

На правах рукописи



**Конник Олег Владимирович**

**Спейсерированные координационные соединения на основе  
ацилгидразонов салицилового альдегида и его аналогов**

**02.00.01 – Неорганическая химия**

**Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук**

**Москва – 2017**

Работа выполнена на кафедре общей и физической химии Таврической академии (структурное подразделение) Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского» Министерства образования и науки Российской Федерации, Республика Крым, г. Симферополь.

**Официальные  
оппоненты:**

**Кукушкин Вадим Юрьевич**, член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической органической химии, Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета.

**Вацадзе Сергей Зурабович**, доктор химических наук, профессор кафедры органической химии, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова".

**Лысенко Константин Александрович**, доктор химических наук, главный научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

**Ведущая  
организация:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук.

Защита диссертации состоится 31 мая 2017 г. в 11-00 часов на заседании диссертационного совета Д 002.021.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук по адресу: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН и на сайте [www.igic.ras.ru](http://www.igic.ras.ru).

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат химических наук



А.Ю. Быков

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Повышенный интерес к полиядерным координационным соединениям обусловлен, в первую очередь, интенсивными поисками новых оптических и магнитных материалов, биологически активных веществ и препаратов, а также эффективных адсорбентов, химических сенсоров, катализаторов технологических и биохимических процессов. Интересны полиядерные соединения и с точки зрения построения микроскопических и феноменологических моделей обменных взаимодействий между конечным числом парамагнитных центров. При решении подобных задач явное преимущество отдается полиядерным комплексам с близко расположенными катионами металла. Комплексы, содержащие координационные полиэдры, связанные протяженной группой атомов (спейсером), изучены в меньшей степени. В то же время, спейсерированные биядерные и полиядерные комплексы представляют собой удобные объекты для исследования эффектов кооперативного магнетизма, поскольку варьирование длины спейсера позволяет изменять расстояние между парамагнитными центрами в довольно широких пределах. Использование в качестве спейсера гибкого полиметиленового мостика позволяет также исследовать влияние на обменные взаимодействия динамических эффектов.

Одним из хорошо изученных типов комплексов, координационные полиэдры которых связаны протяженным мостиком, являются спейсерированные биядерные комплексы меди(II), которые имеют устойчивую молекулярную структуру в широком диапазоне температур и достаточно хорошо растворимы в малополярных растворителях или в их смесях с пиридином или другими основаниями Льюиса. Это создает благоприятные условия для исследования спектров ЭПР не только твердых образцов, но и жидких или замороженных растворов. Уже в ранних работах в этой области было установлено, что, несмотря на большие расстояния между катионами меди(II), в спектрах ЭПР жидких растворов спейсерированных димеров регистрируются слабые спин-спиновые обменные взаимодействия между парамагнитными центрами. Наиболее яркими проявлениями спинового обмена в этом случае является наблюдение в спектрах ЭПР семи линий сверхтонкой структуры (СТС) за счет взаимодействия неспаренных электронов с двумя эквивалентными ядрами меди, оба природных изотопа которой имеют ядерный спин  $3/2$ . Несмотря на неординарность данного явления, механизм проведения обменных взаимодействий через углеводородный спейсер до настоящего времени малоизучен. Частично это связано с акцентированием внимания исследователей на спейсерированных димерах с гибким полиметиленовым спейсером. Недостаточно полно исследованы спейсерированные биядерные комплексы меди с жестким ароматическим спейсером и спейсерированные координационные соединения более высокой ядерности. Практически не изучены также эффекты спейсерирования в координационной химии лантанидов, хотя они могут быть использованы как способ управления люминесцентными и магнитными свойствами комплексов данного типа.

**Цель и задачи исследования.** Целью диссертационной работы является исследование влияния эффектов спейсерирования координационных полиэдров на свойства биядерных комплексов меди(II) и лантанидов с ацилдигидразами дикарбоновых кислот и салицилового альдегида или его аналогов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить такие задачи:

1. Разработать общие синтетические подходы к ацилдигидразам алифатических, а также ароматических дикарбоновых кислот и карбонильных соединений разных типов.
2. Синтезировать спейсерированные координационные соединения меди(II) и лантанидов на основе ацилдигидразонов карбоновых кислот и салицилового альдегида, а также его аналогов.
3. Определить состав и изучить особенности молекулярного и кристаллического строения синтезированных координационных соединений.
4. Исследовать спектры ЭПР, магнитные и спектральные свойства синтезированных комплексов.
5. Проанализировать влияние спейсерирования моноядерных субъединиц на свойства исследуемых комплексных соединений.

**Научная новизна полученных результатов.**

Синтезирована и исследована серия спейсерированных биядерных комплексов меди(II) и лантанидов(III) на основе ацилдигидразонов дикарбоновых кислот:

- биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразами N-защищенных аминокрбоновых кислот;
- биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразами иминодиуксусной кислоты;
- биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразами ароматических дикарбоновых кислот;
- трехъядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразами 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты;
- линейные гомо- и гетеротриядерные комплексы меди(II) на основе ацилдигидразонов дикарбоновых кислот и бисацилдигидразинов салициловой кислоты и предельных дикарбоновых кислот;
- биядерные комплексы лантанидов(III) с ацилдигидразами насыщенных дикарбоновых кислот и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она, а также их моноядерные аналоги.

Описаны 116 новых координационных соединений, состав и строение которых исследованы методами химического и термогравиметрического анализа, а также ИК-спектроскопии. Молекулярная и кристаллическая структура 29 комплексов установлена методом рентгеноструктурного анализа.

Впервые для спейсерированных биядерных комплексов с ацилдигидразами алифатических дикарбоновых кислот обнаружено образование в кристаллическом состоянии межмолекулярных феноксимостиков между

катионами меди(II), которые приводят к организации полимерных или димерных ассоциатов.

Установлено, что в спектрах электронного парамагнитного резонанса жидких растворов ряда исследуемых биядерных комплексов меди(II) наблюдается сверхтонкая структура из семи линий, которая свидетельствует о наличии слабых спин-спиновых обменных взаимодействий между парамагнитными центрами, разделенными расстоянием 7–11 Å.

Проведено исследование спектров ЭПР растворов спейсерированных комплексов меди при высоких температурах. Установлено влияние температуры на общий вид спектра и качество его разрешения. Впервые установлено, что повышение температуры раствора может приводить к переходу спектра ЭПР спейсерированного биядерного комплекса меди(II), содержащего СТС из четырех линий, к спектру, содержащему семь линий СТС.

Проанализированы возможные механизмы передачи спиновых взаимодействий через углеводородный спейсер. Обосновано предположение о наибольшей вероятности механизма переноса спиновой плотности через протяженные молекулярные орбитали, включающие орбитали атомов спейсера.

Впервые проведено прямое наблюдение обменных взаимодействий в спейсерированных комплексах меди(II) с ацилгидразами дикарбоновых и трикарбоновых кислот методами статической магнитной восприимчивости. Установлено, что внутри- и межмолекулярный обмен сопоставимы по величине обменного параметра ( $-J \sim 0,3-6,6 \text{ см}^{-1}$  и  $zJ' \sim 0,02-0,5 \text{ см}^{-1}$ ).

