражается в слегка более разрешенном пике на z-компоненте g-тензора (рис. 5.20), который стремится принять правильную форму.

Для определения целостности комплекса в растворе (это является важным для биологических испытаний в целом, т.к. измерение биоактивности проводится как правило в растворе ДМСО/EtOH) была проведена ЯМР протонная спектроскопия комплекса **51** (рис. 5.21а) и смеси лигандов (рис. 5.21б) в ДМСО. Смещение сигналов хим.сдвигов в комплексе **51** в сравнении с хим.сдвигами индивидуальных лигандов свидетельствует о сохранении целостности комплекса при растворении.

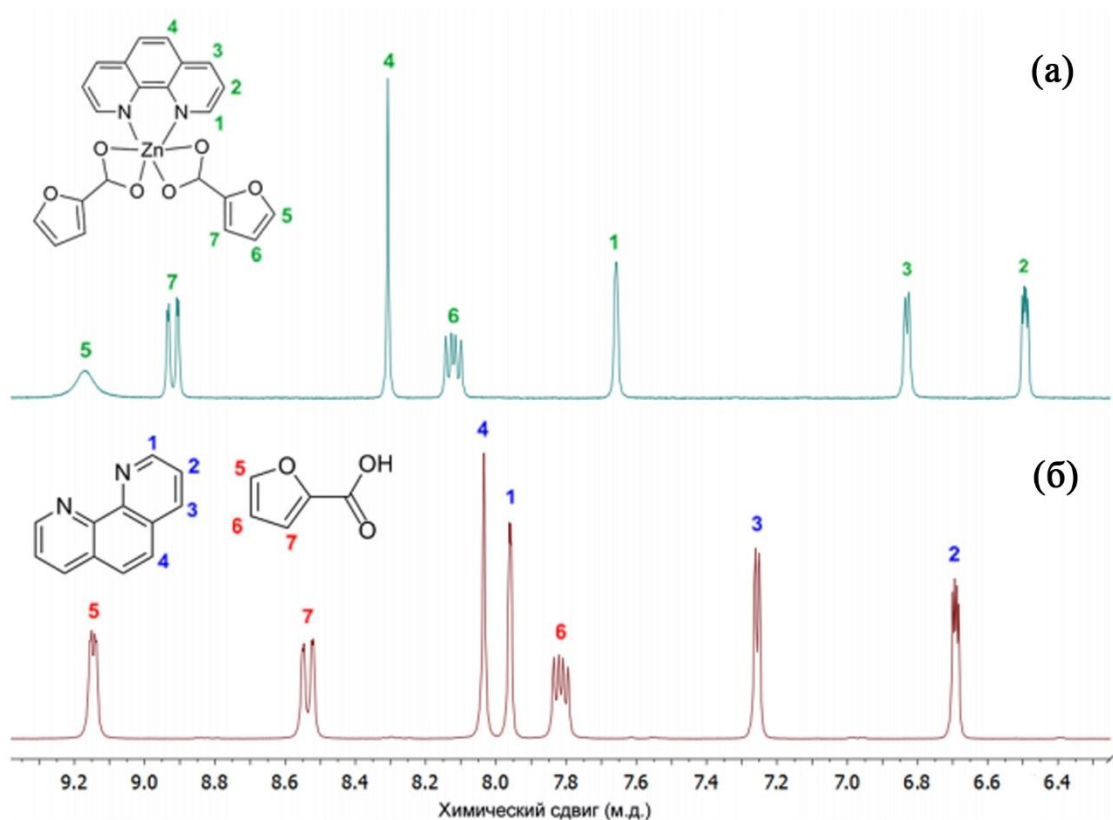


Рисунок 5.21 – Спектры ЯМР (^1H) комплекса **51** (а) и смеси лигандов (б) (d – дублет, dd – дублет дублетов, br.s. – широкий сигнал (broad signal), s – синглет, I – интегральная интенсивность, J 3 – константа спин-спинового взаимодействия через три связи, J 4 – константа спин-спинового взаимодействия через четыре связи, no. – номер протона с данным сигналом по спектру, представленному выше. 6.45 — (dd, J 3 = 3.0 Hz, J 3 = 1.7 Hz, I = 2, no. 2), 6.78 — (br.s., I = 2, no. 3), 7.62 — (br.s., I = 2, no. 1), 8.07 — (dd, J 3 = 8.0 Hz, J 3 = 4.7 Hz, I = 2, no. 6), 8.26 — (s, I = 2, no. 4), 8.87 — (dd, J 3 = 8.0 Hz, J 4 = 1.0 Hz, I = 2, no. 7), 9.15 — (br.s., I = 2, no. 5))

Высокой биологической активностью обладают моноядерные хлоридно-фенантролиновые комплексы железа(III) $[\text{FeCl}_3\text{phen}(\text{H}_2\text{O})]$ (**55**) и золота(III) $(\text{H}_2\text{phen})[\text{AuCl}_4]\text{Cl}$ (**56**) (рис. 5.22). Кристаллографические данные параметров эксперимента для **55** и **56** приведены в Приложении А20. Кристалл **56** состоит из комплексного аниона $[\text{AuCl}_4]^-$ и окружающих его катионных солей $[(\text{H}_2\text{phen})\text{Cl}]^+$ (рис. 5.22).

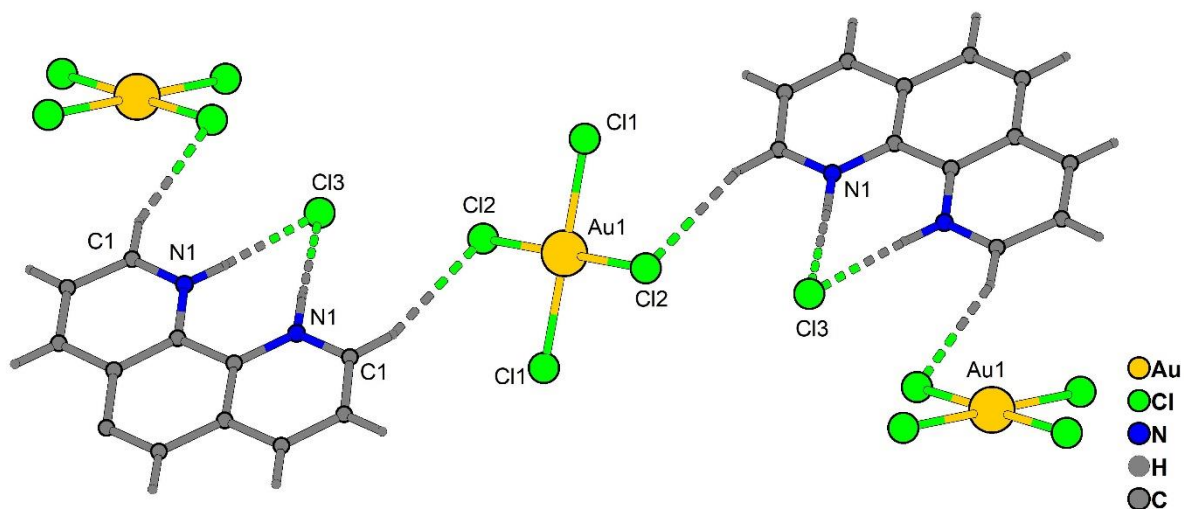


Рисунок 5.22 – Фрагмент комплекса 56

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

Химия комплексов щелочноземельных металлов относится к числу активно развивающихся областей координационной химии [301-307]. Однако комплексообразование с ионами Mg^{2+} зачастую демонстрирует совершенно другие схемы связывания, чем соответствующие соединения металлов ПА-группы. Данный эффект в первую очередь обусловлен различиями в соотношении заряда к ионному радиусу (Mg^{2+} 0.801, Ca^{2+} 0.987, Sr^{2+} 1.076, Ba^{2+} 1.118) [308-312]. Например, при взаимодействии с карбоксилат-анионами магний часто проявляет тенденцию к окружению молекулами воды, нежели COO^- ионами. (Этот факт дополнительно был объяснен с помощью квантово-химических расчетов [313]). С точки зрения практической значимости, то в последнее время все большую актуальность приобретают исследования по

созданию MOF на основе магниевых комплексов (например, магниевые центры улучшают интенсивность эмиссии органических лигандов, в связи с чем MgMOF являются хорошими флуоресцентными датчиками). С другой стороны, магний относится к числу жизненно необходимых биогенных элементов, участвуя в живых системах в важных биохимических процессах – обеспечивает правильную работу мышечных волокон, передачу нервных импульсов, нормализации давления и уровня сахара, обладает противотоксичным действием и т.д.

Результатом использования двух методических подходов были синтезированы $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{phen})] \cdot (\text{HFur})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**57**) и $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]$ (**58**). Кристаллографические данные и параметры эксперимента приведены в Приложении A21.

Комплекс **57** был получен на воздухе из смеси MgO, HFur и phen в этаноле и кристаллизуется в ромбической группе $Pna2_1$ с двумя fur-анионами, находящимися во внешней координационной сфере, пятью молекулами воды и двумя лигандами 1,10-фенантролина (рис. 5.23).

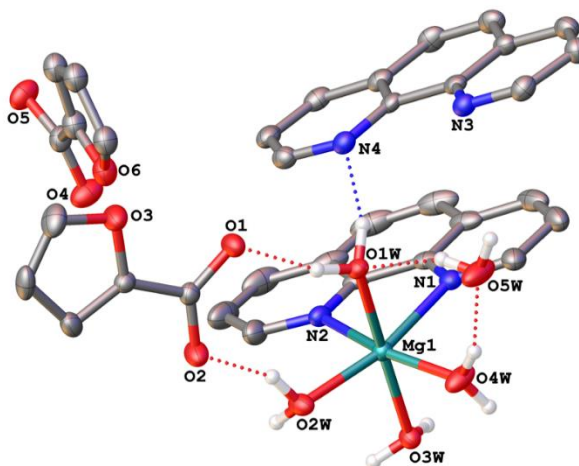


Рисунок 5.23 – Молекулярный фрагмент **57**. Пунктиром показаны водородные связи. (Здесь и далее неводородные атомы показаны в виде тепловых эллипсоидов с вероятностью 50%, атомы водорода, кроме атомов воды, опущены и отмечены только гетероатомы.)

Однако ион магния координирует только один такой лиганд и четыре из пяти молекул воды для завершения своей (псевдо) октаэдрической

координационной сферы (Mg-N 2.225(2)–2.256(2)Å, Mg-O 2.0130(19)–2.1145(17)Å). Эти фрагменты удерживаются вместе со свободными анионами и молекулами 1,10-фенантролина через многочисленные водородные связи, образованные координированными молекулами воды и сольватными фрагментами *fur*-анионов ($\text{O}\dots\text{O}$ 2.643(2)–2.930(3) Å, OHO 151.3(17)–164(4) °; $\text{O}\dots\text{N}$ 2.770(3)–2.818(3), OHN 154(3)–161.1(14)°). Получающиеся в результате бесконечные Н-связанные цепи (рис. 5.24) собираются в трехмерный 3D каркас за счет более слабых межмолекулярных стэкинг-взаимодействий ($\text{CH}\dots\text{C}$, 3.589(4)–3.647(3) Å) (между фенантролиновыми лигандами (наименьшее расстояние между их геометрическими центрами составляет 3.5579(14)–3.694(14) Å).

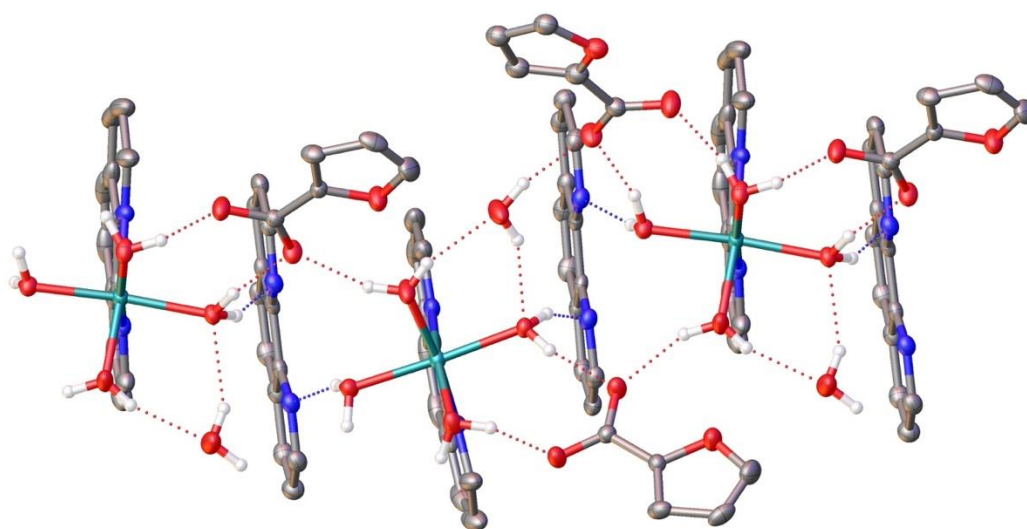


Рисунок 5.24 – Фрагмент кристаллической упаковки **57**, иллюстрирующий формирование водородно-связанных цепей. (Пунктиром показаны водородные связи).

Альтернативный путь синтеза ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) (инертная атмосфера и использование «сухих» растворителей) позволил получить разнолигандный комплекс **58**, принципиально отличающийся строением от **57**. В **58** ион Mg^{2+} координирует два аниона NO_3^- и два остатка phen, образуя искаженную тригональную призму (Mg-N 2.1966(12)–2.2142(12)Å, Mg-O 2.0315(12)–2.0442(10)Å). В отсутствие удобных доноров и акцепторов протонов, таких как

молекулы воды в **57**, между phen-циклами, располагающиеся параллельно друг другу, наблюдаются стекинг-взаимодействия с расстоянием между их центрами 3.6382(12) Å, образуя в кристалле бесконечные цепи (рис. 5.25).

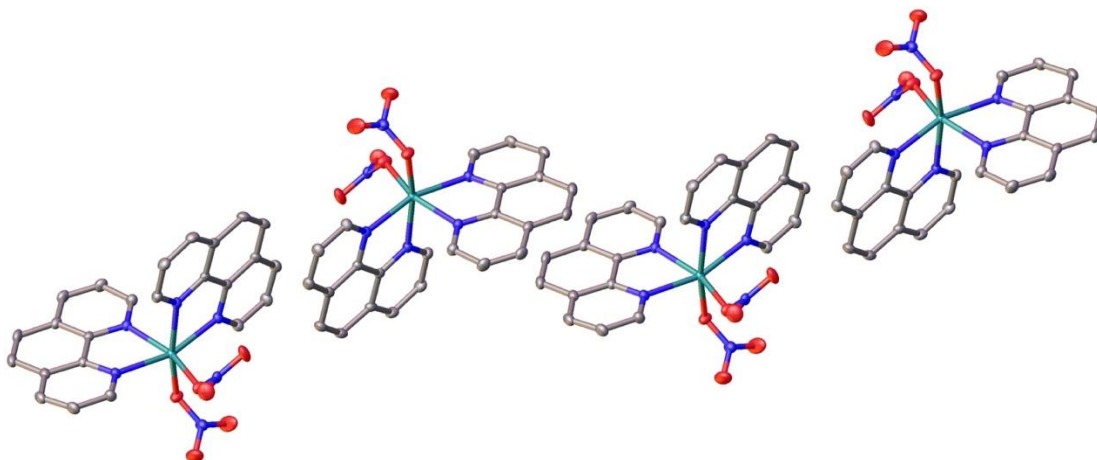


Рисунок 5.25 – Фрагмент кристаллической упаковки **58**

5.2.2 Биядерные комплексы с ядром $[M_2(\text{fur})_4L_2]$

Катионы Cu^{2+} и Zn^{2+} с анионами fur^- формируют биядерные комплексы молекулярной $[\text{Cu}_2(\text{fur})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ **59** и полимерной $[\text{Zn}_2(\text{fur})_4]_n$ **60** структурной организации. Кристаллографические данные параметров эксперимента для **59** и **60** приведены в Приложении А22. Комплекс **59** по данным РСА кристаллизуются в пространственной группе $P-1$ триклинной сингонии.

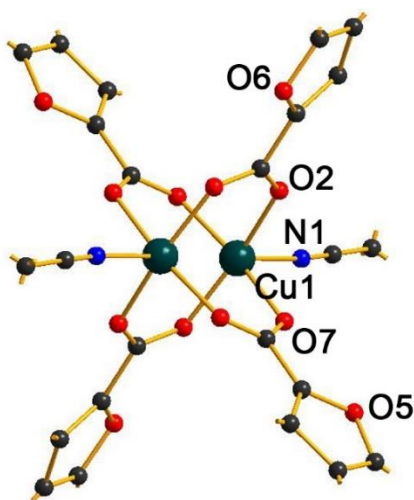


Рисунок 5.26 – Молекулярная структура комплекса **59**

Молекулярная структура представляет собой биядерный тетракарбоксилатно связанный комплекс, в котором каждый атом металла окружен четырьмя атомами O четырех μ -мостиковых карбоксилатных групп и одним атомом N ацетонитрила. Окружение атомов металлов CuO_4N соответствует квадратной пирамиде с атомами O в основании (рис. 5.26; табл. 5.9).

Комплекс **60** имеет полимерную 2D структуру. Искаженное тетраэдрическое окружение иона цинка (II) (рис. 5.27) образовано четырьмя анионами fur^- (Zn-O 2.0412(16) – 2.1896(19) Å).

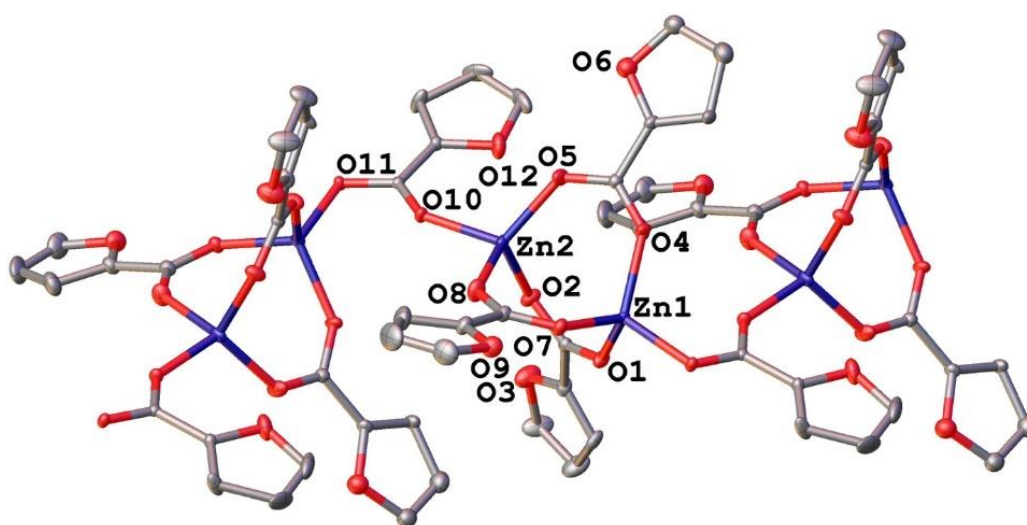


Рисунок 5.27 – Фрагмент 2D полимерной структуры **60**

В реакции $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Hfur и py было выделено два продукта: на первой стадии кристаллизации формируется биядерный комплекс $[\text{Cu}_2(\text{fur})_4(\text{py})_2]$ (**61**), зеленого цвета. Последующее выдерживание маточного раствора позволило выделить второй продукт – моноядерный комплекс $[\text{Cu}(\text{fur})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (**47**), синего цвета. Можно предположить, что образование второго продукта реакции происходит за счет роста концентрации пиридина относительно ионов меди(II) по мере выпадения комплекса **61** в осадок. Аналогичного строения были получены биядерные комплексы $[\text{M}_2(\text{fur})_4(\text{py})_2]$ ($\text{M} = \text{Co}$ (**62**), Zn (**63**)), а также комплексы с 4-фенилпиридином $[\text{Zn}_2(\text{fur})_4(\text{phpy})_2]$ (**64**), $[\text{Co}_2(\text{fur})_4(\text{phpy})_2]$ (**65**) и 3-аминопиридином $[\text{Zn}_2(\text{fur})_4(\text{NH}_2\text{py})_2]$ (**66**).

Таблица 5.9 - Основные длины связей (Å) и углы (град.) для 59 – 66

	59	60	61	62	63	64	65	66
M-O(fur)	1.970(45)– 1.987(46)	1.937(26)– 1.968(26)	1.973(15)– 1.974(19)	2.030(12)– 2.068(10)	2.042(19)– 2.056(15)	2.019(14)– 2.067(17)	2.019(15)– 2.067(20)	1.969(19)– 2.136(19)
M-O	-	1.929(23)– 2.717(24)	-	-	-	-	-	-
M-N	2.173(41)	-	2.168(3)	2.072(14)	2.041(2)	2.025(19)	2.058(24)	2.024(14)
O-M-O	88.407(16) – 89.950(16)	106.607(1)– 113.591(1)	87.448(73)– 167.760(75)	88.340(47)– 165.857(47)	86.679(71)– 159.290(71)	87.679(63)– 159.488(64)	88.24(71)– 167.260(71)	76.015(58)– 154.416(37)
N-M-O	96.584(15)	-	92.328(85)– 99.913(89)	93.704(49)– 100.653(50)	97.773(72)– 99.000(72)	97.656(67)– 99.354(67)	93.585(76)– 113.591(11)	96.949(33)– 102.719(46)

Комплексы представляют собой биядерные тетракарбоксилатно связанные мотивы (рис. 5.28, табл. 5.9). Кристаллографические данные параметров эксперимента и детали синтеза для **61**, **63**, **64** приведены doi:10.31857/S0132344X20060055 и Приложении A23; **62**, **65**, **66** – в Приложении A24.

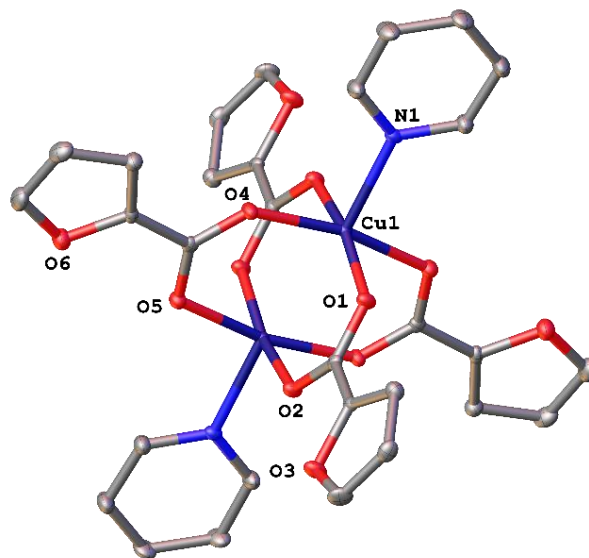


Рисунок 5.28 - Общий вид **61** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ($p = 50\%$; атомы водорода не показаны, пронумерованы только неуглеродные атомы в симметрически независимой части молекулы).

В этих соединениях каждый атом металла окружен четырьмя атомами O четырех μ -мостиковых карбоксилатных групп и одним атомом N пиридинового фрагмента. Окружение атомов металлов MO_4N соответствует квадратной пирамиде с атомами O в основании. Гетероциклы внутри молекулы располагаются попарно во взаимно перпендикулярных плоскостях (Рис. 5.28). Наиболее прочное связывание молекулы-донора наблюдается в комплексе **66** с аминопиридином (длина связи $M-N$ 2.024(14) Å) в отличие от **59**, для которого характерна самая длинная связь (2.173(14) Å).

5.2.3 Полиядерные комплексы

Взаимодействие полимерного $[Co(piv)_2]_n$ с Hfur (в соотношении $M : fur = 1 : 2$) в атмосфере воздуха в горячем MeCN (60 °C) в течение 40 минут приводит к формированию комплекса $[Co_6(piv)_8(Hpiv)_4(fur)_2(OH)_2]$ **67**, в

котором наблюдается частичное замещение piv⁻ на fur⁻ анионы. Длительное нагревание (3 часа, 80 °С) [Co(piv)₂]_n с Hfur (в соотношении M : fur = 1 : 2) приводит к образованию [Co₃O(fur)₆(H₂O)₃] **68** (рис. 5.29). (Кристаллографические данные и параметры эксперимента для комплексов **67-69** приведены в doi:10.1002/slct.20200310R3 и Приложении A25).

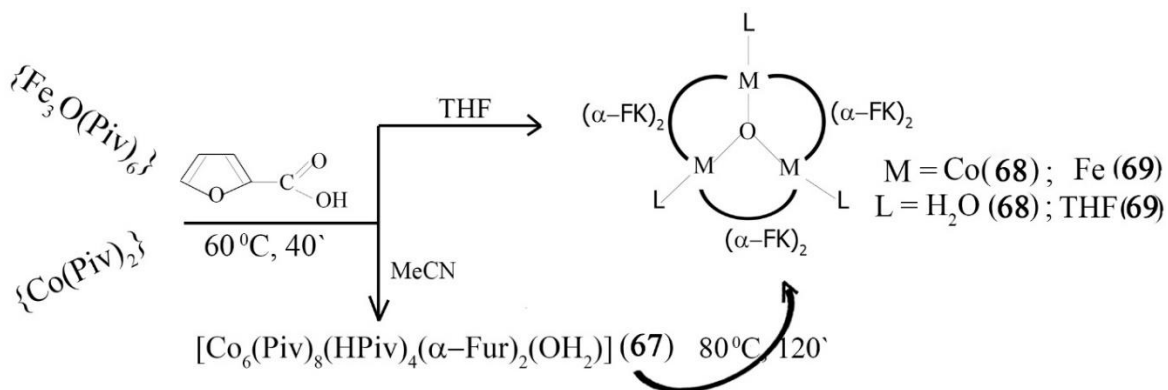


Рисунок 5.29 – Общая схема синтеза комплексов **67-69**

Строение металлооксидного фрагмента гексаядерного комплекса **67** можно представить в виде двух треугольных мотивов {Co₃μ₃-O}, объединенных общей стороной Co₂Co_{2A} (рис. 5.30, табл. 5.10).

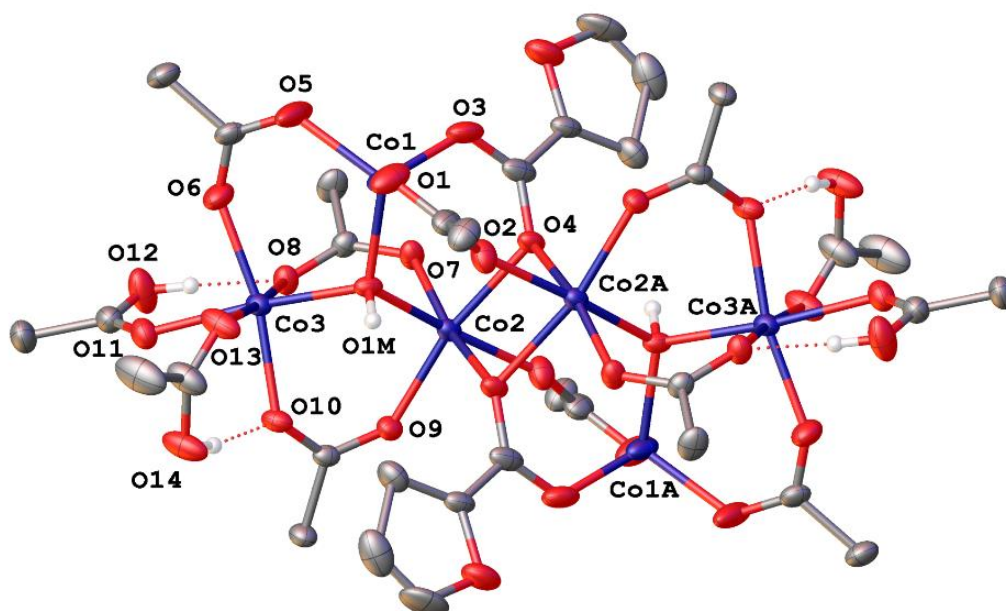


Рисунок 5.30 – Молекулярная структура **67** (‘Bu-фрагменты удалены для ясности). Пунктиром показаны внутримолекулярные водородные связи.

Таблица 5.10 - Основные длины связей (Å) и углы (град.) для **67 – 73**

СВЯЗЬ, Å	67 (Co)	68 (Co)	69 (Fe)	70 (Co)	71 (Mn)	72 (Mn)	73 (Mg)
M–O($\mu_{3/2}$)	1.994(2)- 2.055(3) 2.094(2)– 2.186(2)	2.024(5) – 2.029(3)	1.891(2)- 1.9173(1)	-	-	-	2.065(2); 2.104(2)
M–N	-	-	-	2.230(3); 2.251(2)	2.082(2); 2.161(2)	2.221(5); 2.246(7)	2.152(2); 2.187(2)
M–O (H ₂ O/THF)	-	2.106(4) – 2.121(3)	2.146(2), 2.155(3)	-	-	-	-
M–O(fur)	1.973(3)– 2.186(2)	2.077(3)– 2.135(3)	2.022(2)- 2.061(2)	2.110(2)- 2.450(3)	2.036(2)- 2.381(2)	2.093(6)- 2.424(8)	2.013(2)- 2.230(2)
Co–O(piv)	1.956(2)– 2.168(2)	-	-	-	-	-	-
M...M	3.048(8), 3.3514(6), 3.3831(6), 3.5167(7)	3.496(1), 3.498(1)	3.3005(6)	3.461(2)	3.368(6)	3.542(1)	3.445(7)

Терминальные атомы $\text{Co}^{2+}(3,3\text{A})$ координируют по пять Piv^- , формируя почти не искаженный октаэдр (CoO_6), типичная картина для высокоспинового иона кобальта(II). Формирование октаэдрического окружения $\text{Co}^{2+}(2,2\text{A})$ также складывается из трех остатков Piv^- , двух остатков fur^- и одной OH^- группы. В отличие от $\text{Co}(2,3)$ ион $\text{Co}^{2+}(1,1\text{A})$ имеет тетраэдрическое окружение, складывающиеся из двух анионов Piv^- , одного fur^- и $\mu_3\text{-OH}$.

Комплекс **68** относится к карбоксилатным соединениям, металлооксидный фрагмент которых представляет треугольный мотив с центральной $\mu_3\text{-O}$ -группой (рис. 5.31(a), табл. 5.10).

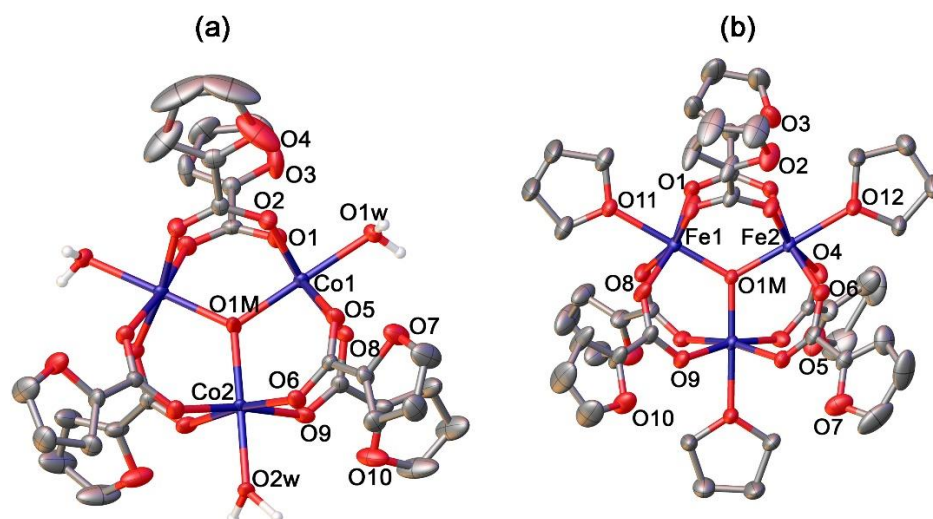


Рисунок 5.31 – Молекулярные структуры трехъядерных комплексов (a) **68**; (b) **69**. (Эллипсоиды 50% вероятности)

Окружение атомов Co соответствует октаэдрическому, формирующееся в результате координации четырех мостиковых карбоксилатных групп COO^- , $\mu_3\text{-оксо}$ и молекулы воды, образуя фрагмент $\{\text{CoO}_6\}$. В кристалле координированные молекулы воды образуют с соседними фрагментами межмолекулярные водородные связи ($\text{O}\dots\text{O}$ 2.768(4) – 2.862(5), OHO 147.9(3) – 148.9(2)), формируя 2D –полимерный супрамолекулярный мотив (рис. 5.32). В соединении **68** атомы кобальта гетеровалентны – два атома Co1 находятся в степени окисления +3, тогда как Co2 имеет заряд +2 (присутствие двух типов ионов кобальта подтверждается данными электрохимического анализа).

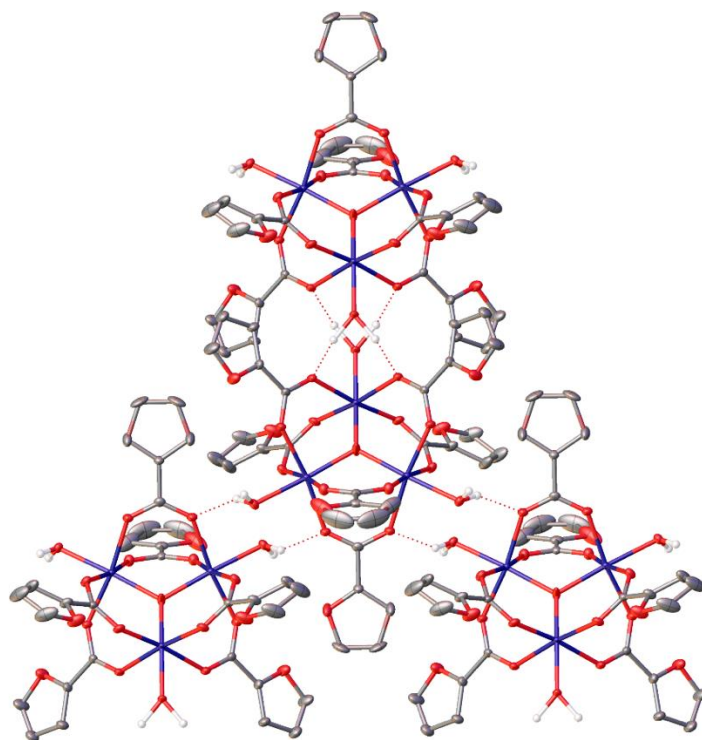


Рисунок 5.32 – Фрагмент межмолекулярного водородного связывания в кристалле **68**

Для получения гомометаллического комплекса $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{fur})_6(\text{THF})_3] \cdot 3\text{THF}$ **69** в качестве стартового реагента использовался термолизированный $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{piv})_6\text{L}_3]^+$ ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{Et}_2\text{O}$) (схема синтеза представлена на рис. 5.29). Его строение подобно **68** (рис. 5.31(б), табл. 5.10), в котором вместо координированных к атому металла молекул воды, координированы THF.

Для определения степени окисления и спинового состояния атомов железа в **69** был исследован спектр Мессбауэра (рис. 5.33) при 300 К в нулевом магнитном поле. Спектр Мессбауэра представляет собой два дублета разной интенсивности, свидетельствующий о структурной неравноценности атомов железа, входящих в состав комплекса (что подтверждается данными РСА). Значения изомерных сдвигов (δ) (0.43, 0.22) и квадрупольных расщеплений (Δ) (0.83, 0.27) в Мессбауэровском спектре комплекса позволяет сделать вывод о наличии только высокоспиновых ионов железа(III) в октаэдрическом окружении атомов кислорода.

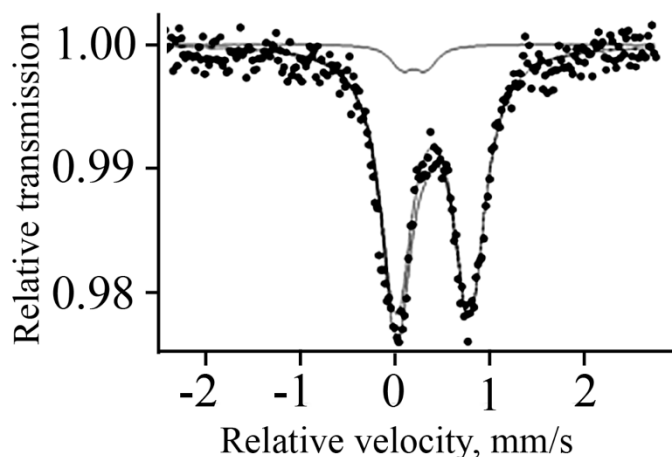


Рисунок 5.33 – Спектр Мессбауэра комплекса **69** (300 К)

Принципиально иным строением металлического остова характеризуются трехъядерные комплексы состава $[M_3(\text{fur})_6(L)_2]$ ($M = \text{Co}$ (**70**), Mn (**71**, **72**); $L = \text{phen}$, 2,2- bpy), металлический мотив которых имеет линейное строение. Например, в комплексе **70** три атома кобальта(II), располагающиеся линейно друг относительно друга, с расстоянием $\text{Co}\dots\text{Co}$ 3.3676(6) Å, координируют 6 остатков fur^- , а также два phen присоединяются к терминальным атомам кобальта (рис. 5.34, табл. 5.10). Вокруг всех перечисленных Co^{2+} образуются слабо искажённые октаэдры из дентатных атомов лигандов.

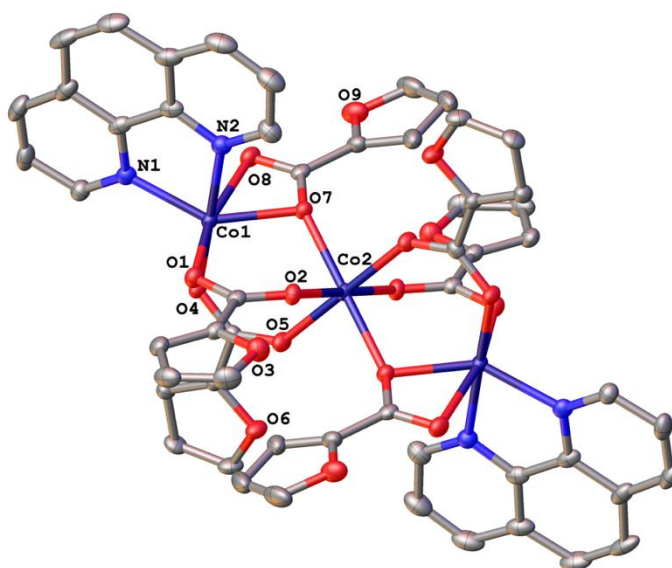


Рисунок 5.34 – Молекулярная структура трехъядерного комплекса **70**.

5.3 Результаты биологических испытаний

Биологическая активность соединений была определена *in vitro* как в отношении непатогенного штамма туберкулеза *Mycolicibacterium smegmatis*, так и в отношении патогенного *Mycobacterium tuberculosis* (палочка Коха). Концентрация вещества, при которой наблюдается минимальная видимая зона подавления роста, считается МИК.

5.3.1 Биологическая активность против *Mycolicibacterium Smegmatis*

Антибактериальная активность соединений **42-73** была определена *in vitro* в отношении непатогенного штамма *M. smegmatis* дисковым методом. Известно, что устойчивость микобактерий к химиотерапевтическим агентам связана с низкой проницаемостью микобактериальной клеточной стенки, с ее необычной структурой. *M. smegmatis* являются быстрорастущими непатогенными бактериями и поэтому используется в качестве модельного организма медленно растущих бактерий *M. tuberculosis*, а также для первичного скрининга противотуберкулезных препаратов. Тест-система *M. smegmatis* проявляет более высокую степень устойчивости к антибиотикам и противотуберкулезным агентам, чем *M. tuberculosis*, поэтому критерием отбора является минимальная ингибирующая концентрация (МИК) вещества <100 µg/диск, в отличие от *M. tuberculosis* (MIC <2 µg/ml).

Все полученные результаты биоактивности *in vitro* исследованных соединений соотносились с активностью для изониазида (INH) и рифампицина (Rif) – препаратов первого ряда лечения туберкулеза в данных условиях эксперимента. Биологическая активность индивидуальной Hfur в отношении *M. smegmatis* соизмерима с активностью INH (табл. 5.11), но этот эффект сохраняется лишь в течение суток. Анионы fur⁻ в составе металлокомплексов обуславливают стабильность биоактивности, которая может наблюдаться до двух недель и более. Результаты антибактериальной

активности в тестовой системе *M. smegmatis* мс² 155 и ее изменение с течением времени для соединений приведены в Таблице 5.11.

Таблица 5.11 – Результаты биоиспытаний *in vitro* в отношении *M. smegmatis*

Соединение	МИК, (мкг/диск)	Зона ингибирования роста <i>M. smegmatis</i> мс ² 155, мм	
	24 ч	24ч	120 ч
[Cu(fur) ₂ (bpy)(H ₂ O)] 42	46	7.0	7.0*
[Zn(fur) ₂ (bpy)] 44	44	7.0	7.0*
[Co(fur) ₂ (bpy)(H ₂ O)] 45	175	6.5	6.5*
[Ni(fur) ₂ (bpy)(H ₂ O)] 46	2000	0	0
[Cu(fur) ₂ (py) ₂ (H ₂ O)] 47	153	6.5	6.5*
[Cu(fur) ₂ (phpy) ₂] 48	224	7.0	7.0*
[Cu(fur) ₂ (NH ₂ -py) ₂] 49	474	7.0	7.0*
[Cu(fur) ₂ (phen)] 50	2	7.0	7.0*
[Zn(fur) ₂ (phen)] 51	7	7.0	7.0*
[Co(fur) ₂ (phen)(H ₂ O)] 52	25	6.5	-
[Ni(fur) ₂ (phen)(H ₂ O)] 53	249	6.5	-
[Ni(fur) ₂ (pz) ₄] 54	>1000	-	-
[FeCl ₃ phen(H ₂ O)] 55	18	7.0	6.5*
(H ₂ phen)[AuCl ₄]Cl 56	52	7.0	6.5*
[Mg(H ₂ O) ₄ (phen)]·2HFur·H ₂ O 57	4	7.0	7.0*
[Mg(NO ₃) ₂ (phen) ₂] 58	10	7.0	7.0*
[Cu ₂ (fur) ₄ (CH ₃ CN) ₂] 59	122	6.5	-
[Zn ₂ (fur) ₄] _n 60	534	6.5	-
[Cu ₂ (fur) ₄ (py) ₂] 61	146	6.5	0
[Co ₂ (fur) ₄ (py) ₂] 62	360	0	-

Продолжение Таблицы 5.11			
[Zn ₂ (fur) ₄ (py) ₂] 63	366	6.5	6.5*
[Zn ₂ (fur) ₄ (phpy) ₂] 64	41	6.5	6.5*
[Co ₂ (fur) ₄ (phpy) ₂] 65	349	6.5	-
[Zn ₂ (fur) ₄ (NH ₂ py) ₂] 66	500	0	0
[Co ₆ (Piv) ₈ (Hpiv) ₄ (α-Fur) ₂ (OH) ₂] 67	143	6.5	6.5*
[Co ₃ O(α-Fur) ₆ (H ₂ O) ₃] 68	46	6.5	6.5*
[Fe ₃ O(α-Fur) ₆ (THF) ₃] 69	13	6.5	6.5*
[Co ₃ (fur) ₆ (phen) ₂] 70	60	6.5	0
[Mn ₃ (fur) ₆ (phen) ₂] 71	24	6.5	0
[Mg ₃ (fur) ₆ (bpy) ₂] 73	200	7.0	0
[Au(EDtc) ₂ Cl ₂] 39	0.26	6.5	6.5*
Hfur	112	6.5	0
INH	100	9.0	6.5*
RMP	10	7.0	7.0*
bpy	78	7.5	0
phen	9	0	0
ТГФ	720	-	-

*Зона ингибирования роста *M. smegmatis* тс² 155 зарастает

5.3.2 Биологическая активность против *M. Tuberculosis (H37Rv)*

Комплексы, показавшие биологическую активность <100 мкг/диск на непатогенном штамме, были протестированы на вирулентном *M. tuberculosis* H37Rv (табл. 5.12).

Таблица 5.12 – Результаты первичных скрининговых биоиспытаний *in vitro* в отношении *M. tuberculosis* H37Rv

Комплекс	МИК ₁₀₀ [мкг/мл]	
	Грубое титрование (3-х кр. разведение)	Точное титрование (1.33(3) разведение)
[Cu(fur) ₂ (phen)] 50	1.48 ÷ 4.44	2.53-3.38
[Mg(H ₂ O) ₄ (phen)]·2HFur·H ₂ O 57	1.48 ÷ 4.44	2.53-3.38
[Mn ₃ (fur) ₆ (phen) ₂] 71	1.48 ÷ 4.44	2.53-3.38
[Zn(fur) ₂ (phen)] 51	4.44 ÷ 13.3	4.0-5.3
[Co ₃ (fur) ₆ (phen) ₂] 70	13.3 ÷ 40	-
[Co(fur) ₂ (phen)(H ₂ O)] 52	13.3 ÷ 40	-
[Zn ₂ (fur) ₄ (phpy) ₂] 64	> 40	-
[Zn(fur) ₂ (bpy)] 44	> 40	-
[Au(EDtc) ₂ Cl ₂] 39	0.055 ÷ 0.16	0.071-0.095
INH	0.027 ÷ 0.036	
Rif	0.02-0.04	

Как следует из таблицы 5.12 биологической активностью в отношении H37Rv обладают фенантролиновые комплексы **39**, **50**, **57**, **71**, **51**. Данный результат находится в хорошей корреляции со скринингом на непатогенном штамме *M. smegmatis*, что позволит в дальнейшем достаточно быстро производить отбор перспективных комплексов.

5.4 Выводы к Главе 5

1. Направленное химическое конструирование соединений с эссенциальными металлами, анионами дитиокарбаминовой и пироглициевой кислот, а также ко-лигандами позволило синтезировать целый ряд комплексов моно-, би- и полиядерных и установить зависимость биоактивности от архитектуры молекул, природы ионов металла и органических лигандов, физических характеристик.

2. Показано, что в реакциях аддуктообразования с морфолином в среде хлоруглеводородов, сольватные молекулы хлористого метилена и 1,2-дихлорэтана способны сами участвовать в структурных перестройках в процессе кристаллизации с образованием редких молекул – диморфолинометана и диморфолинэтана, тогда как при участии хлороформа и четыреххлористого углерода формируются структуры клатратного типа с включенными молекулами CHCl_3 и CCl_4 .

3. Установлено, что связывание золота в системе $[\text{VO}\{\text{S}_2\text{CNR}_2\}_2] - \text{H}[\text{AuCl}]_4 / 2\text{M HCl}$ идет одновременно в двух направлениях – в фазе осадка (по механизму хемосорбции) и в растворе (ионный обмен), при этом формируются различные типы комплексов Au(III). В стабилизации супрамолекулярных уровней участвуют невалентные взаимодействия ($\text{Au}\cdots\text{S}$, $\text{Au}\cdots\text{Cl}$ и др). Комплекс $[\text{Au}(\text{EDtc})_2\text{Cl}_2]$ проявляет самую высокую биологическую активность *in vitro* из исследованных комплексов в отношении непатогенного *M. smegmatis* и патогенного *M. tuberculosis H37Rv*.

4. Обнаружено, что Cu(II) и Zn(II) с анионами пироглициевой кислоты и N-донорными лигандами формируют моно- и биядерные комплексы с монодентатной (пиридин, аминопиридин, фенилпиридин) и хелатной (2,2'-бипиридин, фенантролин) координацией донорного лиганда. Наиболее перспективными с точки зрения биоактивности являются комплексы меди и цинка с *phru*, *phen*, *bpu*. Устойчивость комплекса цинка **51** при растворении в ДМСО подтверждена данными протонной ЯМР спектроскопии.

5. Показано, что кобальт при координации с фууроат-анионами и донорными лигандами формирует различные по составу (от моно- до гексаядерных), структуре (треугольные, линейные металлофрагменты) и биологической активности (МИК 25 – 360 $\mu\text{г/диск}$) соединения.

6. Установлено, что Mn(II) и Mg(II) с *bpu* и *phen* формируют преимущественно трехъядерные комплексы линейного строения; при этом комплексы с фенантролином проявляют высокую биологическую активность (24 и 10 $\mu\text{г/диск}$, соответственно).

7. На основе протестированных соединений *in vitro* в отношении модельного непатогенного штамма *M. smegmatis* и вирулетного *M. tuberculosis* H37Rv составлена «библиотека» комплексов.

Заключение

Проведенное исследование показало, что твердофазный термолиз, используемый после получения комплексов $[\text{Fe}_2\text{M}(\text{O})(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_3]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}$ и т.д.) классическими растворными методами, позволяет генерировать активные функциональные блоки $[\text{Fe}_2\text{M}(\text{O})(\text{Piv})_6]^+$ (базовые фрагменты) путем создания координационного дефицита на металлоцентрах. При этом в химических реакциях базовые фрагменты способны к различным перегруппировкам, в том числе при участии N-донорных лигандов, с формированием молекулярных комплексов от *трех-* до *додекаядерных* мотивов, включая циклические системы («Ferric wheel»). Для металлов, склонных к изменению степеней окисления (Mn и Co) изменение атмосферы термолиза (аргон или воздух) приводит к формированию различных металлооксидных фрагментов – в инертной атмосфере не происходит изменения электронного состояния металлоцентров $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_4(\text{O})_2(\text{Piv})_{10}(\text{HPiv})_4]$ (**5**), $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}(\text{O})(\text{Piv})_6(\text{Et}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**7**), в то время как в воздушной атмосфере наблюдается окисление ионов марганца и кобальта до +3 - $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{O})_2(\text{Piv})_{12}(\text{O}_2\text{CH}_2)(\text{HPiv})_2]$ (**6**), $[\text{Fe}_8\text{Co}_4(\mu_4\text{-O})_4(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_3\text{-OMe})_2(\text{Piv})_{16}]$ (**8**).

Показано, что комплекс $[\text{Fe}_3(\text{O})(\text{Piv})_6]^+$, генерированный в результате термолиза (**блок I**), позволяет использовать его в «блочном» методе синтеза с карбоксилатами s-металлов (LiPiv) (**блок II**). Результатом данного процесса является формирование комплексов с нетривиальным сочетанием $\{3d-1s\}$ атомов - $[\text{Fe}_4\text{Li}_2(\text{O})_2(\text{Piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**19**) и $[\{\text{Li}_4(\text{Piv})_4(\text{HPiv})_2\}\{\text{Fe}_2\text{LiO}(\text{Piv})_5(\text{phen})_2\}_2]$ (**21**), в котором фрагменты $\{\text{Fe}_2\text{LiO}(\text{Piv})_5(\text{phen})_2\}$ связаны тетраядерным $\{\text{Li}_4(\text{Piv})_4(\text{HPiv})_2\}$. Этот же блок $[\text{Fe}_3(\text{O})(\text{Piv})_6]^+$ при взаимодействии с AgNO_3 обеспечивает формирование редкого сочетания металлов $\{\text{III}^d\text{-I}^d\}$ или же вместе с полимерным $[\text{Cd}(\text{Piv})_2]$ формирует новый тип структурной организации молекулярных колес «Ferric wheel» $[\text{Fe}_8(\text{Piv})_{16}(\text{OH})_8(\text{Cd}(\text{Piv})_2)]$ (**16**), который отличается от известных

восьмиядерных тем, что ион двухвалентного металла (Cd(II)) не встраивается в систему цикла (как это наблюдается для всех двухвалентных металлов), а несимметрично инкапсулирован в полости колеса в виде объемного фрагмента $\{Cd(Piv)_2\}$, связанного с Fe_8 -циклическим каркасом за счет ковалентных связей Cd–O, который входит в состав мостиковых гидроксо-групп, связывающих атомы железа.