При исследовании кристаллической структуры 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-онатов  $\text{Ln}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ce}^{\text{III}}$ ,  $\text{Pr}^{\text{III}}$  и  $\text{Nd}^{\text{III}}$  впервые для комплексов лантанидов с 4-ацилпиразол-5-онами зарегистрировано образование димерных комплексов, содержащих альдегидные оксомостики.

На примере комплексов неодима и самария с ацилдигидразами 1-фенил-3-метил-4-формил-5-гидроксипиразола показано, что изменение длины алифатического спейсера позволяет управлять интенсивностью ионной люминесценции лантанида.

Обнаружена аномально высокая интенсивность люминесценции комплексов самария(III) с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном и ацилдигидразами, синтезированными на его основе, по сравнению с аналогичными комплексами европия(III). Показано, что причина наблюдаемой аномалии кроется в отклонении величины зазора между триплетным уровнем органического лиганда и резонансным уровнем катиона европия от оптимального диапазона значений ( $2500-3500 \text{ см}^{-1}$ ).

#### **Практическое значение полученных результатов.**

Полученные данные расширяют объем знаний в области координационной химии меди(II) и лантанидов с органическими лигандами и могут быть использованы при написании монографий, учебников, учебных пособий и курсов лекций. Материалы диссертации внедрены в учебный процесс при подготовке специальных курсов «Структурная координационная химия» и «Супрамолекулярная химия» направления подготовки 04.04.01 Химия

(магистерская программа «Физико-неорганическая химия») Таврической академии (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «КФУ им. В.И. Вернадского».

Разработанные синтетические подходы к спейсерированным комплексам могут быть использованы при целенаправленном синтезе координационных соединений с заданными свойствами. Спейсерированные комплексы меди(II) и лантанидов могут быть использованы при конструировании новых магнитных материалов (молекулярные парамагнетики со слабым ферро- или антиферромагнетизмом) и молекулярных магнитов.

Координационные соединения самария(III) и тербия(III) с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном можно рекомендовать к использованию при конструировании новых фото- и электролюминесцентных устройств, которые излучают свет оранжевого и зеленого цвета ( $\lambda_{\text{макс}} = 645$  и  $545$  нм соответственно).

Установлено, что комплексы диспрозия с ацилдигидразонами 3-метил-4-формил-1-фенилпиразол-5-она подавляют развитие плесени. При этом фунгицидная активность препаратов регулируется длиной и природой алифатического спейсера.

Приоритет и новизна полученных результатов подтверждены 5 патентами Украины и 3 патентами Российской Федерации.

**Методы исследования:** химический и термогравиметрический анализ, электронная и колебательная спектроскопия поглощения, люминесцентная спектроскопия, рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ, спектроскопия электронного парамагнитного резонанса, метод статической и динамической магнитной восприимчивости.

**На защиту выносятся следующие положения:**

- общие синтетические подходы к спейсерированным координационным соединениям меди(II) и лантанидов на основе ацилдигидразонов ди- и трикарбоновых кислот, а также к линейным трехъядерным координационным соединениям меди(II);
- результаты исследования молекулярной и кристаллической структуры полученных соединений;
- результаты исследования координационных соединений меди(II), гадолиния и диспрозия методами спектроскопии ЭПР и магнетохимии;
- результаты изучения люминесцентных свойств координационных соединений лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном и ацилдигидразонами дикарбоновых кислот на его основе;
- спейсерный метод управления физико-химическими и биологическими свойствами координационных соединений.

**Личный вклад соискателя.** Формулирование научного направления, обоснование идей, постановка задач, выбор объектов исследования, интерпретация и обобщение результатов проведено соискателем совместно с заведующим кафедрой общей и физической химии Таврической академии (структурное подразделение) ФГАОУ «Крымский федеральный университет

имени В.И. Вернадского» профессором, д.х.н. В.Ф. Шульгиным. Экспериментальные данные получены совместно с аспирантами А.И. Обухом, Ю.В. Труш, Е.А. Замниус, З.З. Бекировой (Таврический национальный университет имени В.И. Вернадского) и С.В. Абхаировой (Крымский инженерно-педагогичный университет). Эксперименты по рентгеноструктурному анализу проведены совместно с д.х.н. М.А. Кискиным, к.х.н. Г.Г. Александровым и академиком РАН И.Л. Еременко (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН), а также к.х.н. Э.Б. Русановым (Институт органической химии НАН Украины). Магнетохимические исследования выполнены совместно с д.х.н. В.В. Мининым и к.х.н. Н.Н. Ефимовым (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН), а также академиком РАН В.И. Овчаренко и к.х.н. С.С. Богомяковым (Институт «Международный томографический центр» СО РАН, Новосибирск). Спектры ЭПР изучены совместно с д.х.н., профессором В.В. Мининым (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН) и к.х.н., доцентом В.Я. Зуб (Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко). Исследование комплексов диспрозия с ацилдигидразонами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она выполнено совместно с д.х.н., профессором Ж.В. Доброхотовой (ИОНХ РАН). Исследования спектральных свойств комплексов лантанидов выполнены совместно с д.х.н., профессором С.Б. Мешковой, З.М. Топиловой, А.В. Кирияк, П.Г. Догой и С.С. Смолой (Физико-химический институт имени А.В. Богатского НАН Украины, г. Одесса), а также Miki Hasegawa (Department of Chemistry and Biological Science, College of Science and Technology, Aoyama Gakuin University, Kanagawa, Japan). Исследование фунгицидной активности проведено в испытательном центре Федерального бюджетного учреждения «Государственный региональный центр стандартизации, метрологии и испытаний в г. Севастополе». Автор выражает сердечную благодарность всем коллегам и соавторам совместных публикаций за помощь и сотрудничество.

**Апробация результатов диссертации.** Основные результаты диссертационной работы были представлены на XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Санкт-Петербург, 2009); International Conference "Functional Materials" (Ukraine, Crimea, Partenit, 2009); International Conference "Functional Materials" (Ukraine, Crimea, Partenit 2013); First International Conference on Luminescence of Lanthanides (Odessa, Ukraine, 2010); XVIII Украинской конференции по неорганической химии (Харьков, 2011); International Conference "Applied Physico-inorganic chemistry" (Sevastopol, 2011); International Conference "Applied Physico-inorganic chemistry" (Sevastopol, 2013); XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Казань, 2014), XII и XIII Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, 2015 и 2016).

**Публикации.** По теме диссертации опубликована монография, 35 статей, в том числе 22 статьи в журналах, активных в наукометрической базе Scopus, тезисы 16 докладов на отечественных и международных конференциях,

получено 4 патента Украины на полезную модель, 1 патент Украины на изобретение и 3 патента Российской Федерации на изобретение.

**Структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка цитированной литературы (412 наименований) и двух приложений на 19 стр. Работа содержит 148 рисунков и 25 таблиц. Общий объем работы составляет 301 страницу, из них 43 страницы занимает список литературы.