На основании экспериментальных магнитных данных и DFT-расчетов показана корреляция между типом металлооксидного мотива и параметром обменных взаимодействий между парамагнитными центрами. Так в полученных металлооксидных фрагментах в комплексах $[Fe_4Zn_3(O)_3(Piv)_{12}(H_2O)]$ (**3**) ($J = -27; -30 \text{ cm}^{-1}$), $[Fe_2NiO(Piv)_6(phen)(H_2O)] \cdot (J = -40; -46; -80 \text{ cm}^{-1})$ (**12**), наблюдаются более эффективные антиферромагнитные взаимодействия чем в случае с $[Fe_2Zn_4O_2(Piv)_{10}]$ (**2**) ($J = -3 \text{ cm}^{-1}$), $[Fe_2Ni_2(OH)_2(Piv)_8(phen)_2]$ (**13**) ($J = -6; -7; -9 \text{ cm}^{-1}$), где обменные взаимодействия реализуются через оксо-мостики. Соединения $[Fe_2^{III}Co^{II}O(Piv)_6(Pym)_3]$ (**9**) ($\Delta E/K_B = 10 \text{ K}$), $[Fe_2^{III}Co^{II}O(Piv)_6(H_2O)(phen)]$ (**10**) ($\Delta E/K_B = 43 \text{ K}$) проявляют свойства молекулярных магнетиков.

Результаты спектроскопии Мессбауэра (значения изомерных сдвигов (δ) и квадрупольных расщеплений (Δ)) для большинства гетероядерных комплексов железа(III) $\{Fe-M\}$ ($M = Ni, Co, Zn, Cd, Li$) позволяют сделать вывод о наличии исключительно высокоспиновых ионов Fe^{3+} в октаэдрическом окружении атомов O в составе соединений.

Исследование термических свойств гетероядерных комплексов Fe(III) позволило выявить наиболее термостабильные комплексы, характер деструкционных процессов, выделить и проанализировать финальные продукты. В целом большинство исследованных гетероядерных комплексов железа(III) характеризуются термостабильностью до $200 \text{ }^\circ\text{C}$ и выше. Например, $[Fe_4Li_2(O)_2(Piv)_{10}(H_2O)_2]$ (**19**) стабилен до $225 \text{ }^\circ\text{C}$, $[Fe_2Zn_4O(Piv)_6]$ (**2**) – до $241 \text{ }^\circ\text{C}$, а циклический кластер $\{Fe_8Cd\}$ (**16**) – до 250°C ; однако есть и нестабильные, например $[Fe_4Zn_3(O)_3(Piv)_{12}(H_2O)] \cdot (3)$, деструкция которого

начинается уже при 60 °С. Разрушение карбоксилатной части характеризуется образованием различных низкомолекулярных углерод-содержащих соединений (CH₂O, C₄H₈, C₅H₁₀O и др.) и лежит в интервале 300 – 450 °С. Финальные продукты термоллиза соответствуют формированию сложных оксидов.

Реакции между полимерным пивалатом кобальта [Co(OH)_n(O)(Piv)_{2-n}]_x с алифатическим первичным амином dar и ионами Cd²⁺ / Li⁺ приводят к формированию биядерного молекулярного комплекса [CdCo(dar)₂(piv)₅] (**24**) или 1D координационного полимера [LiCo(DAP)₂(Piv)₄]_n (**25**). В обоих комплексах dar инициирует переход иона кобальта(II) в диамагнитный Co³⁺. Методом РФЭС установлено, что реализация состояния Co³⁺ в **24** обусловлена взаимодействием с алифатическим амином dar в результате которого кобальт переходит в низкоспиновое состояние (3d⁶). Возможное объяснение отсутствия спина на атомах кобальта в такой конфигурации является отнесение комплексов к соединениям с лигандами сильного поля (шесть 3d-электронов занимают трехкратно вырожденный уровень 3d(t_{2g}), при этом проигрыш в энергии за счет антипараллельной ориентации спинов компенсируется понижением энергии t_{2g} уровня в поле лигандов).

Разработаны методики синтеза комплексных соединений Co^{2+/3+} и Zn с различными по природе (алифатическим dab; ароматическим dabn), но близкими по длине цепи (NC₄N) диаминами. Комплекс **26** является редким примером аминоккомплексов цинка, в котором dab играет роль мостикового лиганда или в виде катиона координируется монодентатно. Переход к трехвалентному кобальту переключает мостиковую функцию dab на хелатную. Замена нежесткого алифатического радикала на 1,1'-бинафтильный, в результате затрудненного вращения нафтильных фрагментов вокруг одинарной связи между ними, способствует сонаправленности аминогрупп и формированию хелатов с катионами Co²⁺ (**28**) и Zn²⁺ (**29**), подобно 2,2'-бипиридилу и его производным. Исследование молярной магнитной восприимчивости [Co₃(OH)(piv)₅(dabn)₂]·0.5MeCN (**28**)

от температуры может быть объяснена существенным вкладом спинорбитального взаимодействия атома кобальта(II). Увеличение значений $\chi_{\text{M}}T$ ($5.625 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ - для невзаимодействующих атомов Co(II)) по сравнению с экспериментальными данными ($\chi_{\text{M}}T = 7.63 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$) может быть вызвано вкладом незагашенного орбитального момента в полный магнитный момент ионов Co^{2+} .

Направленное химическое конструирование соединений с эссенциальными металлами и биоцидными лигандами (анионами дитиокарбаминовой и пирогликолевой кислот, а также донорными основаниями) позволило синтезировать целый ряд моно-, би- и полиядерных комплексов и установить зависимость биоактивности от архитектуры молекул, природы ионов металла и органических лигандов, физических характеристик. Установлено, что такие N-донорные лиганды как phen, phru, бру способны значительно усиливать биологическую активность комплексов, тогда как ru и $\text{NH}_2\text{ру}$ – напротив, гасить. Наиболее перспективными с точки зрения биоактивности являются комплексы меди, цинка, кобальта и магния с phru, phen, бру. Комплекс $[\text{Au}(\text{EDtc})_2\text{Cl}_2]$ проявляет самую высокую биологическую активность *in vitro* из исследованных комплексов в отношении непатогенного *M. smegmatis* и патогенного *M. tuberculosis H37Rv*.

ВЫВОДЫ

1. В результате применения гибридного метода синтеза, сочетающего растворные методики и твердофазный термолиз, были получены, выделены и структурно охарактеризованы гетероядерные комплексы Fe(III) с различными металлооксидными фрагментами: *трех-* {Fe₂Ni}, {Fe₂Co}, {Fe₂Li}; *тетра-* {Fe₂Ni₂}; *пента-* {Fe₃Zn₂}; *гекса-* {Fe₂Zn₄}, {Fe^{III}₂Mn^{II}₄}, {Fe^{III}₄Mn^{III}₂}, {Fe₄Li₂}; *гепта-* {Fe₄Zn₃}; *окта-* {Fe₈}; *нона-* {Fe₈Cd} и *додeka-*ядерные {Fe₈Co₄}. По данным спектроскопии Мессбауэра во всех полученных соединениях железо(III) находится в высокоспиновом состоянии в октаэдрическом окружении атомов кислорода и азота.

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

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

4. Показано, что [Fe₃(O)(Piv)₆]⁺, генерированный в результате термолиза (**блок I**), может быть использован в «блочном» методе синтеза с карбоксилатами s-металлов (LiPiv) (**блок II**). Это позволяет формировать

комплексы с нетривиальным сочетанием {3d–1s} атомов - $[\text{Fe}_4\text{Li}_2(\text{O})_2(\text{Piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**19**) и $[\{\text{Li}_4(\text{Piv})_4(\text{HPiv})_2\}\{\text{Fe}_2\text{LiO}(\text{Piv})_5(\text{phen})_2\}_2]$ (**21**), в котором фрагменты $\{\text{Fe}_2\text{LiO}(\text{Piv})_5(\text{phen})_2\}$ связаны тетраядерным $\{\text{Li}_4(\text{Piv})_4(\text{HPiv})_2\}$. Этот же блок $[\text{Fe}_3(\text{O})(\text{Piv})_6]^+$ при взаимодействии с AgNO_3 обеспечивает формирование редкого сочетания металлов {3d–1d}.

5. Взаимодействие с первичными аминами алифатического и ароматического рядов позволило получить новые типы полифункциональных молекул с ионами $\text{Co}^{2+/3+}$, Fe^{3+} , Zn^{2+} , а также гетероядерными фрагментами $\{\text{Co}^{3+}\text{-Li}\}$, $\{\text{Co}^{3+}\text{-Cd}\}$, которые могут быть перспективными для построения каркасов МОКП. Комплекс цинка с *dab* является редким примером аминоккомплексов, в котором алифатический амин играет роль мостикового лиганда или в виде катиона координируется монодентатно. Переход к трехвалентному кобальту переключает мостиковую функцию *dab* на хелатную. Замена нежесткого алифатического радикала на 1,1'-бинафтильный, в результате затрудненного вращения нафтильных фрагментов вокруг одинарной связи между ними, способствует сонаправленности аминогрупп и формированию хелатов с катионами Co^{2+} и Zn^{2+} .

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

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

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

Список литературы

1. Andruh M. Compartmental Schiff-base ligands – a rich library of tectons in designing magnetic and luminescent materials // *Chem. Comm.* 2001. V. 47. P. 3025-3042.
2. Gao Y. J., Zhao L., Xu X. B., Xu G. F., Guo Y. N., Tang J. K., Liu Z. L. Heterometallic Cubanes: Syntheses, Structures, and Magnetic Properties of Lanthanide(III)–Nickel(II) Architectures // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50. P. 1304-1308.
3. Singh N., Gupta S. D., Butcher R. J., Christou G. Synthesis and magnetochemistry of heterometallic triangular $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Ln}^{\text{III}}$ (Ln = La, Gd, Tb, Dy, Ho) and $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Yb}^{\text{III}}$ complexes // *Dalton Trans.* 2017. V. 46. 7897-7903.
4. Takamizawa S., Nakata E., Saito T. Structural determination of copper(II) benzoate–pyrazine containing carbon dioxide molecules // *Inorg. Chem. Commun.* 2004. V. 7, P. 1-3.
5. Hu H.-L., Suen M.-C., Yeh C.-W., Chen J.-D. Synthesis and structures of two new copper(II) coordination polymers with pyridyl ligands // *Polyhedron*, 2005. V. 24. P. 1497-1502.
6. Kani Y., Tsuchimoto M., Ohba S., Tokii T. Catena-Poly[[tetrakis($[\mu]$ -2,2-dimethylpropionato-O:O')dicopper(II)- $[\mu]$ -dioxane-O:O'] and catenapoly[[tetrakis($[\mu]$ -3,3-dimethylbutyrato-O:O')dicopper(II)- $[\mu]$ -dioxaneO,O']] // *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 2000. V. 56. P. 80-81.
7. Cotton F.A., Felthouse T.R. Pyridine and Pyrazine Adducts of Tetrakis(acetato)dichromium // *Inorg. Chem.* 1980, V. 19, P. 328-331.
8. Mikuriya M., Nukada R., Morishita H., Handa M. Chain Compounds Formed by the Reaction of Copper(II) Carboxylate $[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CR})_4]$ (R = $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, CCl_3) and Bridging Ligand L (L = Pyrazine, 4,4'-Bipyridine, and 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane) // *Chem. Lett.* 1995. P. 617-618.

9. Takamizawa S., Nakata E., Miyake R. Structural susceptibility of gas inclusion crystal to external gas pressure and temperature: force guide role of channel // Dalton Trans. 2009. P. 1752-1760.
10. Smith G., Kennard C. H. L., Byriel K. A. The preparation and crystal structure determination of a polymeric adduct of copper(II) acetate with 2aminopyrimidine // Polyhedron. 1991. V. 10. P. 873-876.
11. Batten S.R., Hoskins B.F., Moubaraki B., Murray K.S., Robson R. An alternative to interpenetration whereby nets with large windows may achieve satisfactory space filling // Chem. Commun. 2000. P. 1095–1096.
12. Domasevitch K.V., Gural'skiy I.A., Solntsev P. V., Rusanov E.B., Krautscheid H., Howard J.A.K., Chernega A. N. 4,4'-Bipyridazine: a new twist for the synthesis of coordination polymers // Dalton Trans. 2007. P. 3140-3148.
13. Ryan P. E., Lescop C., Laliberte D., Hamilton T., Maris T., Wuest J. D. Engineering New Metal-Organic Frameworks Built from Flexible Tetrapyridines Coordinated to Cu(II) and Cu(I) // Inorg. Chem. 2009. V. 48. P. 2793-2807.
14. Papaefstathiou G. S., MacGillivray L. R. An Inverted Metal-Organic Framework with Compartmentalized Cavities Constructed by Using an Organic Bridging Unit Derived from the Solid State // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. V. 41. P. 2070-2073.
15. Ohmura T., Usuki A., Fukumori K., Ohta T., Ito M., Tatsumi K. New Porphyrin-Based Metal-Organic Framework with High Porosity: 2-D infinite square-grid coordination network // Inorg. Chem. 2006. V. 45. P. 7988-7990.
16. Liu H.-B., Yu S.-Y., Huang H., Zhang Z.-X. Enclathrating benzene in a neutral dicopper(II) coordination framework // Austral. J. Chem. 2003. V. 56. P. 671 - 674.
17. Yoon S., Lippard S. J. Synthesis and characterization of carboxylate-rich complexes having the $\{\text{Fe}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})\}^{3+}$ and $\{\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CR})\}^{3+}$ cores of O_2 -dependent diiron enzymes // J. Amer. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 2666–2667.
18. Do L. H., Lippard S. J. Toward Functional Carboxylate-Bridged Diiron Protein Mimics: Achieving Structural Stability and Conformational Flexibility Using a

- Macrocyclic Ligand Framework // *J. Amer. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P 10568–10581.
19. Figgis B. N., Robertson G. B. Crystal-Molecular Structure and Magnetic Properties of $[\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{OCl}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ // *Nature*. 1965. V. 205. P. 694–695.
 20. Glowiak T., Kubiak M., Jezowska-Trzebiatowska B. The crystal and molecular structures of trinuclear vanadium and chromium complexes with chloroacetic acid. $[\text{V}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{ClCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{ClO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{ClCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Chim.* 1977. V. 25. P. 359-371.
 21. Hessel L. W., Romers C. The crystal structure of “anhydrous manganic acetate” // *Rec. Trav. Chim.* 1969. V. 88. P 545-552.
 22. Johnson M. K., Powell D. B., Cannon R. D. Vibrational spectra of carboxylato complexes—III. Trinuclear 'basic' acetates and formates of chromium(III), iron(III) and other transition metals // *Spectrochim. Acta*. 1981. V. 37A(11). P. 995-1006.
 23. T. Glowiak. M. Kubiak, B. Jezowska-Trzebiatowska // *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Chim.* 1977. V. 25. P. 359.
 24. Hessel L. W., Romers C. The crystal structure of “anhydrous manganic acetate” // *Rec. Trav. Chim.* 1969. V. 88. P 545-552.
 25. Johnson M. K., D. B. Powell, R. D. Cannon Vibrational spectra of carboxylato complexes—III. Trinuclear 'basic' acetates and formates of chromium(III), iron(III) and other transition metals // *Spectrochim. Acta*. 1981. V. 37A(11). P. 995-1006.
 26. Dybtsev D. N., Yutkin M. P., Samsonenko D. G., Fedin V. P., Nuzhdin A. L., Bezrukov A. A., Bryliakov K. P., Talsi E. P., Belosludov R. V., Mizuseki H., Kawazoe Y., Subbotin O. S., Belosludov V. R. Modular, homochiral, porous coordination polymers: rational design, enantioselective guest exchange sorption and ab initio calculations of host-guest interactions. // *Chem. Eur. J.* 2010. V. 16(34). P. 10348-10356.
 27. Abdulwahab K. O., Malik M. A., O'Brien P., Timco G. A., Tuna F., Muryn C. A., Winpenny R. E. P., Pattrick R. A. D., Coker V. S., Arenhol E. A One-pot

- synthesis of monodispersed iron cobalt oxide and iron manganese oxide nanoparticles from bimetallic pivalate clusters // *Chem. Mater.* 2014. V. 26. P. 999-1014.
28. Mulyana Y., Nafady A., Mukherjee A., Bircher R., Moubaraki B., Murray K. S., Bond A. M., Abrahams B. F., Boskovic C. New Family of Ferric Spin Clusters Incorporating Redox-Active ortho-Dioxolene Ligands // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48. 7765-7781.
29. Boone S. R., Purser G. H., Chang H. R., Lowery M. D., Hendrickson D. N., Pierpont C. G. Magnetic exchange interactions in semiquinone complexes of iron. Structural and magnetic properties of tris(3,5-di-tert-butyl-semiquinonato)iron(III) and tetrakis(3,5-di-tert-butylsemiquinonato)-tetrakis(3,5-di-tert-butylcatecholato)tetrairon(III) // *J. Am. Chem. Soc.* 1989. V. 111. 2292-2299.
30. Godbole M. D., Olivier Roubreau O., Mills A. M., Kooijman H., Spek A. L., Bouwman E. High-nuclearity manganese and iron complexes with the anionic ligand methyl salicylimidate // *Inorg. Chem.* 2006. V. 45. 6713-6722.
31. Horn J. A., M. Lutz M. Triethanolamine iron perchlorate revisited: change of space group, chemical composition and oxidation states in $[\text{Fe}_7(\text{tea})_3(\text{tea-H})_3](\text{ClO}_4)_2(\text{tea-H}_3)$ (tea-H₃ is triethanolamine) // *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Chem.* 2018. V. 74. P. 125-130.
32. Sutradhar M., Barman T. R., Drew M. G. B., Rentschler E. Mononuclear and tetranuclear Fe(III) complexes with two different types of N, O donor Schiff base ligands // *J. Mol. Struct.* 2013. V. 1041. P. 44-49.
33. Meier F., Levy J., Loss D. Quantum computing with spin cluster qubits // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 90. 47901-47904.
34. Troiani F., Affronte M., Carretta S., Santini P., Amoretti G. Proposal for quantum gates in permanently coupled antiferromagnetic spin rings without need of local fields // 2005. V. 94. 190501.
35. Lehmann J., Gaita-Arino A., Coronado E., Loss D. Spin qubits with electrically gated polyoxometalate molecules // *Nat. Nanotechnol.* V. 2. P. 312-317.

36. Walsh J.P.S., Meadows S.B., Ghirri A., Moro F., Jennings M., Smith W.F., Graham D.M., Kihara T., Nojiri H. Electronic structure of a mixed-metal fluoride-centered triangle complexes: a potential qubit component // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. 12019-12026.
37. Graham M.J., Zadrozny J.M., Shiddiq M., Anderson J.S., Fataftah M.S., Hill S., Freedman D.E. Influence of electronic spin and spin-orbit coupling on decoherence in mononuclear transition metal complexes // *J. Am. Chem. Soc.* V. 136. P. 7623-7626.
38. Thetiot F., Triki S., Pala J.S., Galan-Mascaros J.R., MartinezAgudo J.M., Dunbar K. R., Discrete Dinuclear Complexes and Two-Dimensional Architectures from Bridging Polynitrile and Bipyrimidine (bpym) Ligands: Syntheses, Structures and Magnetic Properties of $[M_2(\text{bpym})(\text{dcne})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($M = \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}$) and $[M_2(\text{bpym})(\text{dcne})_4(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}$) ($\text{dcne}^- = [(\text{CN})_2\text{CC}(\text{O})\text{OEt}]^-$) // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004. V. 19. P 3783-3791.
39. Munno G. De, Ventura W., Viau G., Lloret F., Faus J., Julve M., Structural Characterization and Magnetic Properties of the First 2,2'-Bipyrimidine-Containing Iron(III) Complexes // *Inorg. Chem.* 1998. V. 37. P. 1458-1464.
40. Brewer G., Sinn E. 2,2'-Bipyrimidine-bridged homobinuclear complexes // *Inorg. Chem.* 1985. V. 24. P. 4580-4584.
41. Colacio E., Lloret F., Navarrete M., Romerosa A., Stoeckli H., Evansand J. Suarez Varela. 2D and 3D coordination polymers based on 2,2'-bipyrimidine and cyanide bridging ligands incorporating coordinated and guest ammonia molecules. Synthesis, crystal structures, magnetic properties and thermal analysis of $\{[\text{Ni}(\text{CN})_4]_2[(\text{Ni}(\text{NH}_3)_2)_2(\text{bpym})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ and $\{[\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{bpym})] \cdot \text{NH}_3\}_n$ // *New J. Chem.* 2005. V. 29. P. 1189-1194.
42. Martin S., Barandika M. G., Cortes R., de Larramendi J. I. R., Urutiaga M. K., Lezama L., Arriortu M. I. and Rojo T. The 2D and 3D Compounds $[M_2\text{bpm}(\text{dca})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Ni}, \text{Zn}$; bpm = bipyrimidine; dca = dicyanamide; $n = 0, 1$) – Structural Analysis and Magnetic Properties // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2001. V. 8. P. 2107-2112.

43. Verani C., Rentschler E., Weyhermüller T., Bill E., Chaudhuri Ph. On the rational synthesis and properties of exchange-coupled heterotrinnuclear systems containing $[M_A M_B M_B]$ and $[M_A M_B M_C]$ cores // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2000. V. 23. P. 4263-4271.
44. Alborres P., Plenck C., Rentschler E. Tailoring the Exchange Interaction in Covalently Linked Basic Carboxylate Clusters through Bridging Ligand Selection // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. P. 8373-8384.
45. Morris R. E., Wheatley P. S. Gas Storage in Nanoporous Materials // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47. P. 4966-4981.
46. Galli S., Tagliabue G., Masciocchi N., Wang W. G., Barea E., Navarro J. A. R. From 1D homoleptic to 2D heteroleptic pillared coordination polymers containing oxonate bridges // *Inorg. Chim. Acta.* 2011. V. 371. P. 79-87.
47. Maspoch D., Domingo N., Roques N., Wurst K., Tejada J., Rovira C., Ruiz-Molina D., Veciana J. Structural and Magnetic Modulation of a Purely Organic Open Framework by Selective Guest Inclusion // *Chem. Eur. J.* 2007. V. 13. P. 8153-8163.
48. Sotnik S. A., Polunin R. A., Kiskin M. A., Kirillov A. M., Dorofeeva V. N., Gavrilenko K. S., Eremenko I. L., Novotortsev V. M., Kolotilov S. V. Heterometallic Coordination Polymers Assembled from Trigonal Trinuclear Fe_2Ni -Pivalate Blocks and Polypyridine Spacers: Topological Diversity, Sorption, and Catalytic Properties // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. P. 5169-5181.
49. Cannon R. D. and White R. P. Chemical and Physical Properties of Triangular Bridged Metal Complexes // *Prog. Inorg. Chem.* 1988. V. 36. P. 195-298.
50. Tsukerblat B. S., Palii A. V., Mirovitskii V. Y., Ostrovsky S. M., Turta K., Jovmir T., Shova S., Bartolome J., Evangelisti M. and Filoti G. Non-Heisenberg magnetic behavior of a triangular bridged heterometallic $Fe_2^{III}Co^{II}Fe_2^{III}Co^{II}$ complex: evidence of strong orbital contributions // *J. Chem. Phys.* 2001. V. 115(20). P. 9528-9535.
51. Alborres P., Rentschler E. Rational design of covalently bridged $[Fe^{III}_2M^{II}O]$ clusters // *Dalton. Trans.* 2010. V. 39. P. 5005-5019.

52. Campos-Fernandez C.S., Galan-Mascaros J.R., Smucker, B.W., Dunbar K. R. Synthesis, X-ray Studies and Magnetic Properties of Dinuclear Ni^{II} and Cu^{II} Complexes Bridged by the Azo-2,2'-bipyridine Ligand // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003 P. 988-994.
53. Ishida T., Kawakami T., Mitsubori S., Nogami T., Yamaguchi K., Iwamura H. Antiferromagnetic coupling of transition metal spins across pyrimidine and pyrazine bridges in dinuclear manganese(II), cobalt(II), nickel(II) and copper(II) 1,1,1,5,5,5-hexafluoropentane-2,4-dionate complexes // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2002. P. 3177-3186.
54. Overgaard J., Rentschler E., Timco G. A., Gerbeleu N.V., Arion, V., Bousseksou A., Tuchagues J. P., Larsen F. K., Multi-temperature X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy and magnetic susceptibility studies of a solvated mixed-valence trinuclear iron formate, [Fe₃O(HCO₂)₆(NC₅H₄CH₃)₃].1.3(NC₅H₄CH₃) // *J. Chem.Soc., DaltonTrans.* 2002. P. 2981-2986.
55. Lloret F., Julve M., Cano J., Ruiz-Garcia R., Pardo E. Magnetic properties of six-coordinated high-spin cobalt(II) complexes: Theoretical background and its application // *Inorg. Chim. Acta.* 2008. V. 361. P. 3432-3445 .
56. Baca S. G., Filippova I. G., Keene T. D., Botezat O., Malaestean I. L., Stoeckli-Evans H., Kravtsov V. Ch., Chumacov I., Shi-Xia Liu, Decurtins S. Iron(III)-Pivalate-Based Complexes with Tetranuclear {Fe₄(μ₃-O)₂}⁸⁺ Cores and N-Donor Ligands: Formation of Cluster and Polymeric Architectures. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 3. P. 356-367.
57. Taft K. L., Caneschi A., Pence L. E., Delfs C. D., Papaefthymiou G. C., Lippard S. J. Iron and manganese alkoxide cubes // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. P. 11753-11766.
58. Armstrong W. H., Roth M. E., Lippard S. J. Tetranuclear iron-oxo complexes. Synthesis, structure, and properties of species containing the nonplanar {Fe₄O₂}⁸⁺ core and seven bridging carboxylate ligands // *J. Am. Chem. Soc.* 1987. V. 109. P. 6318-6326.