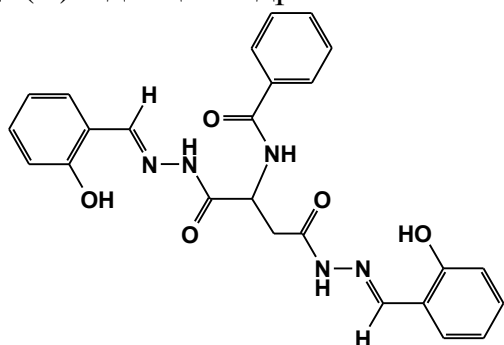
### Основное содержание работы

**Во введении** обоснована актуальность работы, сформулирована цель и задачи исследования, показана научная новизна и области практического применения полученных результатов.

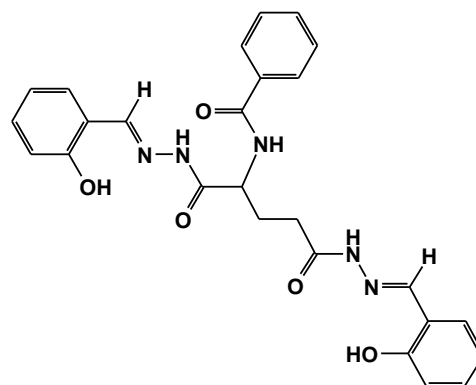
**В первой главе** проведен анализ литературных данных о координационных соединениях простых и функционализированных фенолов. Особое внимание уделено описанию особенностей строения и свойств комплексов на основе ацилгидразонов салицилового альдегида и его аналогов.

**Во второй главе** описаны методики синтеза лигандов и координационных соединений на их основе, а также физико-химические методы исследования синтезированных соединений.

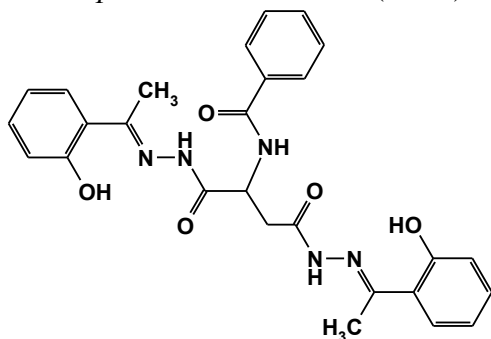
**Третья глава** посвящена описанию особенностей синтеза, строения, спектров ЭПР и магнитных свойств биядерных координационных соединений меди(II) с диацилгидразами аминокислот:



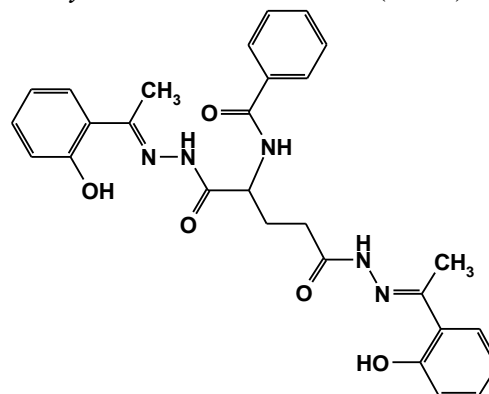
*Бис(салицилиденгидразон) N-бензоил-L-аспарагиновой кислоты (H<sub>4</sub>L1)*



*Бис(салицилиденгидразон) N-бензоил-L-глутаминовой кислоты (H<sub>4</sub>L2)*

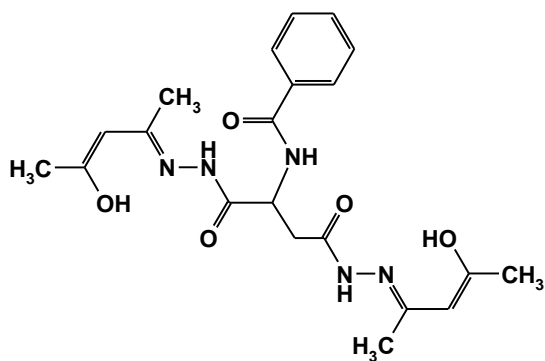


*Ацилгидразон N-бензоил-L-аспарагиновой кислоты и 2-гидроксиацетофенона (H<sub>4</sub>L3)*

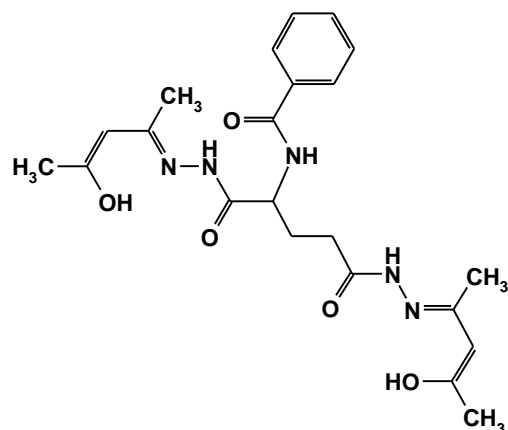


*Ацилгидразон N-бензоил-L-глутаминовой кислоты и 2-гидроксиацетофенона (H<sub>4</sub>L4)*

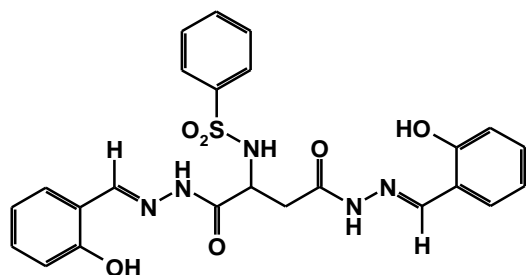




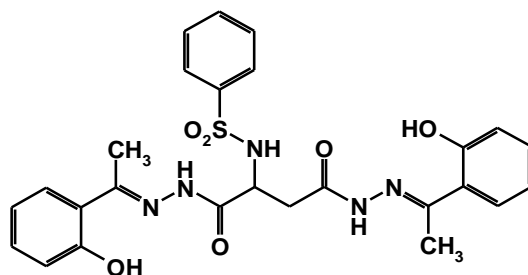
*Ацилдигидразон N-бензоил-L-аспарагиновой кислоты и ацетилацетона (H<sub>4</sub>L5)*



*Ацилдигидразон N-бензоил-L-глутаминовой кислоты и ацетилацетона (H<sub>4</sub>L6)*



*Бис(салицилиденгидразон) N-бензолсульфонил-L-аспарагиновой кислоты (H<sub>4</sub>L7)*



*Ацилдигидразон 2-гидроксиацетофенона и N-бензолсульфонил-L-аспарагиновой кислоты (H<sub>4</sub>L8)*

Исследуемые соединения были синтезированы взаимодействием соответствующих ацилдигидразонов с ацетатом меди(II) в спиртовом растворе с последующей обработкой продукта избытком пиридина.