59. Gorun S. M., Lippard S. J. Synthesis, structure, and characterization of the tetranuclear iron(III) oxo complex $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{BICOH})_2(\text{BICO})_2(\text{O}_2\text{CPh})_4]\text{Cl}_2$ // *Inorg. Chem.* 1988. V. 27. P. 149-156.
60. Boudalis A. K., Laloti N., Spyroulias G. A., Raptopoulou C. P., Terzis A., Bousseksou A., Tangoulis V., Tuchagues J. - P., Perlepes S. P. Novel Rectangular $[\text{Fe}_4(\mu_4\text{-OHO})(\mu\text{-OH})_2]^{7+}$ versus “Butterfly” $[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2]^{8+}$ Core Topology in the $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{RCO}_2^-/\text{phen}$ Reaction Systems (R = Me, Ph; phen = 1,10-Phenanthroline): Preparation and Properties of $[\text{Fe}_4(\text{OHO})(\text{OH})_2(\text{O}_2\text{CMe})_4(\text{phen})_4](\text{ClO}_4)_3$, $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CPh})_7(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)$ and $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CPh})_8(\text{phen})_2]$ // *Inorg. Chem.* 2002. V. 41. P. 6474-6487.
61. Celenligil-Cetin R., R. J. Staples R. J., Stavropoulos P. Synthesis, Characterization, and Reactivity of Ferrous and Ferric Oxo/Peroxo Pivalate Complexes in Relation to Gif-Type Oxygenation of Substrates // *Inorg. Chem.* 2000. V. 39. P. 5838-5846.
62. Overgaard J., Hibbs D. E., Rentschler E., Timco G. A., Larsen F. K. Experimental and Theoretical Electron Density Distribution and Magnetic Properties of the Butterfly-like Complex $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_8(\text{NC}_5\text{H}_4\text{Me})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ // *Inorg. Chem.* 2003. V. 42. P. 7593-7601.
63. McCusker J. K., Vincent J. B., Schmitt E. A., Mino M. L., Shin K., Coggin D. K., Hagen P. M., Huffman J. C., Christou G., Hendrickson D. N. Molecular spin frustration in the $[\text{Fe}_4\text{O}_2]^{8+}$ core: synthesis, structure, and magnetochemistry of tetranuclear iron-oxo complex $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CR})_7(\text{bpy})_2](\text{ClO}_4)$ (R = Me, Ph) // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. V. 113. P. 3012-3021.
64. Wemple M. W., Coggin D. K., Vincent J. B., McCusker J. K., Streib W. E., Huffman J. C., Hendrickson D. N., Christou G. New tetranuclear metal carboxylate clusters with the $[\text{M}_4(\mu_3\text{-O})_2]^{8+}$ (M = Mn^{III} or Fe^{III}) cores: crystal structures and properties of $[\text{Mn}_4\text{O}_2\text{Cl}_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-3,5})_6(\text{py})_4]$, $[\text{Fe}_4\text{O}_2\text{Cl}_2(\text{O}_2\text{CMe})_6(\text{bpy})_2]$ and $[\text{NBu}^n_4][\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CMe})_7(\text{pic})_2]$ // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1998. P. 719-726.
65. Boudalis A. K., Tangoulis V., Raptopoulou C. P., Terzis A., Tuchagues J.- P., Perlepes S. P. A new example of a tetranuclear iron(III) cluster containing the

- [Fe₄O₂]⁸⁺ core: preparation, X-ray crystal structure, magnetochemistry and Mössbauer study of [Fe₄O₂(O₂CMe)₆(N₃)₂(phen)₂] // *Inorg. Chim. Acta*. 2004. V. 357. P. 1345-1354.
66. Stamatatos T. C., Boudalis A. K., Sanakis Y., Raptopoulou C. P. Reactivity and Structural and Physical Studies of Tetranuclear Iron(III) Clusters Containing the [Fe₄(μ₃-O)₂]⁸⁺ “Butterfly” Core: an Fe^{III}₄ Cluster with an S = 1 Ground State // *Inorg. Chem.* 2006. V. 45. P. 7372-7381.
67. Yan B., Chen Z.-D. A novel tetranuclear iron complex [Fe₄O₂(O₂CC₂H₅)₇(bipy)₂]PF₆·2H₂O (bipy=2,2'-bipyridine): crystal structure and magnetic property // *Inorg. Chem. Commun.* 2001. V. 4. P. 138-141.
68. Chaudhuri P., Winter M., Fleischhauer P., Haase W., Florke U., Haupt H.-J. Synthesis, structure and magnetism of a tetranuclear Fe(III) complex containing an [Fe₄(μ₃-O)₂]⁸⁺ core // *Inorg. Chim. Acta* 1993. V. 212. P. 241-249.
69. Reynolds R. A., Dunham W. R., Coucouvanis D. C. Kinetic Lability, Structural Diversity, and Oxidation Reactions of New Oligomeric, Anionic Carboxylate–Pyridine Complexes // *Inorg. Chem.* 1998. V. 37. P. 1232-1241.
70. Dendrinou-Samara C., Katsamakas S., Raptopoulou C., Terzis A., Tangoulis V., Kessissoglou D. P. Interaction of Fe(III) with herbicide-carboxylato ligands – Di-, tri- and tetra-nuclear compounds: Structure and magnetic behavior // *Polyhedron*. 2007. V. 26. P. 763-772.
71. Chaudhuri P., Rentschler E., Birkelbach F., Krebs C., Bill E., Weyhermuller T., Florke U. Ground Spin State Variation in Carboxylate-Bridged Tetranuclear [Fe₂Mn₂O₂]⁸⁺ Cores and a Comparison with Their [Fe₄O₂]⁸⁺ and [Mn₄O₂]⁸⁺ Congeners // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003. P. 541-555.
72. Пономарев В. И., Атовмян Л. О., Бобкова С. А., Туртэ К. И. Новый четырехъядерный комплекс Fe(III). Кристаллическая и молекулярная структура [Fe₄O₂(CF₃COO)₈(H₂O)₆]2H₂O при 300 К // *Доклады Академии наук СССР* 1984. 274. С. 368-372.
73. Marchetti F., Marchetti F., Melai B., Pampaloni G., Zacchini S. Synthesis and Reactivity of Haloacetato Derivatives of Iron(II) Including the Crystal and the

- Molecular Structure of $[\text{Fe}(\text{CF}_3\text{COOH})_2(\mu\text{-CF}_3\text{COO})_2]_n$ // *Inorg. Chem.* 2007. V. 46. P. 3378-3384.
74. Yu X.-F., Pan W.-Y. Study on Tetranuclear Transition Metal Cluster With $\mu_3\text{-O}$ Bridges II. Synthesis and Crystal Structure of $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_7(2,2'\text{-bipy})_2]\text{Cl}$ // *Jiegou Huaxue*. 1993. V. 12. P. 271-276.
75. Wu L., Pressprich M., Coppens P., DeMarco M. J. A new tetranuclear iron(III) complex with an $[\text{Fe}_4\text{O}_2]$ core: synthesis, structure and Mössbauer studies of $[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_6\text{Cl}_2(3\text{-Mepy})_4]\cdot\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$ (3-Mepy = 3-methylpyridine) // *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 1993. V. 49. P. 1255-1258.
76. Cortes P., Atria A. M., Garland M. T., Baggio R. Two oxo complexes with tetranuclear $[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2]^{8+}$ and trinuclear $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})]^{7+}$ units // *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 2006. V. 62. P. 297-302.
77. Dimitrakopoulou A., Dendrinou-Samara C., Pantazaki A. A., Raptopoulou C., Terzis A., Samaras E., Kessissoglou D. P. Interaction of Fe(III) with herbicide-carboxylato ligands. Di-, tri- and tetra-nuclear compounds: Structure, antimicrobial study and DNA interaction // *Inorg. Chim. Acta* 2007. V. 360. P. 546-556.
78. Hu S.-Z. On the Incorrect Assignment of Space Groups II. Revised P(S) Structures // *Jiegou Huaxue* 1999. V. 18. P. 476-482.
79. Klower F., Lan Y., Nehr Korn J., Waldmann O., Anson C.E., Powell A. K. Modelling the Magnetic Behaviour of Square-Pyramidal Co^{II}_5 Aggregates: Tuning SMM Behaviour through Variations in the Ligand Shell // *Chem. Eur. J.* 2009. V. 15. P. 7413-7422.
80. Wernsdorfer W., Ohm T., Sangregorio C., Sessoli R., Mailly D., Paulsen C. Observation of the Distribution of Molecular Spin States by Resonant Quantum Tunneling of the Magnetization // *Phys. Rev. Lett.* 1999. V. 82. P. 3903-3906.
81. Cornia A., Fabretti A.C., Garrisi P., Mortal C., Bonacchi D., Gatteschi D., Sessoli R., Sorace L., Wernsdorfer W., Barra A. -L. Energy-Barrier Enhancement by Ligand Substitution in Tetrairon(III) Single-Molecule Magnets // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2004. V. 43. P. 1136-1139.

82. Accorsi S., Barra A.L., Caneschi A., Chastanet G., Cornia A., Fabretti A.C., Gatteschi D., Mortalo C., Olivieri E., Parenti F., Rosa P., Sessoli R., Sorace L., Wernsdorfer W., Zobbi L. Tuning Anisotropy Barriers in a Family of Tetrairon(III) Single-Molecule Magnets with an $S = 5$ Ground State // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. P. 4742-4755.
83. Hill S., Murugesu M., Christou G. Anisotropy barrier reduction in fast-relaxing Mn₁₂ single-molecule magnets // *Phys Rev B.* 2009. V. 80. P. 174416.
84. Barra A. -L., Bianchi F., Caneschi A., Cornia A., Gatteschi D., Gorini L., Gregoli L., Maffini M., Parenti F., Sessoli R., Sorace L., Talarico A. M. New Single-Molecule Magnets by Site-Specific Substitution: Incorporation of “Alligator Clips” into Fe₄ Complexes // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007. V. 2007. P. 4145-4152.
85. Rodriguez-Douton M.J., Cornia A., Sessoli R., Sorace L., Barra A.-L. Introduction of ester and amido functions in tetrairon(III) single-molecule magnets: synthesis and physical characterization // *Dalton Trans.* 2010. V. 39. P. 5851-5859.
86. Xu B., Chasteen N. D. Iron oxidation chemistry in ferritin. Increasing Fe/O₂ stoichiometry during core formation. // *J. Biol. Chem.* 1991. V. 266. P. 19965-19970.
87. Boudalis A. K., Donnadiou B., Nastopoulos V., Modesto Clemente-Juan J., Mari A., Sanakis Y., Tuchagues J.-P., Perlepes S. P. A Neutral Chromium(III) Catalyst for the Living “Aufbaureaktion” // *Angew Chem Int Ed.* 2004. V. 43. P. 2266-2270.
88. Powell G. W., Lancashire H. N., Brechin E.K. , Collison D., Heath S. L., Mallah T., Wernsdorfer W. Building Molecular Minerals: All Ferric Pieces of Molecular Magnetite // *Angew Chem Int Ed.* 2004. V. 43. P. 5772-5775.
89. Benelli C., Parsons S., Solan G. A., Winpenny R.E.P. Ferric Wheels and Cages: Decanuclear Iron Complexes with Carboxylato and Pyridonato Ligands // *Angew Chem Int Ed Engl.* 1996. V. 35. P. 1825-1828.

90. Jones L. F., Brechin E. K., Collison D., Helliwell M., Mallah T., Piligkos S., Rajaraman G., Wernsdorfer W. A Novel Undecametallic Iron(III) Cluster with an $S = 11/2$ Spin Ground State // *Inorg Chem.* 2003. V. 42. P. 6601-6603.
91. Goodwin J. C., Sessoli R., Gatteschi D., Wernsdorfer W., Powell A. K., Heath S. L. Towards nanostructured arrays of single molecule magnets: new Fe₁₉ oxyhydroxide clusters displaying high ground state spins and hysteresis // *J Chem Soc Dalton Trans.* 2000. V. 2000. P. 1835-1840.
92. Delfs, C., Gatteschi, D., Pardi, L., Sessoli, R., Wieghardt, K., Hanke, D. // Magnetic properties of an octanuclear iron(III) cation. *Inorg. Chem.* 1993. V. 32. P. 3099-3103.
93. Taft K. L., Delfs C. D., Papaefthymiou G. C., Foner S., Gatteschi D., Lippard S. J. [Fe(OMe)₂(O₂CCH₂Cl)]₁₀, a molecular ferric wheel. // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. V. 116. P 823-832.
94. Garlea V. O., Nagler S. E., Zarestky J. L., Stassis C., Vaknin, D., Kögerler, P., McMorro D. F., Niedermayer C., Tennant D. A., Lake, B., Qiu Y., Exler M., Schnack J., Luban M. Probing spin frustration in high-symmetry magnetic nanomolecules by inelastic neutron scattering. // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2006. V. 73. P. 024414.
95. Kang S., Zheng H., Liu T., Hamachi K., Kanegawa S., Sugimoto K., Shiota Y., Hayami, S., Mito M., Nakamura T., Nakano M., Baker M. L., Nojiri H., Yoshizawa K., Duan C., Sato O. A ferromagnetically coupled Fe₄₂ cyanide-bridged nanocage. // *Nat. Commun.* 2015. V. 6. P. 5955.
96. Jiménez J.-R., Mondal A., Chamoreau L. -M., Fertey P., Tuna F., Julve M., Bousseksou A., Lescouëzec R., Lisnard L. An {Fe₆₀} tetrahedral cage: building nanoscopic molecular assemblies through cyanometallate and alkoxo linkers // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. P. 17610-17615.
97. Liu T., Zhang Y. -J., Wang Z. -M., Gao S. A 64-Nuclear Cubic Cage Incorporating Propeller-like Fe^{III}₈ Apices and HCOO-Edges. // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. P. 10500-10501.

98. Vecchini C., Ryan D. H., Cranswick L. M. D., Evangelisti M., Kockelmann W., Radaelli P. G., Candini A., Affronte M., Gass, I. A., Brechin E. K., Moze O. From single-molecule magnetism to long-range ferromagnetism in $\text{Hpyr}[\text{Fe}_{17}\text{O}_{16}(\text{OH})_{12}(\text{py})_{12}\text{Br}_4]\text{Br}_4$. // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2008. V 77. P. 224403.
99. Bino A., Ardon M., Lee D., Spingler B., Lippard S. J. Synthesis and Structure of $[\text{Fe}_{13}\text{O}_4\text{F}_{24}(\text{OMe})_{12}]_5$. The First OpenShell Keggin Ion. // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. P. 4578–4579.
100. Jiménez J. -R., Mondal A., Chamoreau L. -M., Fertey, P., Tuna, F., Julve M., Bousseksou A., Lescouëzec R., Lisnard L. An $\{\text{Fe}_{60}\}$ tetrahedral cage: building nanoscopic molecular assemblies through cyanometallate and alkoxo linkers. // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. P. 17610-17615.
101. Castellano, M.; Ruiz-García, R.; Cano, J.; Ferrando-Soria, J.; Pardo, E.; Fortea-Pérez, F. R.; Stiriba, S.-E.; Barros, W. P.; Stumpf, H. O.; Cañadillas-Delgado, L.; Pasán, J.; Ruiz-Pérez, C.; de Munno, G.; Armentano, D.; Journaux, Y.; Lloret, F.; Julve, M. Metallosupramolecular approach toward multifunctional magnetic devices for molecular spintronics. *Coord. Chem. Rev.* 2015. V. 303. P. 110 –138.
102. Kurtz D.M. Oxo- and hydroxo-bridged diiron complexes: a chemical perspective on a biological unit // *J. Chem. Rev.* 1990. V. 90. P. 585-606.
103. Pavlosky M.A., Solomon E.I. Near-IR CD/MCD Spectral Elucidation of Two Forms of the Non-Heme Active Site in Native Ferrous Soybean Lipoxygenase-1: Correlation to Crystal Structures and Reactivity // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. V. 116. P. 11610-11611.
104. Vincent J.B., Huffman J.C., Christou G., Li Q., Nanny M.A. Modeling the dinuclear sites of iron biomolecules: synthesis and properties of $\text{Fe}_2\text{O}(\text{OAc})_2\text{Cl}_2(\text{bipy})_2$ and its use as an alkane activation catalyst // *J. Am. Chem. Soc.* 1988, V. 110. P. 6898–6900.
105. Ammala P. S., Batten S.R., Cashion J.D., Kepert C.M., Moubaraki B., Murray K.S., Spiccia L., West B.O. Synthesis, molecular structure and magnetic

- properties of $[\text{Fe}_6(\mu_3\text{-O})_2(\text{OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_6(\text{O}_2\text{CPh})_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4]$ // *Inorg. Chim. Acta.* 2002. V. 331. P. 90-97.
106. Barra A.L., Caneschi A., Cornia A., Biani F.F., Gatteschi D., Sangregorio C., Sessoli R., Sorace L. Single-Molecule Magnet Behavior of a Tetranuclear Iron(III) Complex. The Origin of Slow Magnetic Relaxation in Iron(III) Clusters // *J. Am. Chem.* 1999. V. 121. P. 5302-5310.
107. Postnikov A.V., Chiuzbăian S.G., Neumann M., Blügel S. Electron spectroscopy and density-functional study of ‘ferric wheel’ molecules // *Phys J. Chem.* 2004. V. 65. P. 813-817.
108. Ummethum J., Nehrkorn J., Mukherjee S., Ivanov N.B., Stuiber S., Strässle Th., Tregenna-Pigott P. L. W., Mutka H., Christou G., Waldmann O., Schnack J. Discrete antiferromagnetic spin-wave excitations in the giant ferric wheel Fe_{18} // *Phys. Rev. B* 2012. V. 86. P. 104403.
109. Dreiser J., Waldmann O., Carver G., Dobe Ch., Gudel H. -U., Weihe H., Barra A. -L. High-Frequency Electron-spin-resonance study of the octanuclear ferric wheel CsFe_8 // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. P. 8729-8735.
110. Waldmann O., Koch R., Schromm S., Schulein J., Muller P., Bernt I., Saalfrank R. W., Hampel F., Balthes E. Magnetic anisotropy of a cyclic octanuclear Fe(III) cluster and magneto-structural correlations in molecular ferric wheels // *Inorg. Chem.* 2001. V. 40. P. 2986-2995.
111. Murugesu M., Abboud Kh. A., Christou G. Preparation and properties of new Fe_6 and Fe_8 clusters of iron(III) with tripodal ligands // *Dalton Trans.* 2003. V. 23. P. 4552-4556.
112. Stamatatos T.C., Christou A.G., Mukherjee S., Poole K.M., Lampropoulos C., Abboud K.A., O’Brien T.A., Christou G. High-yield syntheses and reactivity studies of Fe_{10} “Ferric wheels”: structural, magnetic, and computational characterization of a star-shaped Fe_8 complex // *Inorg. Chem.* 2008. V. 47. P. 9021-9034.
113. Cannon R. D. and White R. P. Chemical and physical properties of triangular bridged metal complexes // *Prog. Inorg. Chem.* 1988. V. 36. P. 195-298.

114. Fielden J., Speldrich M., Besson C. and Kögerler P. Chiral hexanuclear ferric wheels // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. P. 2734-2736.
115. Ren G., Liu Y., Zhao Zh., Liu S., Han S., Xu J. and Bu X. Syntheses, structures and magnetic properties of Fe₆ and Fe₁₂ ferric wheels // *Sci. Chin. Chem.* 2015. V. 58. P. 1853-1857.
116. Baca Svetlana G., Breukers Stefanie, Ellernb Arkady and Kogerlera Paul, An octanuclear iron(III) isobutyrate wheel // *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 2011. V. 67. P. 371-374.
117. Sanz S., Oconnor H. M., Comar P., Baldansuren A., Pitak M. B., Coles S. J., Brechin E. K. Modular [Fe₈M₆]ⁿ⁺ (M = Pd, Co, Ni, Cu) coordination cages. // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. P. 3500-3506.
118. Cañada-Vilalta Cristina, Pinka Maren, Christou George. A phenolysis route to a new type of octanuclear iron(III) wheel: [Fe₈(OH)₄(O^{Ph})₈(O₂C^{Butt})₁₂] // *Chem. Comm.* 2003. P. 1240-1241.
119. Waldmann O., Dobe C., Mutka H., Furrer A., Gudel H. U. Néel-Vector Tunneling in Antiferromagnetic Molecular Clusters // *Phys. Rev. Lett.* 2005. V. 95. P. 057202-0572075.
120. Gian Luca Abbati, Cornia Andrea, Fabretti Antonio C., Malavasi Wanda, Schenetti Luisa, Caneschi Andrea, Gatteschi Dante. Modulated magnetic coupling in alkoxoiron(III) rings by host-guest interactions with alkali metal cations // *Inorg. Chem.* 1997. V. 36. P. 6443-6446.
121. Laye R. H., Finn K. Larsen, Jacob Overgaard, Christopher A. Muryn, Eric J. L. McInnes, Eva Rentschler, Veronica Sanchez, Simon J. Teat, Hans U. Gu'del, Oliver Waldmann, Grigore A. Timco, Winpenny Richard E. P. A family of heterometallic wheels containing potentially fourteen hundred siblings // *Chem. Comm.* 2005. P. 1125-1127.
122. Nichol G. S., Mønsted O., Weihe H., Piligkos S., McInnes E. J. L., Lusby P. J., Brechin E. K., [Cr^{III}₈M^{II}₆]¹²⁺ Coordination Cubes (M^{II}= Cu, Co) // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54. P. 6761-6764.

123. Овчинников Ю. А. Биоорганическая химия. М.: Просвещение. 1987. 516 с.
124. Rehman, W., Saman, F. and Ahmad, I. Synthesis, Characterization, and Biological Study of Some Biologically Potent Schiff Base Transition Metal Complexes // *Russ. J. Coord. Chem.* 2008. V. 34. P. 678-682.
125. Bello-Vieda, N., Pastrana, H., Garavito, M., Ávila, A., Celis, A., Muñoz-Castro, A., Hurtado, J. (2018). Antibacterial Activities of Azole Complexes Combined with Silver Nanoparticles // *Molecules*. 2018. V. 23. P. 361.
126. Katja Dralle Mjos and Chris Orvig. Metallodrugs in Medicinal Inorganic Chemistry // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. P. 4540-4563.
127. WHO Global tuberculosis report 2018. Geneva: World Health Organization.
128. Rosenberg, B.; VanCamp, L.; Krigas, T. *Nature* 1965, 205, 698.
129. Rosenberg, B.; VanCamp, L.; Trosko, J. E.; Mansour, V. H. *Nature* 1969, 222, 385.
130. Alderden R. A., Hall M. D., Hambley T. W. The Discovery and Development of Cisplatin // *J. Chem. Educ.* 2006. V. 83. P. 728-734.
131. Berners-Price S. J., Ronconi L., Sadler P. J. Insights into the mechanism of action of platinum anticancer drugs from multinuclear NMR spectroscopy // *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 2006. V. 49. P 65-98.
132. Cleare M. J., Hoeschele J. D. Studies on the antitumor activity of group VIII transition metal complexes. Part I. Platinum (II) complexes // *Bioinorg. Chem.* 1973. V. 2. P. 187-210.
133. Cleare M. J., Hoeschele J. D. Antitumor Platinum Compounds // *Platinum Met. Rev.* 1973. V. 17. P. 2-13.
134. Cleare M. J., Hoeschele J. D., Rosenberg B., VanCamp L. Malonato platinum anti-tumor compounds. // *U.S. Patent Office* 4. 1979. V. 140. P. 707.
135. Kidani Y., Noji M., Tashiro T. Antitumor activity of platinum(II) complexes of 1,2-diaminocyclohexane isomers // *Gann.* 1980. V. 71. P. 637-643.
136. Kidani Y., Masahide N. Cytostatic platinum organic complexes. // *U.S. Patent Office* 4. 1987. V. 710. P. 577.

137. Majithia V., Geraci S. A. Rheumatoid Arthritis: Diagnosis and Management // Am. J. Med. 2007. V. 120. P. 936-939.
139. Forestier J. Rheumatoid arthritis and its treatment by gold salts // Lancet 1934. V. 224. P. 646-648.
140. Gunatilleke S. S., Barrios A. M. Tuning the Au(I)-mediated inhibition of cathepsin B through ligand substitutions // J. Inorg. Biochem. 2008. V. 102. P. 555-563.
141. Lyonnet, B., Martz, X., Martin, E. L'emploi thérapeutique des dérivés du vanadium. // Presse Med. 1899. V. 7. P. 191-192.
142. Cam M. C., Cros G. H., Serrano J. J., Lazaro R., McNeill J. H. In vivo antidiabetic action of naglivan, an organic vanadyl compound in streptozotocin-induced diabetes. // Diabetes Res. Clin. Pract. 1993. V. 20. P. 111-121.
143. Thompson K. H., Orvig C. Coordination chemistry of vanadium in metallopharmaceutical candidate compounds // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 219. P. 1033-1053.
144. McNeill J. H., Yuen V. G., Hoveyda H. R., Orvig, C. J. Bis(maltolato)oxovanadium(IV) is a potent insulin mimic // Med. Chem. 1992. V. 35. P. 1489-1491.
145. Melchior M., Rettig S. J., Liboiron B. D., Thompson K. H., Yuen V. G., McNeill J. H., Orvig C. Insulin-Enhancing Vanadium(III) Complexes // Inorg. Chem. 2001. V. 40. P. 4686-4690.
146. Rehder D. The coordination chemistry of vanadium as related to its biological functions // Coord. Chem. Rev. 1999. V. 182. P. 297-322.
147. Thompson K. H., Orvig C. Coordination chemistry of vanadium in metallopharmaceutical candidate compounds // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 219. P. 1033-1053.
148. McNeill J. H., Yuen V. G., Hoveyda H. R., Orvig C. J. Bis(maltolato)oxovanadium(IV) is a potent insulin mimic // Med. Chem. 1992. V. 35. P. 1489-1491.

149. Thompson K. H., Orvig C. J. Vanadium in diabetes: 100 years from Phase 0 to Phase I // *Inorg. Biochem.* 2006. V. 100. P. 1925-1935.
150. Schwartz J. A., Lium E. K., Silverstein S. J. Herpes Simplex Virus Type 1 Entry Is Inhibited by the Cobalt Chelate Complex CTC-96 // *J. Virol.* 2001. V. 75. P. 4117-4128.
151. Louie A. Y., Meade T. A cobalt complex that selectively disrupts the structure and function of zinc fingers // *J. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 1998. V. 95. P. 6663-6668.
152. Vilche`ze C., Weisbrod T. R., Chen B., Kremer L., Hazbo`n M. H., Wang F., Alland D., Sacchettini J. C., Jacobs W. R., Altered NADH/NAD⁺ Ratio Mediates Coresistance to Isoniazid and Ethionamide in Mycobacteria // *Antimicrob. Agent. Chemother.* 2005. V. 49. P. 708-720.
153. Kumar A., Toledo J. C., Patel R. P., Lancaster J. R., Steyn A. J. *Mycobacterium tuberculosis* DosS is a redox sensor and DosT is a hypoxia sensor // *Proc. Nation. Acad. Sci.* 2007. V. 104. P. 11568-11573.
155. Leistikow R. L., Morton R. A., Bartek I. L., Frimpong I., Wagner K., Voskuil M. I. The *Mycobacterium tuberculosis* DosR regulon assists in metabolic homeostasis and enables rapid recovery from nonrespiring dormancy // *J. Bacter.* 2010. V. 192. P.1662-1670.
160. Kumar A., Farhana A., Guidry L., Saini V., Hondalus M., Steyn A. J. Redox homeostasis in mycobacteria: the key to tuberculosis control? // *Expert Rev. Mol. Med.* 2011. V. 13. P. 1-25.
161. Mahajan A., Kremer L., Louw S., Gu`radel Y., Chibale K., Biot C. Synthesis and in vitro antitubercular activity of ferrocene-based hydrazones // *Bioorgan. Med. Chem. Lett.* 2011. V. 21. P. 2866-2868.
162. Liu Y., Lian G., Yin D., Su B. Synthesis and antimicrobial activity of some novel ferrocene-based Schiff bases containing a ferrocene unit // *Res. Chem. Intermed.* 2011. V. 38. P. 1043-1053.
163. Liao G., Liu Z., Fu B., Fu C. Octahedral ruthenium(II) polypyridyl complexes as antimicrobial agents against mycobacterium // *Peer J.* 2017. P. 3252.

164. Gibaud S., Jaouen G. In *Medicinal Organometallic Chemistry*. // Eds. Springer Verlag. Heidelberg, Germany. 2010. V. 1. P. 1-20.
165. Patra M., Gasser G., Metzler-Nolte N. Small organometallic compounds as antibacterial agents // *Dalton Trans.* 2012. V. 41 P. 6350-6358.
166. Breinl A., Todd J. L. Atoxyl in the treatment of trypanosomiasis // *Br. Med. J.* 1907. V. 1. P. 132-134.
167. Goodwin L. G. Pentostam® (sodium stibogluconate); a 50-year personal reminiscence // *Trans. R. Soc. Trop. Med. Hyg.* 1995. V. 89. P. 339-341.
168. Li F., Collins J. G., Keene F. R. Ruthenium complexes as antimicrobial agents // *Che. Soc. Rev.* 2015. V. 44. P. 2529-2542.
169. Horcajada P., Serre C., Vallet-Regí M., Sebban M., Taulelle F. and Férey G. Metal–Organic Frameworks as Efficient Materials for Drug Delivery // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. V. 45. P. 5974-5978.
170. Giménez-Marqués M., Hidalgo T., Serre C. and Horcajada P. Nanostructured metal–organic frameworks and their bio-related applications // *Coord. Chem. Rev.* 2016. V. 307. P. 342-360.
171. Rieter W. J., Taylor K. M. L. and Lin W. Surface Modification and Functionalization of Nanoscale Metal–Organic Frameworks for Controlled Release and Luminescence Sensing // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. P. 9852-9853.
172. Liao L., Liu J., Dreaden E. C., Morton S. W., Shopsowitz K. E., Hammond P. T. and Johnson J. A. A Convergent Synthetic Platform for Single-Nanoparticle Combination Cancer Therapy: Ratiometric Loading and Controlled Release of Cisplatin, Doxorubicin, and Camptothecin // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 5896-5899.
173. McKinlay A. C., Allan P. K., Renouf C. L., Duncan M. J., Wheatley P. S., Warrender S. J., Dawson D., Ashbrook S. E., Gil B., Marszalek B., Düren T., Williams J. J., Charrier C., Mercer D. K., S. J. Teat and R. E. Morris. Multirate delivery of multiple therapeutic agents from metal-organic frameworks // *APL Mater.* 2015. V 2. P. 124108.

174. Rojas S., Wheatley P. S., Quartapelle-Procopio E., Gil B., Marszalek B., Morris R. E. and Barea E. Metal–organic frameworks as potential multi-carriers of drugs // *CrystEngComm*. 2013. V. 15. P. 9364–9367.
175. Di Nunzio M. R., Agostoni V., Cohen B., Gref R. and Douhal A. A “Ship in a Bottle” Strategy To Load a Hydrophilic Anticancer Drug in Porous Metal Organic Framework Nanoparticles: Efficient Encapsulation, Matrix Stabilization, and Photodelivery // *J. Med. Chem.* 2014. V. 57. P. 411–420.
176. Anokhina. E. V., Go Y. B., Lee Y., Vogt T. and Jacobson A. J. Chiral Three-Dimensional Microporous Nickel Aspartate with Extended Ni–O–Ni Bonding // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. P. 9957–9962.
177. Rojas S., Quartapelle-Procopio E., Carmona F. J., Romero M. A., Navarro J. A. R. and Barea E. Biophysical characterisation, antitumor activity and MOF encapsulation of a half-sandwich ruthenium(II) mitoxantronato system // *J. Mater. Chem. B*. 2014. V. 2. P. 2473–2477.
178. Zhang Y., Saha M. K. and Bernal I. [Cobalt(II)L-glutamate(H₂O)·H₂O]_∞: a new 3D chiral metal–organic interlocking network with channels // *CrystEngComm*. 2003. V. 5. P. 34–37.
179. Vaidhyanathan R., Bradshaw D., Rebilly J. N., Barrio J. P., Gould J. A., Berry N. G. and Rosseinsky M. J. A Family of Nanoporous Materials Based on an Amino Acid Backbone. *Angewandte Chemie International Edition* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. V. 45. P. 6495–6499.
180. Chen Z. L., Jiang C. F., Yan W. H., Liang F. P. and Batten S. R. Three-Dimensional Metal Azide Coordination Polymers with Amino Carboxylate Coligands: Synthesis, Structure, and Magnetic Properties // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48. P. 4674–4684.
181. Grancha T., Mon M., Ferrando-Soria J., Armentano D., Pardo E. Structural Studies on a New Family of Chiral BioMOFs // *Cryst. Growth Des.* 2016. V. 16. P. 5571-5578.

182. Kaluđerović G. N., Gómez-Ruiz S., Maksimović-Ivanić D., Paschke R. and Mijatović S. Metals in Medicine // Bioinorganic chemistry: A Short Course, ed. I. John Wiley & Sons. 2002. P. 265–335.
183. Laires M. J., Monteiro C. P., Bicho M. Role of cellular magnesium in health and human disease // Front. Biosci. 2004. V. 9 P. 262–276.
184. Chausmer A. B. Zinc insulin and diabetes. // J. Am. Coll. Nutr. 1998. V. 17. P. 109–115.
180. Hu X.M., Tan Ch.-H., Shen Ch.-J., Zhu Q.-L., Wen Y.-H., Fu R.-B., Sheng T.-L., Wu X.-T. Cyanide-bridged dinuclear complexes: Synthesis, characterization and crystal structures // Polyhedron 2012. V. 41. P. 86-91.
181. Zaugg B. E., Kolb T., Arif A. M., Ernst R. D. Structural Studies of (Pyridine)₃ZnFe(CO)₄ and (Pyridine)(Neocuproin)CdFe(CO)₄ // J. Chem. Cryst. 2010. V. 40. P. 778-782.
182. Tshuva E. Y., Lippard S. J. Synthetic Models for Non-Heme Carboxylate-Bridged Diiron Metalloproteins: Strategies and Tactics // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 987-1012.
183. Karunananda M. K., Vázquez F. X., Alp E. E., Bi W., S. Chattopadhyay, T. Shibata, N.P. Mankad, Experimental determination of redox cooperativity and electronic structures in catalytically active Cu–Fe and Zn–Fe heterobimetallic complexes // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 13661-13671.
184. Kluwer A. M., Kapre R., Hartl F., Lutz M., Spek A. L., Brouwer A. M., Leeuwen P. W. N. M., Reek J. N. H. Self-assembled biomimetic [2Fe₂S]-hydrogenase-based photocatalyst for molecular hydrogen evolution // Proc. Nat. Acad. Sci. USA 2009. V. 106. P. 10460-10465.
185. Liu X. F., Xiao X. W. Diiron propanedithiolate complex bearing the pyridyl-functionalized phosphine ligand axially coordinated to a photosensitizer zinc tetraphenylporphyrin // J. Organomet. Chem. 2011. V. 696. P. 2767-2771.
186. Hazra A., Bonakala S., Reddy S. K., Balasubramanian S., Maji T. K. Effect of Pillar Modules and Their Stoichiometry in 3D Porous Frameworks of Zn(II)

- with $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$: High CO_2/N_2 and CO_2/CH_4 Selectivity // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. P. 11385-11397.
187. Biswas S., Tonigold M., Kelm H., Kruger H.-J., Volkmer D. Thermal spin-crossover in the $[\text{M}_3\text{Zn}_6\text{Cl}_6\text{L}_{12}]$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Fe}^{\text{II}}$; $\text{L} = 5,6\text{-dimethoxy-}1,2,3\text{-benzotriazolate}$) system: structural, electrochemical, Mössbauer, and UV-Vis spectroscopic studies // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2010. V. 39. P. 9851-9859.
188. Veith M., Haas M., Huch V. Single Source Precursor Approach for the Sol-Gel Synthesis of Nanocrystalline ZnFe_2O_4 and Zinc-Iron Oxide Composites // *Chem. Mater.* 2005. V. 17. P. 95-101.
189. Singh B., Long J. R., Papaefthymiou G. C., Stavropoulos P. On the Reduction of Basic Iron Acetate: Isolation of Ferrous Species Mediating Gif-Type Oxidation of Hydrocarbons // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118. P. 5824-5825.
190. Turta C., Shova S., Prodius D., Mereacre V., Gdaniec M., Simonov Y., Lipkowski J. Novel heteronuclear $(\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Mg})\text{-}\mu^3\text{-oxo}$ -bridged trichloroacetates: synthesis and X-ray study of $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Mg}^{\text{II}}\text{O}(\text{CCl}_3\text{COO})_6(\text{Py})_3]\cdot\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ and $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Mg}^{\text{II}}\text{O}(\text{CCl}_3\text{COO})_6(\text{THF})_3]$ // *Inorg. Chim. Acta* 2004. V. 357. P. 4396-4404.
191. Amini M. M., Yadavi M., Ng S. W. Aqua-bis-(tetrahydrofuran)hexakis(trifluoroacetato)($\mu_3\text{-oxo}$)zinc(II)-diiron(III) // *Acta Crystallogr. E.* 2004. V. 60. P. 495-497.
192. Kim J., Cho H. Reductive coupling of trinuclear $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{O}]$ core to form hexanuclear $[\text{Mn}_4^{\text{II}}\text{Mn}_2^{\text{III}}\text{O}_2]$ cluster // *Inorg. Chem. Commun.* 2004. P. 122-124.
193. Lee D., Sorace L., Caneschi A., Lippard S. J. Synthesis of enantiopure oxorhenium(V) and arylimidorhenium(V) «3+2» Schiff Base complexes. X-ray diffraction, cyclic voltammetry, UV-Vis, and circular dichroism characterizations // *Inorg. Chem.* 2001. V. 40. P. 6774-6773.
194. Addison A. W., Rao T. N. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen-sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-

- dithiaheptane]copper(II) perchlorate // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984. P. 1349-1356.
195. Mitchell K. J., Abboud K. A., Christou G. Magnetostructural correlation for high-nuclearity iron(III) / oxo complexes and application to Fe₅, Fe₆, and Fe₈ Clusters // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. P. 6597-6608.
196. Gavrilenko K. S., Punin S. V., Cador O. Synthesis, Structure and Magnetism of Heterometallic Carboxylate Complexes [Mn^{III}₂M^{II}₄O₂(PhCOO)₁₀(DMF)₄], M = Mn^{II}, Co^{II}, Ni^{II} // *Inorg. Chem.* 2005. V. 44. P. 5903-5910.
197. Kar P., Haldar R., Gómez-García C.J., Ghosh A. Antiferromagnetic porous Metal–Organic Framework containing mixed-valence [Mn^{II}₄Mn^{III}₂(μ₄-O)₂]¹⁰⁺ units with catecholase activity and selective gas adsorption // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. P. 4265-4273.
198. Burkovskaya N. P., Nikiforova M. E., Kiskin M. A., Dobrokhotova Zh. V., Bogomyakov A. S., Koroteev P. S., Pekhnyo V. I., Sidorov A. A., Novotortsev V. M., Eremenko I. L. New cobalt- and sodium-containing heteronuclear phosphonate clusters: Synthesis, structure and properties // *Polyhedron* 2012. V. 35. P. 116-123.
199. Dobrokhotova Zh. V., Fomina I. G., Kiskin M. A., Belov G. B., Bykov M. A., Novotortsev V. M. The thermodynamic properties of rare-earth metal binuclear acetates and pivalates // *Russ. J. Phys. Chem.* 2006. V. 80. P. 323-329.
200. Луценко И. А., Иванов А. В., Корнеева Е. В., Турсина А. И. Супрамолекулярные комплексы «гость-хозяин» состава [M{NH(CH₂)₄O}{S₂CN(C₂H₅)₂}₂].CHCl₃ (M = Zn, ⁶³Cu(II)): синтез, структура, спектральные свойства и термическое поведение // *Коорд. химия.* 2012. Т. 38. № 10. С. 779-786.
201. Uemura S., Spencer A., Wilkinson G. μ₃-Oxotrimetal acetato-complexes of chromium, manganese, iron, cobalt, rhodium, and iridium // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1973. P. 2565-2571.

202. Baikie A. R. E., Hursthouse M. B., New D. B. Thornton P. Preparation, crystal structure, and magnetic properties of a trinuclear mixed-valence manganese carboxylate // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978. P. 62-63.
203. Baikie A.R.E., Hursthouse M.B., New L., Thornton P., White R.G. Discrete oxidation states and X-ray crystal structure of the trinuclear manganese carboxylate $[\text{Mn}_3(3\text{-ClC}_5\text{H}_4\text{N})_3\text{O}(\text{O}_2\text{CMe})_6]$ // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980. P. 684-685.
204. Vincent J. B., Chang H. R., Folting K. Preparation and physical properties of trinuclear oxo-centered manganese complexes of general formulation $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6\text{L}_3]^+$ (R = methyl or phenyl; L = a neutral donor group) and the crystal structures of $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CMe})_6(\text{pyr})_3](\text{pyr})$ and $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_6(\text{pyr})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.5\text{MeCN}$ // *J. Am. Chem. Soc.* 1987. V. 109. P. 5703-5711.
205. McCusker J. K., Jang H. G., Wang S. Ground-state variability in μ_3 -oxide trinuclear mixed-valence manganese complexes: spin frustration // *Inorg. Chem.* 1992. V. 31. P. 1874-1880.
206. Li J., Yang S., Zhang F. et. al. Synthesis, structure and magnetic properties of oxo-centered trinuclear manganese complex $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_3\text{H}_7)_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3] \cdot \text{ClO}_4$ // *Inorg. Chim. Acta.* 1999. V. 294. P. 109-113.
207. Canada-Vilalta C., Huffman J.C., Streib W.E. Use of the dicarboxylate ligand μ -phenylenedipropionate for the synthesis of new Mn/O clusters. Synthesis, characterization and magnetic properties // *Polyhedron.* 2001. V. 20. P. 1375-1380.
208. Li J., Zhang F., Shi Q., Wang J. Synthesis, structure and magnetic property of a new oxo-centered mixed-valent trinuclear manganese complex // *Inorg. Chem. Commun.* 2002. V. 5. P. 51-55.
209. Blacman A. G., Huffman J.C., Lobkovsky E.B., Christou G. Synthesis and structure of $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{O}_2\text{CPh})_{10}(\text{EtOH})_4(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{EtOH}$, a manganese aggregate containing three types of benzoate ligation. Isomerism in $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{O}_2\text{CPh})_{10}]$ complexes // *Polyhedron.* 1992. V. 11. № 2. P. 251-255.

210. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1977. 376 с.
211. Overgaard J., Hibbs D. E., Rentschler E., Timco G. A., Larsen F. K. Experimental and Theoretical Electron Density Distribution and Magnetic Properties of the Butterfly-like Complex $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_8(\text{NC}_5\text{H}_4\text{Me})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ // *Inorg. Chem.* 2003. V. 42. P. 7593-7601.
212. Pineda E. M., Chilton N. F., Tuna F., Winpenny R. E. P., McInnes E. J. L. Systematic Study of a Family of Butterfly-Like $\{\text{M}_2\text{Ln}_2\}$ Molecular Magnets ($\text{M} = \text{Mg}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}$ and Cu^{II} ; $\text{Ln} = \text{Y}^{\text{III}}, \text{Gd}^{\text{III}}, \text{Tb}^{\text{III}}, \text{Dy}^{\text{III}}, \text{Ho}^{\text{III}}$ and Er^{III} // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. P. 5930-5941.
213. Becke D. Density-functional thermochemistry. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 5648-5652.
214. Polunin R. A, Kiskin M. A., Cador O., Kolotilov S.V. Coordination polymers based on trinuclear heterometallic pivalates and polypyridines: Synthesis, structure, sorption and magnetic properties // *Inorg. Chim. Acta* 2012. V. 380. P. 201-210.
215. Alborres P., Rentschler E. Rational design of covalently bridged $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{M}^{\text{II}}\text{O}]$ clusters // *Dalton Trans.* 2010. V. 39. P. 5005-5019.
216. Kurtz D. M. Jr. Oxo- and hydroxo-bridged diiron complexes: a chemical perspective on a biological unit // *Chem. Rev.* 1990. V. 90. P. 585-606.
217. Pavlosky, M. A.; Solomon, E. I. Near-IR CD/MCD Spectral Elucidation of Two Forms of the Non-Heme Active Site in Native Ferrous Soybean Lipoxygenase-1: Correlation to Crystal Structures and Reactivity. // *J. Am. Chem. Soc.* 1994, V. 116, P. 11610-11611.
218. Vincent J. B., Huffman J. C., Christou G., Li Q., Nanny M. A., Hendrickson D. N., Fong R. H., Fish R. H. Modeling the dinuclear sites of iron biomolecules: synthesis and properties of $\text{Fe}_2\text{O}(\text{OAc})_2\text{Cl}_2(\text{bipy})_2$ and its use as an alkane activation catalyst. // *J. Am. Chem. Soc.* 1988. V. 110. P. 6898-6900.
219. Ammala P. S., Batten S. R., Cashion J. D., Kepert C. M., Moubaraki B.K., Murray S., Spiccia L., West B. O. Synthesis, molecular structure and magnetic

- properties of $[\text{Fe}_6(\mu_3\text{-O})_2(\text{OPr}^i)_2(\mu\text{-OPr}^i)_6(\text{O}_2\text{CPh})_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_4]$. // *Inorg. Chim. Acta*. 2002. V. 331. P. 90-97.
220. Jones L. F., Batsanov A., Brechin E. K., Collison D., Helliwell M., Mallah T., McInnes E. J. L., Piligkos S. Octametallic and Hexadecametallic Ferric Wheels. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002 V. 41. P. 4318-4321.
221. Wang H.-Sh., Pan Zh.-Q. Synthesis, Crystal Structure and Magneto-Structural Correlation of a $[\text{Mn}_8\text{Ce}]$ Cluster Substituted by Four Pyrazoles. // *Chin. J. Inorg. Chem.* 2014. V. 30. P. 1104-1110.
222. Ciabatti I., Femoni C., Iapalucci M. C., Longoni G., Zacchini S. Bimetallic nickel–cobalt hexacarbido carbonyl clusters $[\text{H}_{6-n}\text{Ni}_{22}\text{Co}_6\text{C}_6(\text{CO})_{36}]^{n-}$ ($n = 3-6$) possessing polyhydride nature and their base-induced degradation to the monoacetylide $[\text{Ni}_9\text{CoC}_2(\text{CO})_{16-x}]^{3-}$ ($x = 0, 1$). // *Organomet.* 2012. V. 31. P. 4593-4600.
223. Zheng X.-Y., Jiang Y.-H., Zhuang G.-L., Liu D.-P., Liao H.-G., Kong X.-J., Long L.-S., Zheng L.-S. A Gigantic Molecular Wheel of $\{\text{Gd}_{140}\}$: A new member of the molecular wheel family. // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. P. 18178-18181.
224. Jones L. F., Batsanov A E., Brechin K., Collison D., Helliwell M., Mallah T., McInnes E. J. L., Piligkos S. Octametallic and hexadecametallic ferric wheels. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, V. 41. P. 4318-4321.
225. Murugesu M., Abboud Kh. A., Christou G. Preparation and properties of new Fe_6 and Fe_8 clusters of iron(III) with tripodal ligands. // *Dalton Trans.* 2003. V. 23. P. 4552-4556.
226. Stamatatos T. C., Christou A. G., Mukherjee S., Poole K. M., Lampropoulos C., Abboud K. A., O'Brien T. A., Christou G. High-yield syntheses and reactivity studies of Fe_{10} «Ferric Wheels»: structural, magnetic, and computational characterization of a star-shaped Fe_8 complex. // *Inorg. Chem.* 2008. V. 47. P. 9021-9034.
227. Cannon, R. D.; White, R. P. Chemical and physical properties of triangular bridged metal complexes. // *Prog. Inorg. Chem.* 1988, V. 36, P. 195-298.

228. Fielden J., Speldrich M., Besson C., Kögerler P. Chiral hexanuclear ferric wheels. // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. P. 2734-2736.
229. Ren G., Liu Y., Zhao Zh., Liu S., Han S., Xu J. Bu X. Syntheses, structures and magnetic properties of Fe₆ and Fe₁₂ ferric wheels. // *Sci. Chin. Chem.* 2015. V. 58. P. 1853-1857.
230. Long J. R. *Molecular Cluster Magnets*. Ed. Yang P. Hong Kong, World Scientific. 2003. P. 291-315.
231. Han H., Wei Zh., Barry M. C., Filatov A. S., Dikarev E. V. Heterometallic molecular precursors for a lithium-iron oxide material: synthesis, solid state structure, solution and gas-phase behaviour, and thermal decomposition // *Dalton Trans.* 2017. V. 46. P. 5644-5649.
232. Nitta N., Wu F., Lee J. T., Yushin G., Li-ion battery materials: present and future // *Materials Today* 2015. V. 18. P. 252-264.
233. Vikström H., Davidsson S., Höök M. Lithium availability and future production outlooks // *Appl. Energy* 2013. V. 110. P. 252-266.
234. Khanra S., Helliwell M., Tuna F., McInnes E. J. L., Winpenny R. E. P. Synthesis, structural characterisation and magnetic studies of polymetallic iron phosphonate cages // *Dalton Trans.* 2009. P. 6166-6174.
235. Weinland R. F., Über Salze einer Acetatochrombase // *Berichte d. D. Chem. Gesellschaft.* 1908. V. 41. P. 3236-3245.
236. Сидоров А. А., Фомина И. Г., Талисманов С. С., Александров Г. Г., Новоторцев В. М., Еременко И. Л. Формирование и превращения полиядерных гидроксо- и оксотриметилацетатных комплексов Ni(II) и Co(II) // *Коорд. химия.* 2001. Т. 27. № 8. С. 584-596.
237. Михайлова Т. Б., Фомина И. Г., Сидоров А. А., Голованева И. Ф., Александров Г. Г., Новоторцев В. М., Икорский В. Н., Еременко И. Л. Изучение магнитных свойств биядерных комплексов с металлофрагментом {M₂(OH)₂(OOCMe₃)₂} (M = Co(II), Ni(II)) // *Журнал неорган. химии.* 2003. Т. 48. № 10. С. 1648.