$\text{Cu}_2\text{L}1 \cdot 2\text{Py} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**),  $\text{Cu}_2\text{L}2 \cdot 2\text{Py} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (**2**),  $\text{Cu}_2\text{L}3 \cdot 4\text{Py}$  (**3**),  $\text{Cu}_2\text{L}4 \cdot 4\text{Py}$  (**4**),  $\text{Cu}_2\text{L}5 \cdot 2\text{Py} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**5**),  $\text{Cu}_2\text{L}6 \cdot 2\text{Py} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**6**),  $\text{Cu}_2\text{L}7 \cdot 2\text{Py}$  (**7**),  $\text{Cu}_2\text{L}8 \cdot 2\text{Py}$  (**8**).

Состав и строение комплексов установлены по данным элементного и термического анализа. В ИК-спектрах наблюдаются две интенсивные полосы с максимумами поглощения в области 1614 – 1600 и 1511 – 1536  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленные колебаниями группировок  $>\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}<$  и  $-\text{O}-\text{C}=\text{N}-$  соответственно. Неизменность полосы «амид-I» в области 1660 – 1644  $\text{cm}^{-1}$  указывает на сохранение бензоильной защиты. Для объективного установления строения исследуемых соединений был выполнен рентгеноструктурный анализ комплексов состава  $[\text{Cu}_2\text{L}^1 \cdot 2\text{Py}] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (соединение **1a**) и  $[\text{Cu}_2\text{L}^7 \cdot 2\text{Py}] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  (соединение **7a**). Общий вид молекулы комплекса **1a** представлен на рисунке 1. Комплекс имеет биядерное строение и содержит два атома меди, расположенные на расстоянии 8,94 Å друг от друга. Координационные полиэдры катионов меди(II) образованы с участием двух атомов кислорода и атома азота дважды депротонированного ацилдигидразонного фрагмента. Четвертое место в координационной сфере занято атомом азота молекулы пиридина.

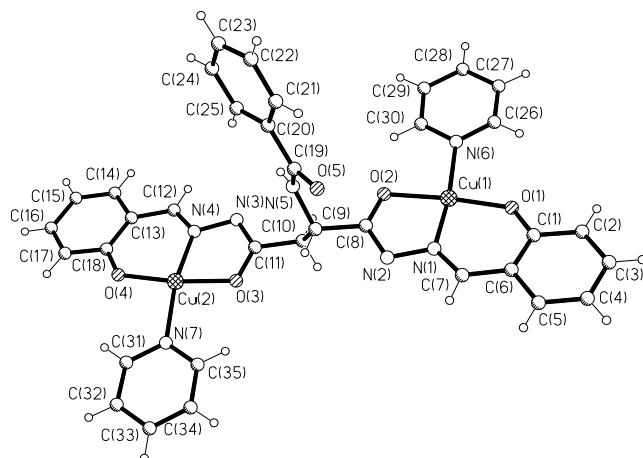


Рисунок 1. Молекулярное строение комплекса **1a**.

Интересной особенностью кристаллической структуры соединения **1a** является связывание биядерных комплексов в полимерные цепи за счет дополнительного взаимодействия катионов меди с феноксидными атомами кислорода соседних молекул, которые дополняют координационный полиэдр до тетрагональной пирамиды.

Биядерный комплекс **7a** также содержит два структурно эквивалентные атомы меди, расположенные на расстоянии 8,67 Å друг от друга (рисунок 2).

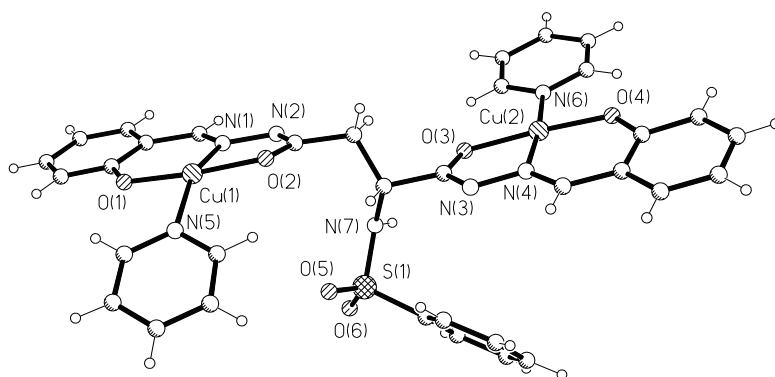
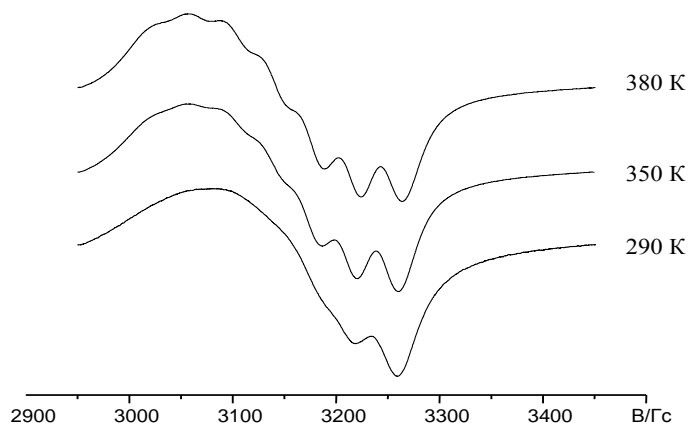


Рисунок 2. Молекулярное строение комплекса **7a**.

Особенностью кристаллической структуры комплекса **7a** является связывание молекул в centrosymmetric димеры по типу "голова к голове" за счет дополнительного взаимодействия атома Cu(1) с атомом O(2) соседнего комплекса, который достраивает координационный полиэдр меди до тетрагональной пирамиды.

В спектрах ЭПР жидких растворов соединений **1**, **2** и **7**, **8** при комнатной температуре наблюдается изотропный сигнал с плохо разрешенной сверхтонкой структурой из семи линий (рисунок 3). Величина g-фактора имеет значения, обычные для комплексов меди(II) в азотно-кислородном окружении ( $g = 2,11-2,12$ ). В то же время, константа сверхтонкой структуры вдвое меньше

по сравнению с величиной данного параметра для моноядерных комплексов меди(II) с ацилгидразонами алифатических карбоновых кислот. Повышение температуры раствора до 350 – 380 К увеличивает разрешение, и в спектре четко проявляется СТС из семи линий.



*Рисунок 3. Температурные вариации спектра ЭПР раствора комплекса 1.*

Теоретическое моделирование спектров ЭПР проведено с использованием эффективного гамильтониана триплетного состояния (1).

$$\mathbf{H} = g\beta\mathbf{H}(\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2) + \frac{A}{2}(\mathbf{S}_1\mathbf{I}_1 + \mathbf{S}_2\mathbf{I}_2) \quad (1)$$

В качестве функции формы линии использовали сумму функций Лоренца и Гаусса. В соответствии с теорией релаксации одноцентровые вклады в ширину линии задавали выражением:

$$\Delta H_p = \alpha + \beta m_I + \gamma m_I^2 \quad (2)$$

При моделировании учитывали также вклад, обусловленный внутримолекулярными движениями в биядерном комплексе.

$$\Delta H_p(1,2) = \delta(m_{I1} - m_{I2})^2 \quad (3)$$

Спектры ЭПР комплексов на основе гидразонов 2-гидроксиацетофенона (соединения **3** и **4**) содержат набор сигналов с линиями разной интенсивности, соотношение которых зависит от температуры. Подобные спектры наблюдаются для комплексов на основе ацилдигидразонов ацетилацетона (соединения **5** и **6**). При этом повышение температуры приводит к постепенной перестройке четырехлинейного спектра в семилинейный (рисунок 4).