238. Малков А. Е., Фомина И. Г., Сидоров А. А., Александров Г. Г., Новоторцев В. М., Икорский В. Н., Еременко И. Л. Новые полиядерные молекулярные ферромагнитные комплексы // Известия РАН. сер. хим. 2003. № 2. С. 489-491.
239. Михайлова Т. В., Пахмутова Е. В., Малков А. Е., Голованева И. Ф., Сидоров А. А., Александров Г. Г., Новоторцев В. М., Икорский В. Н., Еременко И. Л. Формирование амидных лигандов в координационной сфере с атомами Co(II) и Ni(II) // Известия РАН. сер. хим. 2003. № 10. С. 1994-2005.
240. Пахмутова Е. В., Малков А. Е., Михайлова Т. В., Фомина И. Г., Сидоров А. А., Александров Г. Г., Голованева И. Ф., Новоторцев В. М., Нефедов С. Е., Икорский В. Н., Еременко И. Л. Роль металлического центра в реакциях триметилацетатов никеля(II) и кобальта(II) с 8-амино-2,4-диметилхинолин // Известия РАН. сер. хим. 2003. № 1. С. 131-141.
241. Malkov A. E., Fomina I. G., Sidorov A. A. Pentanuclear pivalate Ni(II) and Co(II) clusters: modulation of molecular structures and magnetic properties // J. Mol. Struct. 2003. V. 656. P. 207-224.
242. Фомина И. Г., Сидоров А. А., Александров Г. Г., Михайлова Т. В., Пахмутова Е. В., Новоторцев В. М., Икорский В. Н., Еременко И. Л. Влияние межмолекулярного водородного связывания на магнитные свойства моноядерных пивалатов кобальта и никеля с амидиновыми лигандами // Известия РАН. сер. хим. 2004. № 7. С. 1422-1432.
243. Александров Г. Г., Фомина И. Г., Сидоров А. А., Михайлова Т. В., Жиллов В. И., Новоторцев В. М., Икорский В. Н., Моисеев И. И., Еременко И. Л. Гомо- и гетерометаллические трехядерные пивалатные комплексы никеля(II) и кобальта(II) // Известия РАН. сер. хим. 2004. № 6. С. 1153-1160.
244. Сидоров А. А., Никифорова М. Е., Пахмутова Е. В., Александров Г. Г., Новоторцев В. М., Икорский В. Н., Моисеев И. И., Еременко И. Л. Моно-

- и полиядерные комплексы кобальта(II) с 2-гидрокси-6-метилпиридин // Известия РАН. сер. хим. 2006. № 11. С. 1851-1863.
245. Kiskin M. A., Fomina I. G., Aleksandrov G. G., Sidorov A. A., Novotortsev V. M., Eremenko I. L., Moiseev I. I., Shvedenkov Y. G. First triangular carboxylate cluster with the Fe(II)Fe(II)Fe(II) metal core // Inorg. Chem. Comm. 2004. V. 7. N. 6. P. 734-736.
246. Eremenko I. L., Kiskin M. A., Fomina I. G. Pivalate Bridged High Spin Manganese(II) and Iron(II) Polymers // J. Clust. Sci. 2005. V. 16. N. 3. P. 331-351.
247. Kiskin M. A., Sidorov A. A., Fomina I. G. New manganese(II) 2d-polymer with deprotonated hydroxytetrazine bridges // Inorg. Chem. Comm. 2005. V. 8. P. 524-528.
248. Kiskin M. A., Fomina I. G., Aleksandrov G. G. New antiferromagnetic Mn(II) pivalate polymer: synthesis and reactivity // Inorg. Chem. Comm. 2005. V. 8. P. 89-93.
249. Dobrokhotova Z., Emelina A., Sidorov A., Kiskin M. A., Koroteev P., Aleksandrov G. G., Bykov M., Fazylybeov, Bogomyakov A., Novotortsev V. M., Eremenko I. L. Synthesis and characterization of Li(I)-M(II) (M = Co, Ni) heterometallic complexes as molecular precursors for LiMO₂ // Polyhedron. 2011. V. 30. P. 132-141.
250. Dobrokhotova Z. V., Sidorov A. A., Kiskin M. A., Aleksandrov G. G., Gavrichev K. S., Tyurn A. V., Malkerova I. P., Alihanian A. S., Bykov M., Bogomyakov A., Novotortsev V. M., Eremenko I. L. Synthesis, structure, solid-state thermolysis and thermodynamic properties of new heterometallic complex Co₂Li₂(Piv)₆(Net₃)₂ // J. Solid State Chem. 2010. V. 183. P. 2475-2482.
251. Sapiyanik A. A., Kiskin M. A., Kovalenko K. A., Samsonenko D. G., Dybtsev D. N., Fedin V P., Audebrand N., Sun Y. Rational synthesis and dimensionality tuning of MOFs from preorganized heterometallic molecular complexes // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 3676-3686.

252. Сидоров А. А., Талисманова М. О., Фомина И. Г., Александров Г. Г., Новоторцев В. М., Нефедов С. Е., Моисеев И. И., Еременко И. Л. Необычная конденсация пропаргиламина. Генерирование 1,3-ди(пропаргиламино)пропан –аниона к атому кобальта(II) // Известия РАН. сер. хим. 2001. №. 11. С. 2106-2211.
253. Frost D. C., McDowell C. F., Woolsey I. S. X-ray photoelectron spectra of cobalt compounds // Mol. Phys. 1974. V. 27. P. 1473-1489.
254. Баринский Р.Л., Нефедов В.И. Рентгено-спектральное определение заряда атомов в молекулах. М.: Наука, 1966. 247 с.
255. Burger K., Furlani C., Mattogno G. XPS Structural characterization of spin-state crossover in $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NCS})_2(\text{o phen})_2$ // J. Electr. Spectroscop. 1980.V. 21. P. 249-256.
256. Скворцова Л. И. Магнетометрический метод анализа. Новосибирск: Гео, 2006. 157 с.
257. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ. М.: Дрофа, 2008. 686 с.
258. Zhao P., Cheng L., Yang G. Synthesis and characterization of a new organic–inorganic hybrid zinc borate: $[\text{Zn}(\text{dab})_{0.5}(\text{dab}')_{0.5}(\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ // Inorg. Chem. Comm. 2012. V. 20. P. 138-141.
259. Zhi Sh., Wang Y., Sun L., Cheng J., Yang G. Linking 1D Transition-Metal Coordination Polymers and Different Inorganic Boron Oxides To Construct a Series of 3D Inorganic–Organic Hybrid Borates // Inorg. Chem. 2018, V. 57, P. 1350-1355.
260. Zhao P., Lin Z.-E., Wei Q., Cheng L., Yang G.-Y. A pillared–layered zincoborate with an anionic network containing unprecedented zinc oxide chains // Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 3592-3594.
261. Zhou J., Liu X., Chen R., Hu F., Zou H., Wei M. A 3-D chiral organic–inorganic hybrid zinc vanadate assembled from helical units // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 5603-5606.

262. Qu X., Xu L., Lia F., Gao G., Yang Y. A novel chiral 3D architecture containing left-handed helical chains constructed from vanadate clusters: [Zn(bpp)V₂O₆] (bpp = 1,3-di-4-pyridylpropane) // *Inorg. Chem. Commun.* 2007. V. 10. P. 1404-1408.
263. Barta K., Holscher M., Eggenstein M., Francio G. 1,1'-Binaphthyl-2,2'-diamine-Based Chiral Phosphorous Triamides: Synthesis and Application in Asymmetric Catalysis // *Eur. J. Organ. Chem.* 2009. V. 35. P. 6198-6204.
264. Çolak A. T., Yeşilel O. Z., Hökelek T., Şahin E. Synthesis, spectral and thermal properties, and crystal structure of catena-poly- μ -ethylenediamine-(dipicolinato)zinc(II) trihydrate, {[Zn(dipic)(μ -en)]·3H₂O}_n // *Struct. Chem.* 2008. V. 19. P. 285-290.
265. Cai W., Katrusiak A. Giant negative linear compression positively coupled to massive thermal expansion in a metal–organic framework // *Nat. Commun.* 2014. V. 5. P. 4337-4337.
266. Vezzosi I. M., Saladini M., Battaglia L. P., Corradi A. B. Crystal and molecular structure of μ -propane-1,3-diamine Di[bis(propane1,3-diamine) copper(II)]-perchlorate complex // *Inorg. Chim. Acta* 1985. V. 100. P. 261-266.
267. Ciani G., Moret M., Sironi A., Bruni S., Cariati F., Pozzi A., Manfredini T., Menabue L., Pellacani G. C. Flexibility in coordinative behavior of propane-1,3-diamine toward Zn(II) and Cd(II) halides: M(1,3pn)₂X₂ (M=Zn, Cd; X=Cl, Br, I) // *Inorg. Chim. Acta* 1989. V. 158. P. 9-16.
268. Ma G., Fischer A., Nieuwendaal R., Ramaswamy K., Hayes S. E. Cd(II)–ethylenediamine mono- and bimetallic complexes – Synthesis and characterization by ¹¹³Cd NMR spectroscopy and single crystal X-ray diffraction // *Inorg. Chim. Acta* 2005. V. 358. P. 3165-3173.
269. House D. A., Steel P. J. The first X-ray crystal structures of cobalt complexes containing monodentate and bridging ethylenediamine ligands // *Inorg. Chim. Acta* 1999. V. 288. P. 53-56.

270. Almsick T., Loose A., Sheldrick W. S. Solvothermal synthesis and structure of the $[\text{Ge}_2\text{Se}_7]^{4-}$ anion in $(\text{enH}_2)[\{\text{Mn}(\text{en})_2(\text{enH})\}_2(\mu\text{-en})](\text{Ge}_2\text{Se}_7)_2$ and $[\text{Mn}(\text{dien})_2]_2\text{Ge}_2\text{Se}_7$ // *ZAAC* 2004. V. 631. P. 21-23.
271. Chesman A. S. R., Turner D. R., Deacon G. B., Batten S. R. Metal-promoted nucleophilic addition and cyclization of diamines with dicyanonitrosomethanide, $[\text{C}(\text{CN})_2(\text{NO})]^-$ // *Chem. Asian J.* 2009. V. 4. P. 761-769.
272. Sidorov A. A., Talismanova M. O., Fomina I. G., Aleksandrov G. G., Novotortsev V. M., Demonceau A. A., Nefedov S. E., Moiseev I. I., Eremenko I. L. Unusual condensation of propargylamine. generation of the 1,3-di(propargylimino)propane anion coordinated to the cobalt(III) atom // *Russ. Chem. Bull.* 2001. V. 50. P. 2206-2211.
273. Nefedov S. E., Sidorov A. A., Moiseev I. I., Eremenko I. L., Chemetsova E. S., Ioffe S. L. Unusual Intramolecular Hydrogen Bond in Lantern-Type Trimethylacetate Cobalt(II) Complexes: Synthesis and Structure of $[\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{CMe}(\text{=NOH})]_2\text{Co}_2(\mu\text{-OOCMe}_3)_4$ // *Dokl. Chem. (Proc. Russ. Acad. Sci.)* 2001. V. 377. P. 108-111.
274. O'Brien P. *Inorganic Materials* (Eds. Bruce D.W., O'Hare D.) N.Y.: John Wiley & Sons Ltd., 1992. P. 491.
275. Применение пестицидов за рубежом М.: Агропромиздат, 1990, 224 с.
276. Бырько В. М. Дитиокарбаматы. М.: Наука. 1984. 341 с.
277. Ivanov A.V., Kritikos M., Antzutkin O.N., Forsling W. The structural reorganisation of bis(diethyldithiocarbamate)morpholine–zinc(II) and –copper(II) in the course of solid-state solvation with morpholine and benzene molecules studied by ESR, solid-state ^{13}C and ^{15}N CP/MAS NMR spectroscopy and single-crystal X-ray diffraction // *Inorg. Chim. Acta.* 2001. V. 321. № 1-2. P. 63-74.
278. Ivanov A.V., Antzutkin O.N. Natural Abundance ^{15}N and ^{13}C CP/MAS NMR of Dialkyldithiocarbamate Compounds with Ni(II) and Zn(II) // *Top. Curr. Chem.* 2005. V. 246. P. 271-337.

279. Ivanov A.V., Kritikos M., Antzutkin O.N., Forsling W. The structural reorganisation of bis(diethyldithiocarbamate)morpholine–zinc(II) and – copper(II) in the course of solid-state solvation with morpholine and benzene molecules studied by ESR, solid-state ^{13}C and ^{15}N CP/MAS NMR spectroscopy and single-crystal X-ray diffraction // *Inorg. Chim. Acta*. 2001. V. 321. № 1-2. P. 63-74.
280. Иванов А.В., Форшлинг В., Анцуткин О.Н., Новикова Е.В. Аддукты диэтилдитиокарбаматных комплексов цинка и меди(II) с пиперидином $[\text{M}(\text{Pip})(\text{Edtc})_2]$ и их сольватированные формы состава $[\text{M}(\text{Pip})(\text{Edtc})_2] \cdot \text{L}$ ($\text{L} = \text{C}_6\text{H}_6, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{O}$): получение, ЭПР и ЯМР ($^{13}\text{C}, ^{15}\text{N}$) спектроскопия высокого разрешения в твердой фазе // *Коорд. химия*. 2001. Т. 27. № 3. С. 174-183.
281. Иванов А. В., Критикос М., Анцуткин О. Н., Форшлинг В., Лунд А., Луценко И. А. Клатраты бис-(диэтилдитиокарбамато)пиридинцинка(II) и - меди(II) состава $\text{M}(\text{Edtc})_2\text{Py} \cdot n\text{L}$ ($\text{L} = \text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{CHCl}_3; n = 1, 0.5$): молекулярные и кристаллические структуры, ЭПР- и ЯМР- ($^{13}\text{C}, ^{15}\text{N}$) спектры высокого разрешения в твердой фазе// *Коорд. химия*. 1999. Т. 25. № 8. С. 583-596.
282. Ivanov A. V., Rodina T. A., Antzutkin O. N. Structural organisation of $[\text{Ni}(\text{II}) - \text{Me} (\text{II}) - \text{Dtc}]$ ($\text{Me} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) Dithiocarbamate complexes : EPR, ^{13}C and ^{15}N CP MAS NMR studies // *Polyhedron*. 1998. V. 17. № 18. P. 3101-3109.
283. Levy G.C., Lichter R.L., Nelson G.L. Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. N.Y.: John Wiley & Sons, 1980. P. 72.
284. Onwudiwe D.C., Strydom C., Oluwafemi O.S., Songca S.P. Effect of temperature on the optical and structural properties of hexadecylamine capped ZnS nanoparticles using Zinc(II) N-ethyl-N-phenyldithiocarbamate as single source precursor // *Mater. Res. Bull.* 2012. V. 47. № 12. P. 4445-4451.
285. Srinivasan N. Synthesis and characterization of functionalized dithiocarbamates: New single-source precursors for CdS // *Superlatt. Microstruct.* 2014. V. 65. P. 227-239.

286. Rodina T. A., Ivanov A. V., Gerasimenko A. V., Loseva O. V., Antzutkin O. N., Sergienko V. I. Fixation modes of gold(III) from solutions using cadmium(II) dithiocarbamates. Preparation, supramolecular structure and thermal behaviour of polynuclear and heteropolynuclear gold(III) complexes: Bis(N,N-dialkyldithiocarbamato-S,S')gold(III), $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]_n\text{X}$ ($n = 1$: $\text{X} = [\text{AuCl}_4]^-$; $n = 2$: $\text{X} = [\text{CdCl}_4]^{2-}$, $[\text{Cd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$) // *Polyhedron*. 2012. V. 40. № 1. P. 53-64.
287. Родина Т. А., Иванов А. В., Герасименко А. В. Формы связывания золота(III) из растворов диэтилдитиокарбаматом кадмия: термическое поведение и роль вторичных взаимодействий в супрамолекулярной самоорганизации полимерных комплексов $([\text{Au}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2][\text{AuCl}_4])_n$ и $([\text{Au}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2\text{Cl}_2])$ // *Коорд. химия*. 2014. Т. 40. № 2. С. 99-108.
288. Лосева О. В., Родина Т. А., Иванов А. В. Форма связывания золота(III) в хемосорбционной системе $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_4][\text{AuCl}_4] / 2\text{M HCl}$: супрамолекулярная структура и термическое поведение гетерополиядерного комплекса состава $([\text{H}_3\text{O}][\text{Au}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{изо-C}_3\text{H}_7)_2\}_6][\text{ZnCl}_4]\text{H}_2\text{O})$ // *Коорд. химия*. 2013. Т. 39. № 6. С. 361-370.
289. Иванов А. В., Лосева О. В., Родина Т. А., Герасименко А. В., Сергиенко В. И. Индивидуальные формы связывания золота(III) из растворов диметилдитиокарбаматом цинка: структурная организация и термическое поведение гетерополиядерного $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_4][\text{ZnCl}_4]$ и гетеровалентного $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2][\text{AuCl}_2]$ комплексов // *Докл. Акад. наук*. 2013. Т. 452. № 4. С. 401-408.
290. Ronconi L., Giovagnini L., Marzano C., Bettio F., Graziani R., Pilloni G., Fregona D. Gold Dithiocarbamate Derivatives as Potential Antineoplastic Agents: Design, Spectroscopic Properties, and in Vitro Antitumor Activity // *Inorg. Chem*. 2005. V. 44. № 6. P. 1867-1881.
291. Ronconi L., Marzano C., Zanella P., Corsini M., Miolo G., Maccà C., Trevisan A., Fregona D. Gold(III) Dithiocarbamate Derivatives for the Treatment of

- Cancer: Solution Chemistry, DNA Binding, and Hemolytic Properties // *J. Med. Chem.* 2006. V. 49. № 5. P. 1648-1657.
292. Honsa E. S, Johnson M. D. L., Rosch J. W. The roles of transition metals in the physiology and pathogenesis of *Streptococcus pneumoniae*. // *Front. Cell. Infect. Microbiol.* 2013. V. 3. P. 92.
293. Nagababu P., Naveena J., Latha L. Studies on antimicrobial activity of cobalt(III) ethylenediamine complexes // *Canad. J. Microbiol.* 2006. V. 52. P. 1247-1254.
294. Phopin K., Sinthupoom N., Treeratanapiboon L. Antimalarial and antimicrobial activities of 8-Aminoquinoline-Uracils metal complexes // *EXCLI J.* 2016. V. 15. P. 144-152.
295. Rojas S., Devic T., Horcajadac P. Metal organic frameworks based on bioactive components // *J. Mater. Chem. B.* 2017. V. 5. P. 2560-2573.
296. Anacona J. R., Bravo A., Lopez M. E. Antibacterial activity of cefoperazone metal complexes // *Latin Amer. J. Pharm.* 2012. V. 31. P. 27-31.
297. Djoko K.Y., Goytia M.M., Donnelly P.S. et al. Copper(II)-Bis(Thiosemicarbazonato) complexes as antibacterial agents: Insights into their mode of action and potential as therapeutics // *Antimicrob. Ag. Chemoter.* 2015. V. 59. P. 6444-6453.
298. Tumer M., Koksal H., Serin S. Antimicrobial activity studies of mononuclear and binuclear mixed-ligand copper(II) complexes derived from Schiff base ligands and 1,10-phenanthroline // *Trans. Met. Chem.* 1999. V. 24. P. 13-17.
299. Bello-Vieda N.J., Pastrana H.F., Garavito M.F. Antibacterial activities of azole complexes combined with silver nanoparticles // *Molecules.* 2018. V. 23. P. 361-361.
300. Patel M.N., Parmar P.A., Gandhi D.S. Third generation fluoroquinolones antibacterial drug based mixed-ligand Cu(II) complexes: structure, antibacterial activity, superoxide dismutase activity and DNA–interaction approach // *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.* 2011. V. 26. P.188-197.

301. Dimé K.D.A., Catey H., Lucas D., Devillers Ch.H. Electrosynthesis and X-ray crystallographic structure of Zn^{II}meso-triaryltriphenylphosphonium porphyrin and structural comparison with Mg^{II}meso-triphenylphosphonium porphine // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 2018. P. 4834-4841.
302. Bhattacharjee J., Harinath A., Sarkar A., Panda T. K. Polymerization of ϵ -caprolactam to nylon-6 catalyzed by barium σ -borane complex under mild condition // *ChemCatChem*. 2019. V. 11. P. 3366-3370.
303. Nandi S., Luna Ph., Maity R., Chakraborty D., Daff T., Burns T., Woo T. K R. Vaidhyathan, imparting gas selective and pressure dependent porosity into a non-porous solid via coordination flexibility // *Mater. Horiz.* 2019. V. 6. P. 1883-1891.
304. Paluchowska B., Maurin J. K., Leciejewicz J. Direct and outer-sphere coordination of the magnesium ions in the crystal structures of complexes with 2-furancarboxylic acid and 3-furancarboxylic acid // *J. Chem. Crystall.* 1997. V. 27. P. 177-182.
305. Yang J., Yin X., Wu L., Wu J., Zhang J, Gozin M. Alkaline and Earth Alkaline Energetic Materials Based on a Versatile and Multifunctional 1-Aminotetrazol-5-one Ligand // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. P. 15105-15111.
306. Wan K., Yu J., Yang Q., Xu J. 5,5'-(1,4-Dioxo-1,2,3,4-tetrahydrophthalazine-6,7-diyl)bis(oxy)diisophthalate-Based Coordination Polymers and their TNP Sensing Ability // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 2019. P. 3094-3102.
307. Roueindeji H., Ratsifitahina A., Roisnel T., Dorcet V., Kahlal S., Saillard J., Carpentier J., Sarazin Y. Metal-F-C Bonding in Low-Coordinate Alkaline Earth Fluoroarylamides // *Chem. Eur. J.* 2019. V. 25. P. 8854-8864.
308. Anker M. D., Kefalidis C. E., Fang Y. Y. J., Hill M. S., Mahon M. F., Maron L. Alkaline earth-centered CO homologation, reduction, and amine carbonylation // *JACS.* 2017. V. 139. P. 10036-10054.
309. Yuan N., Zhang M., Cai H., Liu Z., Zhao R. Two new coordination polymers constructed from s-block alkaline earth metals and 2-hydroxynicotinic acid // *Inorg. Chem. Comm.* 2019. V. 101. P. 130-134.

310. Li N., Zhao Z., Yu C., Wu B., Bian Z., Zhang W.-X., Xi Zh. Alkaline-earth metallacyclic complexes bearing a diborane-bridged tetraamide ligand: synthesis, structure and fluorescence property // Dalton. Trans. 2019. V. 48. P. 9067-9071.
311. Cole L. B., Holt E. M. Alkali and alkaline earth complexation to derivatives of salicylic acid: [Calcium(p-aminosalicylate)(acetate)(H₂O)] (H₂O), magnesium(salicylate)₂(H₂O)₄, magnesium(p-aminosalicylate)₂(H₂O)₄, magnesium(2,6-pyridinedicarboxylate)-(H₂O)₃(H₂O)₂ and sodium(p-aminosalicylate)(H₂O)₂ // Inorg. Chim. Acta. 1989. V. 160. P. 195-203.
312. Tables for X-Ray Crystallography; International Union of Crystallography. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht. 1995. 681 p.
313. Gupta M. P., Alsenoy C., Lenstra A. T. H. A Note on polarization effects around the Magnesium cation // Bull. Soc. Chim. Belg. 1985. V. 94. P. 161-162.

Приложение А.

Кристаллографические данные и параметры эксперимента

Таблица А1 – Кристаллографические данные для $[\text{Fe}_2\text{Zn}_4(\text{O})_2(\text{Piv})_{10}]$ (**1**, **2**), $[\text{Fe}_4\text{Zn}_3(\text{O})_3(\text{Piv})_{12}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.5\text{Et}_2\text{O}$ (**3**) и $[\text{Fe}_3\text{Zn}_2(\text{O})_2(\text{Piv})_9(1,10\text{-phen})]$ (**4**)

	1	2	3	4
Empirical formula	$\text{C}_{50}\text{H}_{90}\text{Fe}_2\text{Zn}_4\text{O}_{22}$	$\text{C}_{50}\text{H}_{90}\text{Fe}_2\text{Zn}_4\text{O}_{22}$	$\text{C}_{66}\text{H}_{125}\text{Fe}_4\text{Zn}_3\text{O}_{29.5}$	$\text{C}_{57}\text{H}_{89}\text{Fe}_3\text{Zn}_2\text{O}_{20}\text{N}_2$
<i>M</i>	1416.40	1416.40	1810.16	1420.59
<i>T</i> , K	296(2)	296(2)	150(2)	296
Crystal system	monoclinic	monoclinic	triclinic	monoclinic
Space group	C2/c	P2 ₁ /c	P-1	P2 ₁ /n
<i>a</i> (Å)	13.0172(7)	13.371(4)	14.4767(13)	13.9388 (6)
<i>b</i> (Å)	29.6969(16)	22.050(6)	15.5740(14)	24.7994 (11)
<i>c</i> (Å)	18.5595(10)	24.322(7)	22.393(2)	21.3332 (9)
α (°)	90.00	90.00	84.455(2)	90.00
β (°)	106.034(1)	104.746(6)	74.863(2)	97.7202 (8)
γ (°)	90.00	90.00	63.7460(10)	90.00
<i>V</i> (Å ³)	6895.4(6)	6935(3)	4369.9(7)	7307.5 (5)
<i>Z</i>	4	4	2	4
<i>D</i> _{calc} / (g·cm ⁻³)	1.364	1.357	1.376	1.291
μ (mm ⁻¹)	1.843	1.83	1.526	1.291
θ range (°)	1.4–27.5	1.3–27.1	0.9–29.1	2.1–26.9
Range of <i>h</i> , <i>k</i> and <i>l</i>	–16→16 –37→38 –17→24	–17→17 –28→28 –31→31	–19→19 –21→21 –30→30	–17→17 –23→31 –27→21
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.590/0.867	0.838/0.930	0.750/0.928	0.609/0.746
<i>F</i> (000)	2952	2952	1902	2972
Number of parameters	368	703	927	757
<i>R</i> _{int}	0.086	0.081	0.079	0.085
<i>GOOF</i>	1.03	1.05	1.050	1.004
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.045	0.063	0.062	0.073
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.102	0.140	0.136	0.167

Таблица А2 – Кристаллографические данные для $[\text{Fe}_2\text{Mn}_4(\text{O})_2(\text{Piv})_{10}(\text{HPiv})_4]$ (5) и $[\text{Fe}_4\text{Mn}_2(\text{O})_2(\text{Piv})_{12}(\text{CH}_2\text{O}_2)(\text{HPiv})_2]$ (6)

	5	6
Брутто-формула	$\text{C}_{70}\text{H}_{130}\text{Fe}_2\text{Mn}_4\text{O}_{30}$	$\text{C}_{75}\text{H}_{140}\text{Fe}_4\text{Mn}_2\text{O}_{33}$
<i>M</i>	1783.23	1904.96
<i>T</i> , К	150(2)	160(2)
Сингония	ромбическая	триклинная
Пр.гр.	<i>Pbca</i>	<i>P</i> -1
Размер кристалла, мм	0.32 × 0.17 × 0.08	0.32 × 0.18 × 0.07
Цвет кристалла	красно-коричневые	коричневые
<i>a</i> , Å	26.502(2)	14.129(2)
<i>b</i> , Å	24.862(2)	19.447(3)
<i>c</i> , Å	28.265(2)	19.474(3)
α , град	90.00	77.846(2)
β , град	90.00	77.767(2)
γ , град	90.00	89.859(2)
<i>V</i> , Å ³	18623(2)	5107.2(11)
<i>Z</i>	8	2
ρ (выч.), г/см ³	1.272	1.239
μ , мм ⁻¹	0.899	0.899
<i>F</i> (000)	7536	2020
Область сбора данных по θ , град.	2.10–23.26	1.07–25.24
Интервалы индексов отражений	$-29 \leq h \leq 29$, $-27 \leq k \leq 27$, $-31 \leq l \leq 31$	$-17 \leq h \leq 17$, $-23 \leq k \leq 23$, $-23 \leq l \leq 23$
Число измерено отражений	97885	40588
Число независимых отражений (<i>R</i> _{int})	13286 (0.125)	19212(0.121)
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	6641	7593
Переменных уточнения	955	1036
GOOF	1.180	0.946
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.126$, $wR_2 = 0.287$	$R_1 = 0.067$, $wR_2 = 0.150$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.214$, $wR_2 = 0.363$	$R_1 = 0.169$, $wR_2 = 0.190$
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	-0.954/4.935	-0.709/1.129

Таблица А3 – Кристаллографические данные для
 $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}(\text{O})(\text{Piv})_6(\text{Et}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**7**), $[\text{Fe}^{\text{III}}_8\text{Co}^{\text{III}}_4(\text{O})_2(\text{Piv})_{12}(\text{O}_2\text{CH}_2)(\text{HPiv})_2]$ (**8**),
 $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}(\text{O})(\text{Piv})_6(\text{Pym})_3]$ (**9**), $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}(\text{O})(\text{Piv})_6(\text{phen})]_2 \cdot \text{PhMe}$ (**10**)

	7	8	9	10
Empirical formula	$\text{C}_{34}\text{H}_{68}\text{CoFe}_2\text{O}_{16}$	$\text{C}_{85}\text{H}_{160}\text{Co}_4\text{Fe}_8\text{O}_{46}$	$\text{C}_{42}\text{H}_{66}\text{CoFe}_2\text{N}_6\text{O}_{13}$	$\text{C}_{91}\text{H}_{136}\text{Co}_2\text{Fe}_4\text{N}_4\text{O}_{28}$
<i>M</i>	903.51	2600.65	1033.63	2075.29
<i>T</i> , К		150(2)		
Cryst. Syst.	Monoclinic	Monoclinic	Orthorhombic	Triclinic
Space group	C 2/c	Cc	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P -1
<i>Z</i>	4	4	4	1
<i>a</i> , Å	11.9723(18)	23.390(3)	11.9898(4)	11.3412(9)
<i>b</i> , Å	26.332(5)	21.385(3)	19.8256(6)	12.1214(9)
<i>c</i> , Å	15.035(2)	24.260(3)	22.6512(7)	19.6177(14)
α , °	90	90	90	80.0500(10)
β , °	103.206(3)	95.137(2)	90	88.3960(10)
γ , °	90	90	90	74.1820(10)
<i>V</i> , Å ³	4614.6(13)	12086(3)	5384.3(3)	2555.2(3)
<i>D</i> _{calc} (g cm ⁻³)	1.301	1.429	1.275	1.349
μ (cm ⁻¹)	10.35	1.540	8.96	9.43
F(000)	1916	5416	2172	1092
2 θ _{max} , °	54		56	58
Refl.meas.	24279	49705	62765	44451
Independent reflections	5029	25187	12990	13605
Obs.reflect. [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	4135	13408	11551	8655
Parameters	266	1263	596	606
R1	0.0969	0.0704	0.0297	0.0447
wR2	0.2227	0.1467	0.0673	0.1173
GOF	1.030	0.979	1.014	0.989
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	0.632/-1.878	1.197/-1.772	0.240/-0.407	0.604/-0.801

Таблица А4 – Кристаллографические данные для [Fe₂Ni(O)(Piv)₆(Et₂O)(H₂O)₂] (**11**), [Fe₂Ni(O)(Piv)₆(phen)H₂O] (**12**), [Fe₂Ni₂(OH)₂(Piv)₈(phen)₂] (**13**), [Fe₂Ni₂(OH)₂(Piv)₈(bpy)₂] (**14**).

Parameters	11	12	13	14
Empirical formula	C ₃₄ H ₆₈ Fe ₂ NiO ₁₆	C ₄₄ H ₆₉ Fe ₂ N ₂ NiO _{14.5}	C ₆₄ H ₉₀ Fe ₂ N ₂ Ni ₂ O ₁₈	C ₆₀ H ₉₀ Fe ₂ Ni ₂ N ₄ O ₁₈
Formula weight	903.29	1028.42	1432.51	1384.47
Crystal system	monoclinic	triclinic	orthorhombic	monoclinic
Space group	<i>C2/c</i>	<i>P-1</i>	<i>Pnna</i>	<i>C2/c</i>
Crystal size (mm)	0.11 × 0.10 × 0.10	0.23 × 0.10 × 0.08	0.23 × 0.13 × 0.08	0.35 × 0.05 × 0.01
Color	brown	brown	green	green
<i>T</i> , (K)	150(2)	296(2)	150(2)	120(2)
<i>a</i> (Å)	11.944(11)	11.4331(4)	13.681(2)	22.4514(13)
<i>b</i> (Å)	26.330(2)	12.0776(4)	22.114(3)	13.6546(8)
<i>c</i> (Å)	15.021(13)	19.6594(6)	23.150(4)	22.1592(13)
α (°)	90	79.0440(10)	90	90
β (°)	102.766(2)	87.6360(10)	90	90.4250(10)
γ (°)	90	72.9160(10)	90	90
<i>V</i> (Å ³)	4607.2(7)	2547.27(15)	7004.0(19)	6793.0(7)
<i>Z</i>	4	2	4	4
<i>D</i> _{calc.} (g cm ³)	1.302	1.341	1.359	1.354
μ , (Mo K α) (mm ⁻¹)	10.86	9.57	10.04	10.32
θ _{max} , deg.	27.48	28.33	26.82	28.00
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.890/0.899	0.804/0.925	0.802/0.924	0.4179/0.4935
Index ranges	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 8 -31 ≤ <i>k</i> ≤ 34 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -26 ≤ <i>l</i> ≤ 26	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -28 ≤ <i>k</i> ≤ 24 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 29	-29 ≤ <i>h</i> ≤ 29 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -29 ≤ <i>l</i> ≤ 29
<i>F</i> (000)	1920	1086	3016	2920
<i>R</i> _{int}	0.0578	0.0259	0.1375	0.0741
Number of reflections	12135	27141	25133	39491
Number of reflections (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	3580	9794	3621	5861
Number of parameters	249	600	406	525
<i>Goof</i>	1.085	1.030	1.000	1.096
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0544, 0.1369	0.0360, 0.0929	0.0745, 0.1600	0.0528, 0.1471
$\Delta\rho$ _{max} , ρ _{min} (e/Å ³)	0.513/-1.065	0.657/-0.564	0.835/-0.973	0.976/-0.828

Таблица А5 – Кристаллографические данные для [Fe₄Ag₄O₂(Piv)₁₂] (**15**), [Fe₈Cd(Piv)₁₈(OH)₈]·Et₂O (**16**), [Fe₈Cd(Piv)₁₈(OH)₈]·2PhMe (**17**), [Fe₈(OH)₄(Piv)₁₂(C₆H₅O)₈(H₂O)] (**18**)

Parameters	15	16Et₂O	17PhMe	18
Empirical formula	C ₇₄ H ₁₂₄ Fe ₄ Ag ₄ O ₂	C _{92.50} H _{176.50} CdFe ₈ O _{44.50}	C ₁₁₈ H ₁₉₉ Fe ₈ CdO ₄₄	C ₁₁₆ H ₁₃₆ Fe ₈ O ₃₈
Formula weight	2084.60	2560.03	2880.96	258504
Crystal system	monoclinic	orthorhombic	orthorhombic	tetragonal
Space group	<i>P2₁/c</i>	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>	<i>I4/m</i>
Color	brown	yellow	yellow	brown
<i>T</i> , (K)	296(2)	150	100(2)	150(2)
<i>a</i> (Å)	13.8804(6)	30.306(2)	29.366(2)	18.6435(7)
<i>b</i> (Å)	15.4889(6)	26.652(2)	30.288(2)	18.6435(7)
<i>c</i> (Å)	22.0054(8)	32.356(3)	33.659(2)	18.3849(14)
<i>α</i> (°)	90	90	90	90
<i>β</i> (°)	104.9100(10)	90	90	90
<i>γ</i> (°)	90	90	90	90
<i>V</i> (Å ³)	4571.7(3)	26134(4)	29938(3)	6390.2(7)
<i>Z</i>	2	8	8	2
<i>D</i> _{calc.} (g cm ³)	1.514	1.301	1.278	1.343
<i>μ</i> , (Mo Kα) (mm ⁻¹)	0.793	1.301	0.962	0.957
θ range for data collection (°)	2.008-26.42	2.1-27.6	2.2-26.2	1.545–28.273
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.5494/0.7454	0.779/0.918	0.748/0.823	0.4179/0.4935
Index ranges	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -27 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-35 ≤ <i>h</i> ≤ 39 -26 ≤ <i>k</i> ≤ 34 -42 ≤ <i>l</i> ≤ 26	-37 ≤ <i>h</i> ≤ 37 -38 ≤ <i>k</i> ≤ 38 -43 ≤ <i>l</i> ≤ 43	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 24 -24 ≤ <i>k</i> ≤ 24 -29 ≤ <i>l</i> ≤ 29
<i>F</i> (000)	2136	10748	12120	2688
<i>R</i> _{int}	0.0282	0.1008	0.1527	0.1174
Number of reflections	40278	103362	254139	23706
Number of reflections (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	8169	29620	19238	4099
Number of parameters	578	1457	1516	202
<i>GOF</i>	1.022	0.979	1.052	4.062
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0325, 0.0789	0.0815, 0.1874	0.0991, 0.1957	0.0528, 0.1471

Таблица А6 – Кристаллографические данные для
 $[\text{Fe}_4\text{Li}_2(\text{O})_2(\text{Piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (**19**), $[\text{Fe}_2\text{Li}(\text{O})(\text{Piv})_5(\text{phen})_2] \cdot 2\text{HPiv}$ (**20**),
 $\{[\text{Fe}_2\text{Li}(\text{O})(\text{Piv})_5(\text{phen})_2]\}_2\{\text{Li}_4(\text{Piv})_4(\text{HPiv})_2\} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (**21**),

	19	20	21
Empirical formula	$\text{C}_{57}\text{H}_{102}\text{Fe}_4\text{Al}_2\text{O}_{24}$	$\text{C}_{59}\text{H}_{81}\text{Fe}_2\text{LiN}_4\text{O}_{15}$	$\text{C}_{128}\text{H}_{176}\text{Fe}_4\text{Li}_6\text{N}_8\text{O}_{34}$
<i>M</i>	1408.67	1204.91	2635.80
<i>T</i> , K	150(2)	120	120
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	$\text{P}2(1)/c$	$\text{P}2_1/n$	$\text{C}2/m$
<i>a</i> (Å)	15.1440(12)	25.11(2)	33.4503(11)
<i>b</i> (Å)	22.5861(18)	19.714(12)	18.2998(6)
<i>c</i> (Å)	21.3347(17)	27.49(3)	12.4081(5)
α (°)	90.00	90.00	90.00
β (°)	94.683(2)	105.51(4)	95.4560(10)
γ (°)	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> (Å ³)	7273.0(10)	13115(18)	7561.0(5)
<i>Z</i>	4	2	2
<i>D</i> _{calc} / (g·cm ⁻³)	1.286	1.221	1.158
μ (mm ⁻¹)	0.850	5.05	4.45
θ range (°)	1.32–29.18	0.976–25.999	2.034–30.19
Range of <i>h</i> , <i>k</i> and <i>l</i>	–20→19 –30→30 –29→28	–30→25 –24→22 –12→33	–39→41 –22→22 –15→15
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.5878/0.7458	0.906/0.906	0.6647/0.7461
<i>F</i> (000)	2984	5104	2788
Number of parameters	784	1537	577
<i>R</i> _{int}	0.0651	0.1076	0.0838
<i>GOOF</i>	0.999	1.018	1.015
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0505	0.0936	0.0799
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.1138	0.2161	0.1956
$\Delta\rho_{\text{max}}$, ρ_{min} (e/Å ³)	1.286	1.024/–0.971	1.752/–0.857

Таблица А7 – Кристаллографические данные для
 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{Piv})_6(\text{THF})(\text{OH})(\text{EtOH})] \cdot \text{THF}$ (**22**) и $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{Piv})_6(\text{pym})_3] \cdot \text{HPiv}$ (**23**)

	22	23
Брутто-формула	$\text{C}_{39}\text{H}_{77}\text{Fe}_3\text{O}_{17}$	$\text{C}_{47}\text{H}_{76}\text{Fe}_3\text{N}_6\text{O}_{15}$
<i>M</i>	985.55	1132.67
<i>T</i> , К	120	296(2)
Сингония	ромбическая	моноклинная
Пр.гр.	<i>Rnma</i>	<i>P21</i>
Размер кристалла, мм	0.3 × 0.2 × 0.2	0.32 × 0.18 × 0.07
Цвет кристалла	коричневый	коричневые
<i>a</i> , Å	26.362(2)	12.022(9)
<i>b</i> , Å	11.717(9)	19.884(2)
<i>c</i> , Å	18.806(1)	22.644(2)
<i>α</i> , град	90.00	90.00
<i>β</i> , град	90.00	90.00
<i>γ</i> , град	90.00	90.00
<i>V</i> , Å ³	5809(8)	5413(7)
<i>Z</i>	4	4
<i>ρ</i> (выч.), г/см ³	1.127	1.517
<i>μ</i> , мм ⁻¹	0.793	3.283
<i>F</i> (000)	7536	2400
Область сбора данных по <i>θ</i> , град.	2.19–22.22	1.918–29.00
Интервалы индексов отражений	$-29 \leq h \leq 29,$ $-27 \leq k \leq 27,$ $-31 \leq l \leq 31$	$-16 \leq h \leq 6,$ $-14 \leq k \leq 27,$ $-24 \leq l \leq 28$
Число измерено отражений	97885	16590
Число независимых отражений (<i>R</i> _{int})	13286 (0.125)	11971 (0.0472)
Число отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	5864	8679
Переменных уточнения	336	595
GOOF	1.126	0.719
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.1354$ $wR_2 = 0.3455$	$R_1 = 0.0478,$ $wR_2 = 0.1168$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	-0.964/1.110	-0.709/1.129

Таблица А8 – Кристаллографические данные для [CdCo(DAP)₂(Piv)₅] (24) и [LiCo(DAP)₂(Piv)₄]_n (25)

	24	25
Брутто-формула	C ₃₇ H ₇₁ CdCoN ₄ O ₁₀	C ₃₂ H ₆₂ CoLiN ₄ O ₈
<i>M</i>	903.34	696.74
<i>T</i> , К	120	
Сингония	моноклинная	
Пр.гр.	<i>P2₁/c</i>	
Размер кристалла, мм	0.3 × 0.15 × 0.158	0.3 × 0.1 × 0.1
<i>a</i> , Å	14.808(4)	15.1439(14)
<i>b</i> , Å	23.691(6)	9.4332(9)
<i>c</i> , Å	18.113(5)	17.4604(19)
<i>β</i> , град	134.204(7)	130.171(2)
<i>V</i> , Å ³	4555(2)	1906.0(3)
<i>Z</i>	4	2
<i>ρ</i> (выч.), г/см ³	1.3171	1.2140
<i>μ</i> , мм ⁻¹	0.884	4.99
<i>F</i> (000)	1904	753
Область сбора данных по <i>θ</i> , град.	1.64–28.00	2.16–27.99
Интервалы индексов отражений	–19 ≤ <i>h</i> ≤ 14, 0 ≤ <i>k</i> ≤ 30, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 23	–19 ≤ <i>h</i> ≤ 15, 0 ≤ <i>k</i> ≤ 12, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Число измерено отражений	27135	33228
Число независимых отражений (<i>R</i> _{int})	10856(0.0632)	4603(0.1117)
Число отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	7365	3235
Переменных уточнения	555	217
GOOF	0.9628	1.0061
<i>R</i> -факторы по <i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)	<i>R</i> ₁ = 0.0438, <i>wR</i> ₂ = 0.0753	<i>R</i> ₁ = 0.0445, <i>wR</i> ₂ = 0.0942
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0.0785, <i>wR</i> ₂ = 0.0889	<i>R</i> ₁ = 0.0777, <i>wR</i> ₂ = 0.1086
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	–0.844/0.971	–0.563/0.607

Таблица А9 – Кристаллографические данные для
 $[\text{Zn}_2(\text{piv})_2(\text{dab})_2(\text{Hdab})_2] \cdot 4\text{Piv} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**26**) и $[\text{Co}(\text{piv})_2(\text{dab})_2] \cdot \text{Cl}$ (**27**)

	26	27
Empirical formula	$\text{Zn}_2\text{C}_{46}\text{H}_{108}\text{N}_8\text{O}_{14}$	$\text{CoC}_{18}\text{H}_{42}\text{ClN}_4\text{O}_4$
<i>M</i>	1128.14	472.93
<i>T</i> , К	100	
Crystal system	triclinic	Triclinic
Space group	P -1	P -1
<i>a</i> (Å)	10.3543(14)	8.4803(10)
<i>b</i> (Å)	12.5694(16)	12.0798(14)
<i>c</i> (Å)	12.9063(18)	12.0798(14))
α (°)	90.360(4)	96.360(4)°
β (°)	91.962(4)	96.898(4)°
γ (°)	111.859(4)	96.826(3)°
<i>V</i> (Å ³)	1557.7(4)	1210.4(3)
<i>Z</i>	1	2
<i>D</i> _{calc} / (g·cm ⁻³)	1.203	1.237
μ (mm ⁻¹)	0.830	0.845
θ range (°)	2.19–29.80	2.26–31.01
Range of <i>h</i> , <i>k</i> and <i>l</i>	–12→12 –15→14 –15→14	–10→9 –14→14 –14→11
<i>F</i> (000)	5447	3061
Number of parameters	612	464
<i>GOOF</i>	1.047	0.997
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0511	0.056
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.1474	0.2156
$\Delta\rho_{\text{max}}, \rho_{\text{min}}$ (e/Å ³)	1.862/-1.055	0.861/-0.476

Таблица А10 – Кристаллографические данные для
 $[\text{Co}_3(\text{OH})(\text{piv})_5(\text{dabn})_2] \cdot 0.5\text{MeCN}$ (**28**), $[\text{Zn}(\text{dabn})_2(\text{NO}_3)(\text{MeCN})] \cdot 0.5\text{MeCN}$ (**29**)
и $[\text{Fe}_4(\text{O})_2(\text{Piv})_8(\text{dap})_2]$ (**30**)

	28	29	30
Empirical formula	$\text{Co}_6\text{C}_{132}\text{H}_{157}\text{N}_9\text{O}_{22}$	$\text{ZnC}_{42}\text{H}_{35}\text{N}_7\text{O}_6$	$\text{C}_{46}\text{H}_{92}\text{Fe}_4\text{N}_4\text{O}_{18}$
Formula weight	2575.24	799.14	1212.63
<i>T</i> , K	120		
Crystal system	orthorhombic	orthorhombic	monoclinic
Space group	$C 2 2 2_1$	$F d d 2$	$P 2_1 / n$
<i>a</i> (Å)	16.7639(17)	13.371(4)	11.3517(6)
<i>b</i> (Å)	18.6504(17)	22.050(6)	21.4989(11)
<i>c</i> (Å)	41.456(4)	24.322(7)	25.1119(13)
α (°)	90.00	90.00	90.00
β (°)	90.00	90.00	102.7060(10)
γ (°)	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> (Å ³)	12961(2)	16052(17)	5978.5(5)
<i>Z</i>	4	16	4
<i>D</i> _{calc} / (g·cm ⁻³)	1.320	1.323	1.347
μ (mm ⁻¹)	1.843	1.83	1.018
θ range (°)	1.4–27.5	1.3–27.1	2.18–26.90
Range of <i>h</i> , <i>k</i> and <i>l</i>	–21→21 –23→23 –52→52	–17→17 –28→28 –31→31	–14→14 –28→28 –33→33
<i>F</i> (000)	5400	6624	2576
Number of parameters	792	522	682
<i>GOOF</i>	1.105	0.961	1.023
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0861	0.0812	0.0450
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.2419	0.2166	0.1082
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	1.442/-0.772	0.967/-0.563	0.591/-0.454

Таблица А11 – Кристаллографические данные для
 $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]_2 \cdot \text{CH}_2\{\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2$ (**31**) и
 $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]_4 \cdot \text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\{\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2$ (**32**)

	31	32
Брутто-формула	$\text{C}_{37}\text{H}_{76}\text{N}_8\text{O}_4\text{S}_8\text{Zn}_2$	$\text{C}_{70}\text{H}_{145}\text{N}_{15}\text{O}_7\text{S}_{16}\text{Zn}_4$
<i>M</i>	1084.28	2083.44
<i>T</i> , К	203(1)	
Сингония	моноклинная	триклинная
Пр. Гр.	$P2_1$	$P\bar{1}$
<i>a</i> , Å	12.994(1)	10.4300(6)
<i>b</i> , Å	10.5920(8)	12.1473(8)
<i>c</i> , Å	19.802(2)	20.223(1)
α , град	90	97.443(1)
β , град.	96.603(1)	96.825(1)
γ , град	90	94.907(1)
<i>V</i> , Å ³	2707.4(4)	2707.4(4)
<i>Z</i>	2	1
<i>D</i> _{выч.} , г/см ³	1.330	1.379
μ , мм ⁻¹	1.236	1.330
<i>F</i> (000)	1148	1102
Область сбора данных по θ , град.	3.11–26.03	3.03–28.04
Интервалы индексов отражений	–14→16 –13→13 –24→24	–13→13 –10→16 –26→24
Измерено отражений	22353	18585
Независимых отражений	10508 ($R_{\text{int}} = 0.0481$)	11882 ($R_{\text{int}} = 0.0368$)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	8304	8186
Переменных уточнения	541	539
GOOF	1.026	1.002
R-факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0449$, $wR_2 = 0.0962$	$R_1 = 0.0457$, $wR_2 = 0.1097$
R-факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0664$, $wR_2 = 0.1061$	$R_1 = 0.0786$, $wR_2 = 0.1242$
Остаточная плотность (min/max), е/Å ³	–0.45/0.78	–0.465/0.714

Таблица А12 – Кристаллографические данные для
 $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2] \cdot \text{CHCl}_3$ (**33**) и
 $[\text{Zn}\{\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2] \cdot \text{CCl}_4$ (**34**)

	33	34
Брутто-формула	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{OS}_4\text{Zn} \cdot \text{CHCl}_3$	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{OS}_4\text{Zn} \cdot \text{CCl}_4$
<i>M</i>	568.38	602.82
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр.	$P2_1/c$	$P2_1$
<i>a</i> , Å	11.483(3)	11.619(5)
<i>b</i> , Å	8.567(2)	8.690(2)
<i>c</i> , Å	26.231(5)	27.012(9)
β, град	98.50(3)	98.03(3)
<i>V</i> , Å ³	2552.7(10)	2700.5(16)
<i>Z</i>	4	4
ρ(выч.), г/см ³	1.480	1.483
μ, мм ⁻¹	7.382	7.898
<i>F</i> (000)	1176	1240
Область сбора данных по θ, град	3.41–70.39	1.65–69.97
Интервалы индексов отражений	0→14, 0→10, –31→31	–12→14, –9→10, –32→32
Измерено отражений	5095	8586
Независимых отражений	4837 ($R_{\text{int}} = 0.0381$)	4843 ($R_{\text{int}} = 0.0446$)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	2954	
Переменных уточнения	264	514
GOOF	1.026	1.024
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0708$ $wR_2 = 0.1704$	$R_1 = 0.0662$ $wR_2 = 0.1694$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e \text{ \AA}^{-3}$	–0.517/0.712	–0.646/0.637

Таблица А13 – Кристаллографические данные для $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]\text{Cl}$ (**37**), $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2][\text{AuCl}_4])_n$ (**38**) и $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Cl}_2]$ (**39**)

	37	38	39
Брутто-формула	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4\text{AuCl}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{AuN}_2\text{S}_4\text{AuCl}_4$	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2\text{AuCl}_2$
<i>M</i>	528.94	832.25	416.13
<i>T</i> , К	160(2)	160(2)	160(2)
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр.	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> , Å	11.1956(12)	15.2006(14)	7.2360(5)
<i>b</i> , Å	7.3387(8)	10.4867(10)	11.4987(8)
<i>c</i> , Å	21.111(2)	15.124(2)	12.9232(9)
β, град	92.285(2)	118.3870(10)	90.0140(10)
<i>V</i> , Å ³	1733.1(3)	2121.0(4)	1076.8(3)
<i>Z</i>	4	4	4
ρ(выч.), г/см ³	2.207	2.606	2.331
μ, мм ⁻¹	9.110	14.711	14.509
<i>F</i> (000)	1016	1536	768
Область сбора данных по θ, град.	1.93–29.69	2.47–28.28	2.4–29.9
Интервалы индексов отражений	$-15 \leq h \leq 15$ $-10 \leq k \leq 10$ $-29 \leq l \leq 29$	$-20 \leq h \leq 20$ $-13 \leq k \leq 13$ $-20 \leq l \leq 17$	$-11 \leq h \leq 16$ $-10 \leq k \leq 10$ $-18 \leq l \leq 18$
Измерено отражений	7726	8153	9175
Независимых отражений	2438 ($R_{\text{int}} = 0.0416$)	2597 ($R_{\text{int}} = 0.1435$)	3273 ($R_{\text{int}} = 0.0393$)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	1707	2120	2544
Переменных уточнения	89	103	102
<i>GOOF</i>	0.895	1.035	1.027
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0107$ $wR_2 = 0.0266$	$R_1 = 0.0440$ $wR_2 = 0.0901$	$R_1 = 0.0297$ $wR_2 = 0.0759$
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	-1.770/3.822	-3.904/4.319	-1.191/1.552

Таблица А14 – Кристаллографические данные для [Au{S₂CN(CH₂)₆}₂]₃[AuCl₂]₂Cl (**40**) и [Au{S₂CN(CH₂)₆}Cl₂] (**41**).