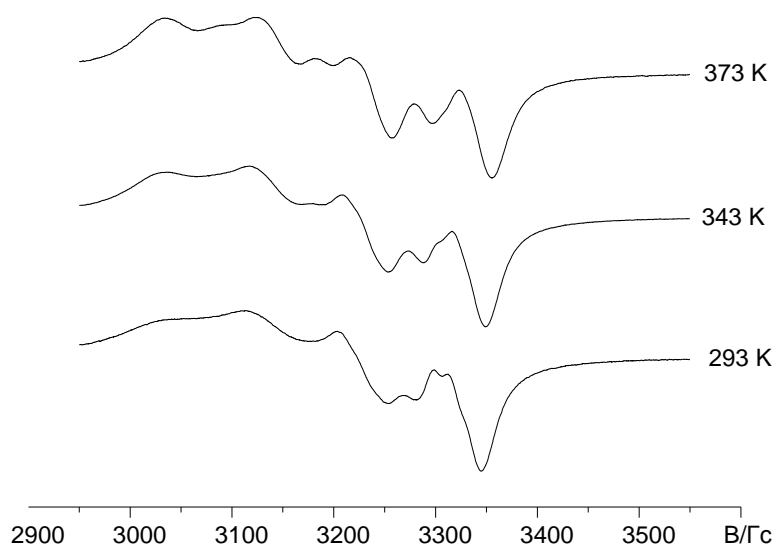


Рисунок 4. Температурные вариации спектра ЭПР раствора комплекса **6**.

По-видимому, введение в алифатический спейсер биядерного комплекса массивного заместителя замедляет колебания полиметиленовой цепи, что подавляет обменные взаимодействия. Однако у комплексов на основе салицилиденгидразонов этот эффект еще не наблюдается и начинает реализовываться у комплексов на основе ацилгидразонов 2-гидроксиацетофенона. Чувствительность спектров ЭПР к температуре свидетельствует о сильном влиянии на механизмы проведения обменных взаимодействий динамических эффектов в углеводородном спейсере.

Изучена реакция ацетата меди(II) с  $\gamma$ -салицилиденгидразоном 2-салицилидениминоглутаровой кислоты ( $H_4L5$ ). Исходя из структурной формулы пролиганда, можно было ожидать образования спейсерированного димера, сохраняющего вакантные донорные центры и способного к дополнительным внутри- и межмолекулярным взаимодействиям. Действительно, в результате проведенного исследования было установлено, что продуктом реакции является комплекс  $Cu_2L \cdot 2Py \cdot 16H_2O$  (**9**), состав которого подтвержден результатами элементного и термогравиметрического анализа. Поскольку косвенные данные не позволяют однозначно установить строение исследуемого комплекса, был выполнен рентгеноструктурный анализ монокристалла соединения **9a** состава  $Cu_2L9 \cdot 2Py \cdot 8H_2O$ , полученного перекристаллизацией комплекса из тройной смеси растворителей: вода - этанол - пиридин. Установлено, что комплекс построен по типу "димер димеров", в котором биядерные спейсерированные соединения соединены феноксимостиками. Кроме этого, катионы меди  $Cu(1)$  и  $Cu(4)$  дополнительно координируют атомы азота второго координационного полиэдра спейсерированного димера, образуя скорпионатные структуры (рисунок 5). В кристаллической структуре комплекса **9a** наблюдается межмолекулярное  $\pi/\pi$ -взаимодействие между координационными полиэдрами (стекинг).

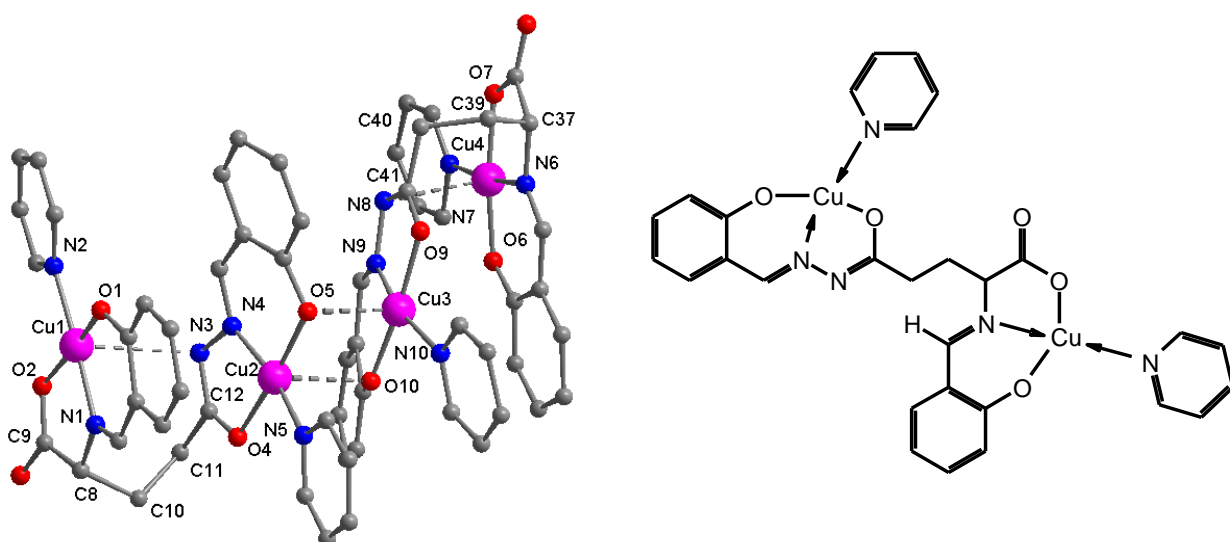


Рисунок 5. Молекулярное строение комплекса 9a (атомы водорода опущены).

Биядерные субъединицы структурно эквивалентны, расстояния между атомами меди внутри молекул составляет 4,703 и 4,678 Å для Cu(1)...Cu(2) и Cu(3)...Cu(4) соответственно. Расстояние между атомами Cu(2) и Cu(3), связанными феноксимостиками, составляет 3,181 Å.