	40	41
Брутто-формула	C ₄₂ H ₇₂ N ₆ S ₁₂ Cl ₅ Au ₅	C ₇ H ₁₂ NS ₂ Cl ₂ Au
<i>M</i>	2207.86	442.16
<i>T</i> , К	296	296
Сингония	моноклинная	триклинная
Пр. гр.	<i>C2/c</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> , Å	34.2103(16)	6.9473(6)
<i>b</i> , Å	6.6280(3)	7.6462(7)
<i>c</i> , Å	30.8699(14)	11.8954(11)
α, град	90	83.849(2)
β, град	119.1080(10)	77.660(2)
γ, град.	90	66.941(2)
<i>V</i> , Å ³	6115.6(5)	5677.8(9)
<i>Z</i>	4	2
ρ(выч.), г/см ³	2.398	2.586
μ, мм ⁻¹	12.618	13.748
<i>F</i> (000)	4152	412
Область сбора данных по θ, град.	1.51–27.56	1.75–27.73
Интервалы индексов отражений	–44 ≤ <i>h</i> ≤ 43, –8 ≤ <i>k</i> ≤ 7, –38 ≤ <i>l</i> ≤ 40	–9 ≤ <i>h</i> ≤ 4, –9 ≤ <i>k</i> ≤ 9, –15 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Измерено отражений	14692	4450
Независимых отражений	6772 (<i>R</i> _{int} = 0.0220)	2610 (<i>R</i> _{int} = 0.0219)
Отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	5686	2471
Переменных уточнения	318	118
<i>GOOF</i>	1.033	1.046
<i>R</i> -факторы по <i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)	<i>R</i> ₁ = 0.0245, <i>wR</i> ₂ = 0.0517	<i>R</i> ₁ = 0.0241, <i>wR</i> ₂ = 0.0669
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	–1.251/1.613	–1.527/2.111

Таблица А15 – Кристаллографические данные для [Cu(fur)₂(bpy)(H₂O)] (**42**), [Zn(fur)₂(bpy)(H₂O)] (**43**) и [Zn(fur)₂(bpy)] (**44**)

	42	43	44
Брутто формула	C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₇ Cu	C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₇ Zn	C ₂₀ H ₁₄ N ₂ O ₆ Zn
<i>M</i>	459.90	461.72	443.739
<i>T</i> , К	120	120	120
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр.	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n
<i>Z</i>	4	4	4
<i>a</i> , Å	6.935(3)	6.7989(5)	7.1783(2)
<i>b</i> , Å	16.746(7)	16.9370(14)	15.9764(3)
<i>c</i> , Å	16.422(7)	16.2927(12)	15.9478(3)
<i>β</i> , град	97.448(10)	96.063(2)	97.015(1)
<i>V</i> , Å ³	1891.1(14)	1865.7(2)	1815.26(7)
<i>ρ</i> (выч.), гсм ⁻³	1.6152	1.644	1.624
<i>μ</i> , см ⁻¹	12.03	13.65	22.63
<i>F</i> (000)	942	944	901
2 <i>θ</i> _{max} , град	60	50.5	135
Число измеренных отражений	10605	14289	24797
Число независимых отражений (<i>R</i> _{int})	5527 (0.696)	4489 (0.0692)	3199 (0.0905)
Число отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	4231	3286	2798
Число уточняемых параметров	272	271	262
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0526, 0.1030	0.0423, 0.0833	0.0362, 0.0799
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (все данные)	0.0817, 0.1126	0.0670, 0.0946	0.0433, 0.0842
GOOF	1.0497	1.011	1.0573
Δ <i>ρ</i> _{min} /Δ <i>ρ</i> _{max}), e Å ⁻³	-0.869/0.792	-0.575/0.387	-0.471/0.320

Таблица А16 – Кристаллографические данные для [Co(fur)₂(bpy)] (**45**) и [Ni(fur)₂(bpy)] (**46**)

	45	46
Брутто формула	C ₂₀ H ₁₄ N ₂ O ₆ Co	C ₂₀ H ₁₄ N ₂ O ₆ Ni
<i>M</i>	437.26	437.04
<i>T</i> , К	120	120
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пр. гр.	P2 ₁ /n	P-1
<i>Z</i>	4	4
<i>a</i> , Å	7.2429(6)	7.084(11)
<i>b</i> , Å	16.1854(12)	16.36(2)
<i>c</i> , Å	16.0247(12)	15.91(2)
<i>β</i> , град	96.535(3)	90.60(3)
<i>V</i> , Å ³	1866.4(3)	1835(5)
ρ(выч.), гсм ⁻³	1.556	1.582
μ, см ⁻¹	0.961	1.099
<i>F</i> (000)	892	896
2θ _{max} , град	60	30
Число измеренных отражений	18002	13580
Число независимых отражений (R _{int})	4121 (0.1218)	4121 (0.1218)
Число отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	2119	5569
Число уточняемых параметров	262	262
<i>R</i> ₁ , w <i>R</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0740, 0.1285	0.0360, 0.0929
GOOF	1.064	0.983
Δρ _{min} /Δρ _{max}), e Å ⁻³	-0.439/0.340	-0.423/0.411

Таблица А17 – Кристаллографические данные для [Cu(Fur)₂(Py)₂(H₂O)] (**47**), [Cu(Fur)₂(phpy)₂] (**48**) и [Cu(Fur)₂(3-NH₂-Py)₂] (**49**)

	47	48	49
Брутто формула	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₇ Cu	C ₄₃ H ₃₅ N ₃ O ₇ Cu	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₇ Cu
<i>M</i>	461.91	769.28	473.92
<i>T</i> , К	120	150	120
Сингония	моноклинная	триклинная	тригональная
Пр. гр.	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 1	<i>P</i> -3
<i>a</i> , Å	5.6787(5)	5.5903(6)	27.624(3)
<i>b</i> , Å	21.853(2)	13.2220(16)	27.624(3)
<i>c</i> , Å	8.3890(7)	13.2991(15)	7.145(9)
α, град	90	110.748(4)	90
β, град	108.124(3)	100.790(4)	120(3)
γ, град.	90	92.851(4)	90
<i>V</i> , Å ³	989.38(15)	895.76(18)	4721.6(11)
<i>Z</i>	2	1	9
ρ(выч.), г/см ³	1.550	1.426	1.500
μ, мм ⁻¹	1.150	0.668	
<i>F</i> (000)	474	399	2187
Область сбора данных по θ, град	2.555–27.473	2.764–28.282	2.55–24.57
Интервалы индексов отражений	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7, -28 ≤ <i>k</i> ≤ 28, -10 ≤ <i>l</i> ≤ 10	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 6, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-35 ≤ <i>h</i> ≤ 35, -35 ≤ <i>k</i> ≤ 34, -9 ≤ <i>l</i> ≤ 9
Число измерено отражений	10866	9132	2295
Число независимых отражений (<i>R</i> _{int})	4516 (0.0605)	6961 (0.0725)	4487 (0.0966)
Число отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	3682	4052	
Переменных уточнения	279	488	142
GOOF	1.025	0.983	1.074
<i>R</i> -факторы по <i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)	<i>R</i> ₁ = 0.0523, <i>wR</i> ₂ = 0.0878	<i>R</i> ₁ = 0.0870, <i>wR</i> ₂ = 0.1476	<i>R</i> ₁ = 0.0431, <i>wR</i> ₂ = 0.1107
Остаточная плотность (min/max), e/Å ³	-0.622/0.466	-0.575/0.387	-0.513/0.467

Таблица А18 – Кристаллографические данные для [Cu(fur)₂(phen)] **50**, [Zn(fur)₂(phen)] **51**, [Co(fur)₂(phen)(H₂O)] **52**.

	50	51	52
Брутто формула	C ₂₂ H ₁₄ CuN ₂ O ₆	C ₂₂ H ₁₄ ZnN ₂ O ₆	C ₂₂ H ₂₀ CoN ₂ O ₉
<i>M</i>	465.91	467.72	515.33
<i>T</i> , К	120	296(2)	296(2)
Сингония	моноклинная	моноклинная	триклинная
Пр. гр.	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> , Å	9.7524(5)	7.2504(10)	9.3101(8)
<i>b</i> , Å	17.5838(8)	16.2142(3)	11.1019(9)
<i>c</i> , Å	10.9894(5)	16.6559(3)	12.4501(11)
<i>β</i> , град	99.7370(10)	99.800(10)	111.243(3)
<i>V</i> , Å ³	1857.36(15)	1929.49(6)	1115.35(17)
<i>Z</i>	4	4	2
ρ(выч.), г/см ³	1.666	1.610	1.534
μ, мм ⁻¹	1.222	2.166	0.826
<i>F</i> (000)	948	952	530
Область сбора данных по θ, град	2.208–25.242	3.832–68.207	2.45–30.13
Интервалы индексов отражений	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -11 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Число измерено отражений	16683	26724	4292
Число независимых отражений (<i>R</i> _{int})	4062 (0.0562)	3399 (0.0618)	4292 (0.0453)
Число отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	3158	1563	3393
Переменных уточнения	280	280	308
GOOF	1.027	1.059	1.099
<i>R</i> -факторы по <i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)	<i>R</i> ₁ = 0.0392, <i>wR</i> ₂ = 0.0892	<i>R</i> ₁ = 0.0316, <i>wR</i> ₂ = 0.0751	<i>R</i> ₁ = 0.0579, <i>wR</i> ₂ = 0.1892
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0.0562, <i>wR</i> ₂ = 0.0982	<i>R</i> ₁ = 0.0386, <i>wR</i> ₂ = 0.0785	<i>R</i> ₁ = 0.0616, <i>wR</i> ₂ = 1.099
Остаточная плотность (min/max), e/Å ³	-0.396/0.897	-0.429/0.259	-0.631/1.005

Таблица А19 – Кристаллографические данные для [Ni(fur)₂(phen)(H₂O)₂] **53**, [Ni(fur)₂(pz)₄] **(54)**

Parameters	53	54
Empirical formula	C ₁₂ H ₁₀ NCl ₂ NiO ₉	C ₂₆ H ₂₈ N ₁₀ NiO ₆
Formula weight	493.46	635.29
<i>T</i> , K	296	120
Crystal system	triclinic	triclinic
Space group	<i>Pc</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> (Å)	10.5222(19)	8.1378(10)
<i>b</i> (Å)	9.6976(16)	8.5023(10)
<i>c</i> (Å)	8.5694(15)	10.8608(14)
α (°)	90	77.616(3)
β (°)	113.823(4)	80.399(3)
γ (°)	90	87.676(2)
<i>V</i> (Å ³)	799.9(2)	723.68(15)
<i>Z</i>	8	1
<i>D</i> _{calc.} (g cm ³)	2.231	1.458
μ (Mo-K α) (cm ⁻¹)	4.233	7.29
θ range (°)	1.886–25.999	1.945–27.995
<i>F</i> (000)	520	330
<i>R</i> _{int}	0.0356	0.0313
Index ranges	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 9 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Collected reflections	6601	5559
Independent reflections	3959	3459
Observed reflections with <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	3193	197
Parameters	182	197
GOOF	0.887	1.048
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0475, 0.1284	0.0463, 0.1001
$\Delta\rho_{\max}, \rho_{\min}$ (e/Å ³)	1.318/-0.615	0.640/-0.564

Таблица А20 – Кристаллографические данные для [FeCl₃phen(H₂O)] (**55**) и (H₂phen)[AuCl₄]Cl (**56**)

Parameters	55	56
Empirical formula	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₃ FeN ₂ O	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ Cl ₅ Au
Formula weight	360.42	556.44
<i>T</i> , К	296(2)	150(2)
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	<i>Pc</i>	<i>C 2/c</i>
<i>a</i> (Å)	10.5222(19)	22.1986(13)
<i>b</i> (Å)	9.6976(16)	9.7043(5)
<i>c</i> (Å)	8.5694(15)	7.1404(5)
α (°)	90	90
β (°)	113.823(4)	94.404(2)
γ (°)	90	90
<i>V</i> (Å ³)	799.9(2)	1533.66(16)
<i>Z</i>	8	4
<i>D</i> _{calc.} (g cm ³)	2.231	2.410
μ (Mo-K α) (cm ⁻¹)	4.233	10.452
θ range (°)	1.886–25.999	1.945–27.995
<i>F</i> (000)	520	1040
<i>R</i> _{int}	0.0356	0.0374
Index ranges	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-28 ≤ <i>h</i> ≤ 24 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 9 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Collected reflections	6601	7107
Independent reflections	3959	3459
Observed reflections with <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	3193	2850
Parameters	182	93
GOOF	0.887	0.891
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0475, 0.1284	0.0213, 0.0695
$\Delta\rho_{\max}, \rho_{\min}$ (e/Å ³)	1.318/-0.615	0.945/-1.395

Таблица А21 – Кристаллографические данные для
 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{phen})] \cdot \text{fur}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**57**) и $[\text{Mg}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_2]$ (**58**)

Parameters	57	58
Empirical formula	$\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{MgN}_4\text{O}_{11}$	$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{MgN}_6\text{O}_6$
Formula weight	697.95	508.74
T , К	120	120
Crystal system	orthorhombic	triclinic
Space group	$Pna21$	$P-1$
a (Å)	13.9532(5)	7.9821(6)
b (Å)	22.5530(7)	11.0467(6)
c (Å)	10.2645(3)	13.1919(7)
α (°)	90	80.1010(10)
β (°)	90	82.6730(10)
γ (°)	90	73.2120(10)
V (Å ³)	3230.10(18)	1093.31(10)
Z	4	2
$D_{\text{calc.}}$ (g cm ³)	1.435	1.545
μ (Mo-K α) (cm ⁻¹)	0.125	0.140
θ range (°)	2.180–30.492	1.945–27.995
$F(000)$	1460	524
R_{int}	0.0462	0.0374
Index ranges	$-19 \leq h \leq 19$ $-32 \leq k \leq 32$ $-14 \leq l \leq 14$	$-11 \leq h \leq 10$ $-15 \leq k \leq 18$ $-18 \leq l \leq 18$
Collected reflections	57996	12603
Independent reflections	9844	6592
Observed reflections with $I > 2\sigma(I)$	8504	5100
Parameters	458	344
GOOF	1.032	1.048
R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0460, 0.1186	0.0431, 0.1053
$\Delta\rho_{\text{max}}, \rho_{\text{min}}$ (e/Å ³)	0.551/-0.375	0.433/-0.253

Таблица А22 – Кристаллографические данные для $[\text{Cu}_2(\text{fur})_4(\text{MeCN})_2]$ (**59**) и $[\text{Zn}_2(\text{fur})_4]_n$ (**60**)

Parameters	59	60
Empirical formula	$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{Cu}_2\text{N}_2\text{O}_{12}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{ZnO}_{12}$
Formula weight	653.5	575.04
T , К	296	120
Crystal system	triclinic	monoclinic
Space group	$P-1$	$P 21/n$
a (Å)	7.164(3)	13.5158(7)
b (Å)	9.317(4)	12.8924(6)
c (Å)	9.953(4)	13.8937(7)
α (°)	79.997(8)	90
β (°)	71.207(8)	91.1060(10)
γ (°)	79.219(9)	90
V (Å ³)	613.2(4)	2420.5(2)
Z	8	4
$D_{\text{calc.}}$ (g cm ³)	1.7695	1.578
μ (Mo-K α) (cm ⁻¹)	1.806	2.040
θ range (°)	2.180–26.99	2.082–25.996
$F(000)$	330.86	1152
R_{int}	0.0813	0.0275
Index ranges	$-8 \leq h \leq 9$ $-11 \leq k \leq 11$ $-11 \leq l \leq 12$	$-16 \leq h \leq 16$ $-15 \leq k \leq 15$ $-17 \leq l \leq 17$
Collected reflections	7423	15047
Independent reflections	2671	4747
Observed reflections with $I > 2\sigma(I)$	2042	3891
Parameters	182	307
GOOF	0.9537	1.033
R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0620, 0.1566	0.0396, 0.1012
$\Delta\rho_{\text{max}}, \rho_{\text{min}}$ (e/Å ³)	0.2263/-1.9774	0.896/-0.755

Таблица А23 – Кристаллографические данные для $[\text{Cu}_2(\text{fur})_4(\text{py})_2]$ (**61**), $[\text{Co}_2(\text{fur})_4(\text{py})_2]$ (**62**) и $[\text{Zn}_2(\text{fur})_4(\text{py})_2]$ (**63**).

	61	62	63
Брутто-формула	$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{Cu}_2\text{N}_2\text{O}_{12}$	$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{Co}_2\text{N}_2\text{O}_{12}$	$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{Zn}_2\text{N}_2\text{O}_{12}$
<i>M</i>	729.60	720.36	733.26
<i>T</i> , К	296	120	120
Сингония	Моноклиная	Моноклиная	Моноклиная
Пр.гр.	$P2_1/c$	$P 1 2_1/c_1$	$P2_1/c$
Размер кристалла, мм	$0.3 \times 0.15 \times 0.158$	$0.35 \times 0.25 \times 0.25$	$0.3 \times 0.1 \times 0.1$
цвет	зеленые	зеленые	бесцветные
<i>a</i> , Å	8.6154(7)	8.6713(5)	8.7218(13)
<i>b</i> , Å	19.3254(14)	19.3907(11)	19.369(3)
<i>c</i> , Å	9.1674(7)	9.1114(5)	9.1026(14)
β , град	111.323(2)	111.3380(10)	111.838(3)
<i>V</i> , Å ³	1421.85(19)	1426.99(14)	1427.4(4)
<i>Z</i>	4	18	2
ρ (выч.), г/см ³	1.7040	1.6764	1.706
μ , мм ⁻¹	1.568	1.235	1.753
<i>F</i> (000)	742	733	744
Область сбора данных по θ , град.	2.11–27.99	2.10–30.47	2.103–25.242
Интервалы индексов отражений	$-12 \leq h \leq 11,$ $0 \leq k \leq 25,$ $0 \leq l \leq 12$	$-12 \leq h \leq 11,$ $0 \leq k \leq 27,$ $0 \leq l \leq 12$	$-11 \leq h \leq 11,$ $-25 \leq k \leq 25,$ $-12 \leq l \leq 12$
Число измерено отражений	4305	19506	16208
Число независимых отражений (<i>R</i> _{int})	3438	4338 (0.035)	3441
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	2685	3639	3014
Переменных уточнения	208	208	208
GOOF	1.014	1.024	1.080
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0367,$ $wR_2 = 0.0764$	$R_1 = 0.0310,$ $wR_2 = 0.0698$	$R_1 = 0.0373,$ $wR_2 = 0.0860$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0545,$ $wR_2 = 0.0858$	$R_1 = 0.0405,$ $wR_2 = 0.0738$	$R_1 = 0.0446,$ $wR_2 = 0.0891$
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	-0.5065/0.5596	-0.4121/0.4922	-0.891/0.678

Таблица А24 – Кристаллографические данные для $[\text{Zn}_2(\text{fur})_4(\text{phpy})_2]$ (**64**), $[\text{Co}_2(\text{fur})_4(\text{phpy})_2]$ (**65**) и $[\text{Zn}_2(\text{fur})_4(3\text{-NH}_2\text{py})_2]$ (**66**)

	64	65	66
Брутто-формула	$\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{Zn}_2\text{N}_2\text{O}_{12}$	$\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{Co}_2\text{N}_2\text{O}_{12}$	$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{Zn}_2\text{N}_4\text{O}_{12}$
<i>M</i>	967.56	954.66	736.27
<i>T</i> , К	120	296	150(2)
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная
Пр.гр.	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P-1$
Размер кристалла, мм	$0.2 \times 0.2 \times 0.1$	фиолетовые	$0.14 \times 0.12 \times 0.10$
цвет	бесцветные		бесцветные
<i>a</i> , Å	8.0447(2)	8.0479(4)	8.3911(4)
<i>b</i> , Å	29.3563(8)	29.3119(14)	9.9264(4)
<i>c</i> , Å	9.5325(2)	9.5324(4)	10.7162(5)
β , град	111.6060(10)	111.6810(10)	74.028(10)
<i>V</i> , Å ³	2093.04(9)	2089.60(17)	755.62(6)
<i>Z</i>	2	2	1
ρ (выч.), г/см ³	1.687	1.5172	1.661
μ , мм ⁻¹	2.846	0.865	0.865
<i>F</i> (000)	1080	981.9057	388
Область сбора данных по θ , град.	3.01–67.87	2.40–28.00	2.47–30.63
Интервалы индексов отражений	$-9 \leq h \leq 9$, $-31 \leq k \leq 34$, $-10 \leq l \leq 11$	$-11 \leq h \leq 11$, $-41 \leq k \leq 41$, $-13 \leq l \leq 13$	$-11 \leq h \leq 11$, $-13 \leq k \leq 13$, $-14 \leq l \leq 14$
Число измерено отражений	28170	47494	9479
Число независимых отражений (<i>R</i> _{int})	3750 (0.0435)	5055 (0.0894)	4012 (0.0223)
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	3556	3863	3533
Переменных уточнения	290	290	257
GOOF	1.079	1.039	1.035
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0330$, $wR_2 = 0.0833$	$R_1 = 0.0417$, $wR_2 = 0.0977$	$R_1 = 0.0288$, $wR_2 = 0.0697$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0346$, $wR_2 = 0.0845$	$R_1 = 0.0635$, $wR_2 = 0.1091$	$R_1 = 0.0349$, $wR_2 = 0.0728$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	-0.416/0.479	-0.6589/0.5616	-0.305/0.536

Таблица А25 – Кристаллографические данные для
 $[\text{Co}_6(\text{piv})_8(\text{Hpiv})_4(\text{fur})_2(\text{OH})_2]$ **67**, $[\text{Co}_3\text{O}(\text{fur})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ **68**,
 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{fur})_6(\text{THF})_3] \cdot 3\text{THF}$ **69**.

	67	68	69
Empirical formula	$\text{C}_{74}\text{H}_{126}\text{Co}_6\text{N}_2\text{O}_{32}$	$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{Co}_3\text{O}_{22}$	$\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{Fe}_3\text{O}_{22}$
Formula mass	1909.34	913.28	1066.30
<i>T</i> , K	150(2)	120(2)	120(2)
Crystal size, mm	0.33×0.15×0.12	0.3×0.3×0.2	0.25×0.12×0.05
Crystal system	triclinic	monoclinic	monoclinic
Sp. gr.	<i>P</i> −1	<i>C</i> 2/ <i>m</i>	<i>C</i> 2/ <i>m</i>
<i>a</i> , Å	13.3282(10)	24.352(3)	22.3772(15)
<i>b</i> , Å	13.5938(10)	13.8406(18)	17.6913(12)
<i>c</i> , Å	14.3949(11)	14.7124(19)	16.6737(11)
<i>α</i> , deg	83.5600(10)	90	90
<i>β</i> , deg	67.8090(10)	120.991(2)	107.1290(10)
<i>γ</i> , deg	76.2870(10)	90	90
<i>V</i> , Å ³	2345.3(3)	4251.0(10)	6308.0(7)
<i>Z</i>	1	4	4
<i>D_c</i> g/cm ³	1.352	1.427	1.427
<i>μ</i> , mm ^{−1}	1.112	1.233	1.123
<i>T_{min}</i> / <i>T_{max}</i>	0.711/0.878	0.6190 /0.7461	0.6592/0.7461
F(000)	1002	1844	2192
Scan range, <i>θ</i> ^o	2.517–25.242	1.780–25.242	1.278–30.559
Reflections	25614	41669	9943
Parameters	659	268	333
<i>R_{int}</i>	0.0275	0.1524	0.0534
<i>GOF</i>	1.014	1.076	1.049
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0455	0.0538	0.0563
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.1332	0.1515	0.1882

Таблица А26 – Кристаллографические данные для $[\text{Co}_3(\text{fur})_6(\text{phen})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**70**), $[\text{Mn}_3(\text{fur})_6(\text{phen})_2]$ (**71**), $[\text{Mn}_3(\text{fur})_6(2,2'\text{-bpy})_2]$ (**72**).

	70	71	72
Empirical formula	$\text{C}_{58}\text{H}_{40}\text{Co}_3\text{N}_6\text{O}_{18}$	$\text{C}_{54}\text{H}_{34}\text{Mn}_3\text{N}_4\text{O}_{18}$	$\text{C}_{52}\text{H}_{37}\text{Mn}_3\text{N}_5\text{O}_{18}$
Formula mass	1285.75	1191.67	1184.68
<i>T</i> , K	296	293(2)	296(2)
Crystal size, mm	0.08×0.1×0.13	0.1×0.05×0.04	0.22×0.10×0.10
Crystal system	triclinic	monoclinic	triclinic
Sp. gr.	<i>P</i> −1	<i>P</i> 21/ <i>c</i>	<i>P</i> −1
<i>a</i> , Å	10.5710(16)	11.018(5)	11.6962(9)
<i>b</i> , Å	11.5671(18)	11.072(8)	12.1306(9)
<i>c</i> , Å	12.361(2)	20.839(10)	12.3012(9)
α , deg	91.569(3)	90	67.450(2)
β , deg	102.469(3)	102.612(19)	73.276(2)
γ , deg	111.956(3)	90	62.036(2)
<i>V</i> , Å ³	1359.0(4)	2481(2)	1411.16(19)
<i>Z</i>	1	2	1
<i>D_c</i> g/cm ³	1.571	1.595	1.394
μ , mm ^{−1}	0.988	0.836	0.734
<i>T_{min}</i> / <i>T_{max}</i>	0.888/0.924	0.921/0.967	0.855/0.930
F(000)	655	1210	603
Scan range, θ°	1.912–28.000	2.294–30.771	2.216–30.525
Reflections	15851	30773	15674
Parameters	386	377	362
<i>R_{int}</i>	0.0681	0.0717	0.0578
<i>GOOF</i>	0.985	1.044	0.950
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0436	0.0627	0.1228
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0933	0.1122	0.3302