В спектре ЭПР жидкого раствора комплекса **9** наблюдаются два слабо разделенных сигнала из четырех линий СТС, характерные для моноядерных комплексов меди(II), с близкими значениями спинового гамильтониана. Спектр был смоделирован как суперпозиция сигналов от двух неэквивалентных ядер меди(II) со следующими параметрами:  $g_1 = 2,111$ ;  $a_1 = 56,8 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  и  $g_2 = 2,183$ ;  $a_2 = 71,0 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ . Структурная неэквивалентность катионов меди проявляется также в спектре ЭПР замороженного при 77 К раствора. При этом в области параллельной ориентации наблюдается два набора сигналов из четырех линий СТС ( $g_{\parallel} = 2,32$ ;  $A_{\parallel} \approx 210 \text{ Гс}$  и  $g_{\parallel} = 2,25$ ;  $A_{\parallel} \approx 222 \text{ Гс}$ ;  $g_{\perp} = 1,99$ ).

Таким образом, результаты исследования комплекса **9** свидетельствуют о малой вероятности возникновения каналов слабых обменных взаимодействий между катионами меди(II) в спейсерированных биядерных комплексах меди за счет образования внутри- и межмолекулярных ассоциатов. Очевидно, что при растворении данные контакты разрушаются, и в растворе, особенно при малых концентрациях и высоких температурах, находятся дискретные биядерные комплексы с разделенными парамагнитными центрами.

Взаимодействием салицилидендигидразона иминодиуксусной кислоты с ацетатом меди(II) получен комплекс состава  $\text{Cu}_2\text{L10} \cdot \text{Py} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**10**). Биядерное строение комплекса подтверждается спектрами ЭПР, в которых при комнатной температуре наблюдается слабо разрешенная СТС от двух эквивалентных ядер меди. Повышение температуры раствора до 353 К улучшает качество спектра, в котором четко проявляется СТС из семи линий с соотношением интенсивностей 1:2:3:4:3:2:1, свидетельствующая о наличии двух спин-

связанных ядер меди (рисунок 6). Теоретическое моделирование спектра (прерывистая линия) подтверждает димерную модель.

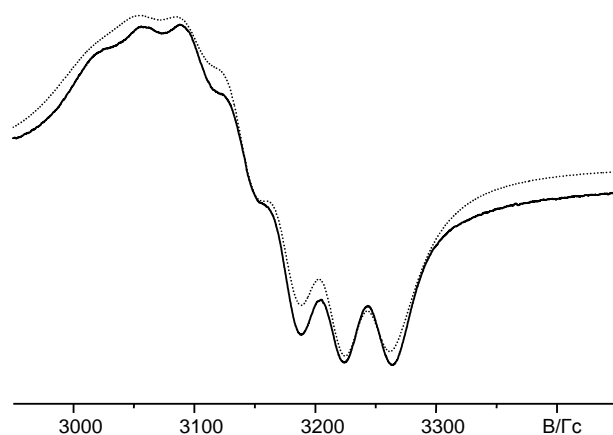


Рисунок 6. Спектр ЭПР комплекса **10** при температуре 353 К.

Наличие в комплексе **10** незадействованных донорных атомов позволяет использовать его как удобный синтон при конструировании трехъядерных координационных соединений. Так, при взаимодействии с ацетатом цинка был получен трехъядерный комплекс  $\text{Cu}_2\text{L10Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{Py} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**11**), содержащий гетерометалльную цепочку медь...цинк...медь (рисунок 7).

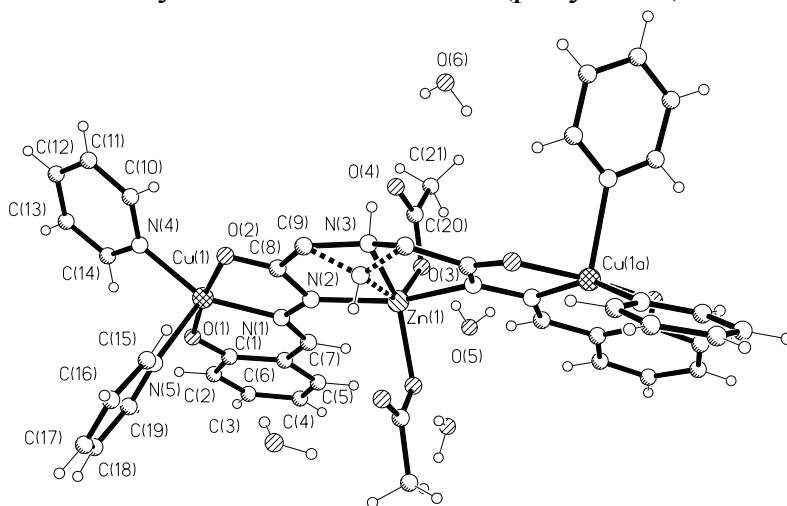


Рисунок 7. Молекулярное строение комплекса **11**.

Координационный полиэдр катиона меди(II) может быть описан как слегка искаженная тетрагональная пирамида. Координационный полиэдр катиона цинка представляет собой сильно искаженную тригональную бипирамиду с атомами азота, образующими ее вершины. Иминный атом азота и связанный с ним атом водорода разупорядочены по двум позициям вокруг оси второго порядка. Ацетат-анионы монодентатно связаны с катионом цинка.

В спектре ЭПР раствора медно-цинкового комплекса **11** при комнатной температуре наблюдается слабо разрешенный сигнал из семи линий СТС с параметрами эффективного спинового гамильтониана, близкими к таковым для исходного спейсерированного димера меди **10**. Повышение температуры до 353 К повышает разрешение, и семь линий уже видны отчетливо. Величины  $g$ -фактора и константы СТС соединений **10** и **11** различаются незначительно. В то же время, комплексы заметно отличаются параметрами ширины линий. Особенно это касается параметра  $\delta$ , отвечающего за внутримолекулярные движения координационных полиэдров меди друг относительно друга; в комплексе **11** он практически обращается в ноль. Очевидно, что катион цинка, координируя донорные атомы азота двух мооядерных субъединиц, препятствует их взаимному движению друг относительно друга.

Спектр раствора комплекса **11**, замороженного при 77 К, имеет вид, типичный для систем с аксиальной симметрией ( $g_{\parallel} = 2,04$ ;  $g_{\perp} = 2,30$ ). При этом в области параллельной ориентации хорошо проявляется СТС от двух эквивалентных ядер меди ( $A_{\perp} = 120$  Гс). Магнетохимические исследования поликристаллических образцов комплексов **10** и **11** подтверждают наличие слабых обменных взаимодействий между парамагнитными центрами:  $-2J = 6,6$  см<sup>-1</sup> и  $g = 2,095$  для комплекса **10**;  $-2J = 3,75$  см<sup>-1</sup> и  $g = 2,089$  для комплекса **11**.

Реакция ацетата меди(II) с диацилгидразинами предельных дикарбоновых кислот ( $n = 0-5$ ) и салициловой кислоты, структурно близкими к ацилдигидразонам салицилового альдегида приводит к образованию трехъядерных комплексов  $Cu_3L^n \cdot xPy \cdot yH_2O$  (соединения **12-17**), структурной особенностью которых является вынужденное замыкание больших хелатных циклов при координации катиона меди, занимающего центральное положение (рисунок 8).

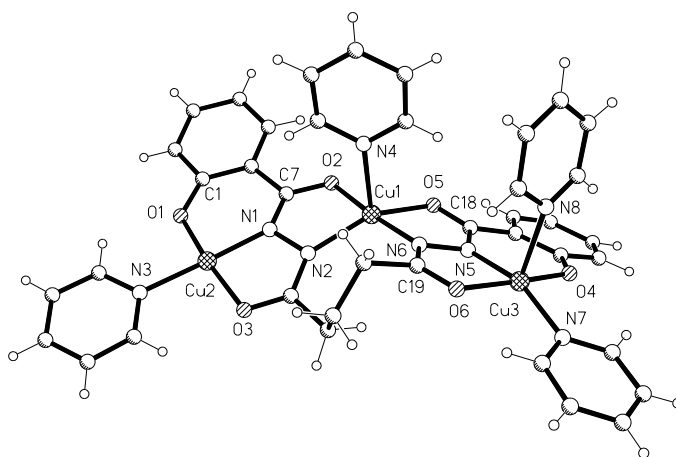
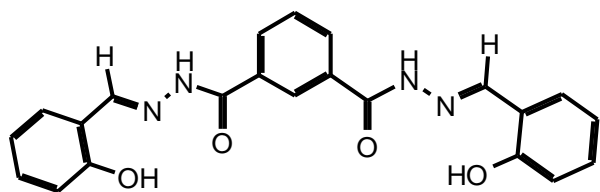


Рисунок 8. Молекулярное строение комплекса  $Cu_3L^3 \cdot 4Py$  (**15**).

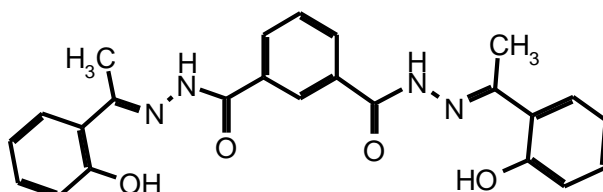
По данным магнетохимического эксперимента катионы меди(II) в комплексе **15** связаны антиферромагнитным взаимодействием ( $g = 2,18$ ;  $-J = 14,2$  см<sup>-1</sup>), затрудняющим регистрацию спектра ЭПР, как в растворе, так и в твердом состоянии.

**Глава 4** посвящена спейсированным биядерным комплексам меди(II) с ароматическим спейсером. Исследование взаимодействия ацилдигидразонов алифатических дикарбоновых кислот и салицилового альдегида или 2-гидроксиацетофенона с солями меди(II) в присутствии пиридина показывает, что продуктами реакции являются внутрикомплексные соединения меди(II) с дважды депротонированной формой ацилдигидразона. Пиридин в данной реакции выполняет функции основания Бренстеда и дополнительного лиганда, достраивающего координационный полиэдр катиона меди(II) до плоского квадрата (в ряде случаев до тетрагональной пирамиды) [1]. По аналогичной схеме идет взаимодействие солей меди(II) с ацилдигидразонами ароматических дикарбоновых кислот при использовании в качестве оснований пирролидина или пиперидина. Продуктами реакции являются биядерные комплексы **19-26**, в которых координационные полиэдры, образованные с участием донорных атомов ацилдигидразона и молекул растворителя, соединены ароматическим спейсером.

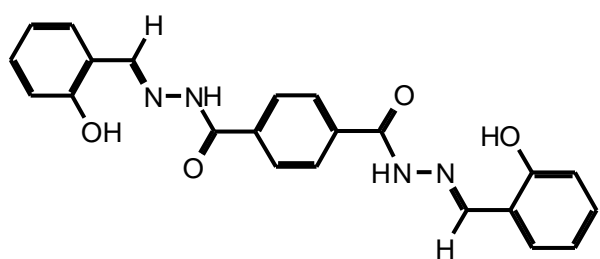
$\text{Cu}_2\text{L13}\cdot 3\text{Pirr}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**19**),  $\text{Cu}_2\text{L14}\cdot 3\text{Pirr}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**20**),  $\text{Cu}_2\text{L15}\cdot 3\text{Pirr}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**21**),  
 $\text{Cu}_2\text{L16}\cdot 4\text{Pirr}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**22**),  $\text{Cu}_2\text{L13}\cdot 3\text{Pipe}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**23**),  $\text{Cu}_2\text{L14}\cdot 3\text{Pipe}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**24**),  
 $\text{Cu}_2\text{L15}\cdot 3\text{Pipe}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**25**),  $\text{Cu}_2\text{L16}\cdot 4\text{Pipe}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**26**).



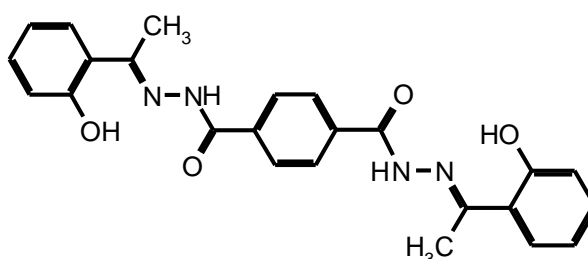
*Бис(салицилиденгидразон) 1,3-бензол-  
дикарбоновой кислоты (H<sub>4</sub>L13)*



*Ацилдигидразон 1,3-бензолдикарбоновой и  
2-гидроксиацетофенона (H<sub>4</sub>L14)*



*Бис(салицилиденгидразон) 1,4-бензол-  
дикарбоновой кислоты (H<sub>4</sub>L15)*



*Ацилдигидразон 1,4-бензолдикарбоновой  
кислоты и 2-гидроксиацетофенона  
(H<sub>4</sub>L16)*

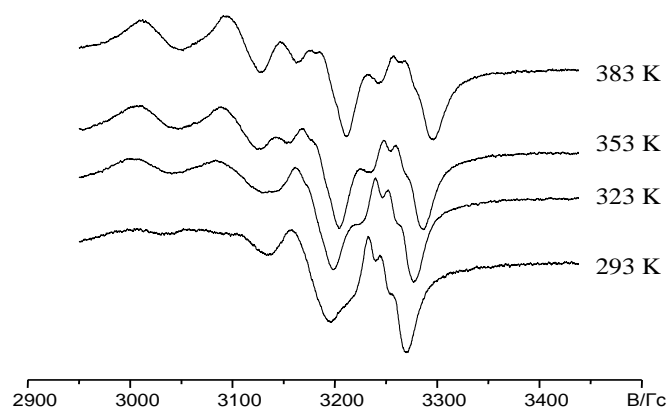
Для объективного подтверждения строения исследуемых соединений был выполнен РСА монокристалла комплекса  $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 4\text{Pirr}]\cdot \text{CH}_3\text{OH}$ . В результате установлено, что исследуемый комплекс содержит две моноядерные



субъединицы, атомы меди которых расположены на расстоянии 11,021 Å друг от друга и структурно эквивалентны.

В спектрах ЭПР растворов комплексов **19-21** и **23-25** в пирролидине и пиперидине соответственно при комнатной температуре слабо разрешается СТС из четырех линий за счет взаимодействия неспаренного электрона с ядром меди ( $I = 3/2$ ). Повышение температуры до 353 К улучшает качество спектра и сверхтонкая структура проявляется более отчетливо.

СТС из четырех линий наблюдается также в спектре ЭПР раствора комплекса **22** в пирролидине и его смеси с ксилолом. Высокопольная компонента СТС дополнительно расщепляется на триплет с соотношением интенсивностей 1:1:1 и расстоянием между компонентами 18 Гс за счет дополнительного сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с ядерным спином одного атома азота, входящего в состав хелатного цикла (рисунок 9). Повышение температуры раствора до 353 К подавляет ДСТС и приводит к расщеплению полос поглощения, расположенных в слабом поле на две компоненты разной интенсивности.

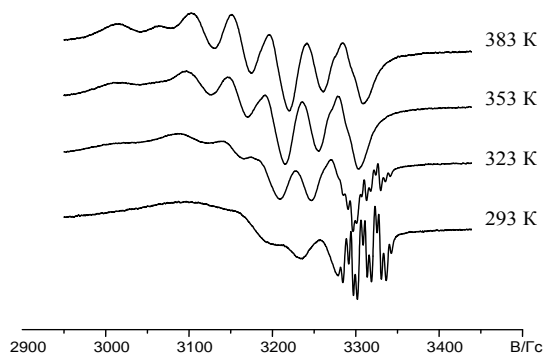


*Рисунок 9. Спектры ЭПР раствора комплекса **22** в пирролидине при разных температурах.*

Причиной, обуславливающей сложный вид спектра ЭПР комплекса **22**, может быть реализация слабых обменных взаимодействий между катионами меди(II) с величиной  $|-2J| \approx a_{Cu}$ . В двух предельных случаях в спектрах ЭПР биядерных комплексов меди(II) наблюдаются либо четыре ( $|-2J| \gg a_{Cu}$ ), либо семь линий СТС ( $|-2J| \ll a_{Cu}$ ). При  $|-2J| \approx a_{Cu}$  спектр ЭПР имеет более сложный вид за счет появления сигналов запрещенных переходов и требует специального моделирования.

В спектре ЭПР раствора соединения **26** в пиперидине при комнатной температуре наблюдается сигнал, который может быть интерпретирован как слабо разрешенная СТС из семи линий ( $g = 2,111$ ;  $a_{Cu} = 38,0 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ). При разбавлении раствора ксилолом в спектре появляется интенсивный сигнал органического радикала, в котором неспаренный электрон взаимодействует с

три неэквивалентными ядрами азота (триплет квинтетов,  $A_N \approx 18$  Гс,  $A_{N'} \approx 6$  Гс) (рисунок 10). Повышение температуры раствора до 353 К приводит к исчезновению сигнала органического радикала и увеличению разрешения СТС, в которой отчетливо проявляются семь линий за счет взаимодействия неспаренных электронов с двумя эквивалентными ядрами меди.



*Рисунок 10. Спектры ЭПР раствора комплекса **26** в пиперидине при разных температурах.*

Исследованы биядерные комплексы меди(II) с ацилгидразами 1,4-циклогександикарбоновой кислоты и салицилового альдегида или 2-гидроксиацетофенона -  $\text{Cu}_2\text{L17}\cdot 2\text{Py}$  (**27**) и  $\text{Cu}_2\text{L18}\cdot 2\text{Py}$  (**28**) соответственно, биядерное строение которых подтверждено рентгеноструктурным экспериментом. В спектре ЭПР раствора комплекса **27** в пиридине или его смеси с толуолом при температуре 293 К наблюдается слабо разрешенная СТС из семи линий. Увеличение температуры до 320 – 380 К приводит к увеличению разрешения сигнала и СТС из семи линий константой порядка 40 Гс проявляется более отчетливо. Аналогичные изменения наблюдаются в спектре ЭПР комплекса **28** при температурах 300–380 К.

Синтезированы и изучены комплексы меди(II) с ацилдигидразами 1,3- и 1,4-бензолдикарбоновых кислот и трифторацетилацетона:  $[\text{Cu}_2\text{L19}\cdot 2\text{Py}]\cdot \text{Py}$  (**29**) и  $[\text{Cu}_2\text{L20}\cdot 4\text{Py}]$  (**30**). Для объективного подтверждения биядерного строения исследуемых соединений был выполнен рентгеноструктурный анализ комплексов. В результате установлено, что комплекс **29a** имеет биядерное строение и состоит из дискретных молекул. Атомы меди расположены на расстоянии 9,56 Å друг от друга и связаны осью симметрии второго порядка (рисунок 11). Координационные полиэдры имеют квадратную геометрию и образованы с участием двух атомов кислорода и атома азота дважды депротонированного ацилгидразонного фрагмента. Четвертое место в координационной сфере занято атомом азота молекулы пиридина.

Общий вид молекулы комплекса **30** представлен на рисунке 12. Атомы меди расположены на расстоянии 10,94 Å друг от друга. Координационные полиэдры имеют геометрию тетрагональной пирамиды, образованной двумя атомами кислорода и атомом азота хелатофорной группировки ацилгидразона.

Четвертое и пятое место в координационной сфере заняты атомами азота координированных молекул пиридина. Атом меди отклоняется на 0,174 Å от основания пирамиды в сторону ее вершины.

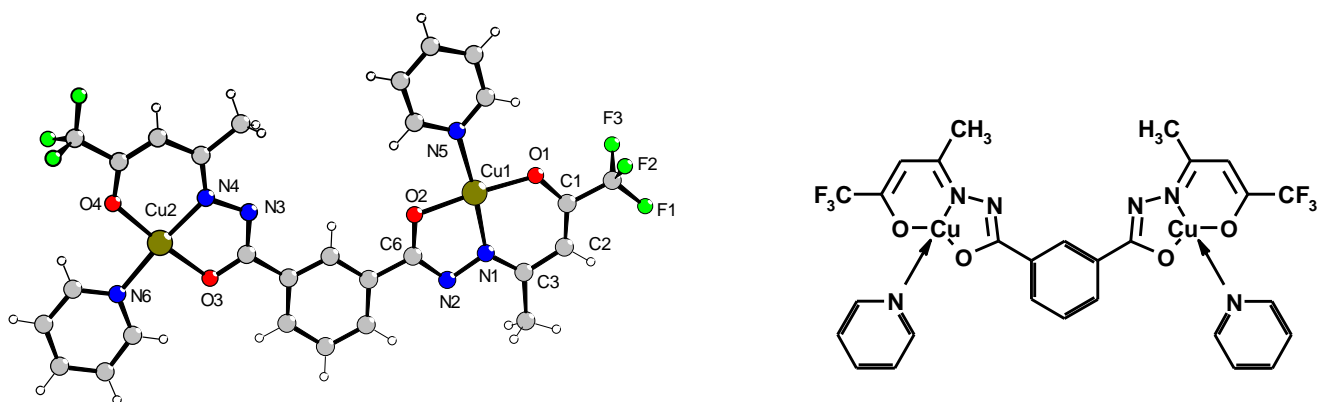


Рисунок 11. Молекулярное строение комплекса **29**.

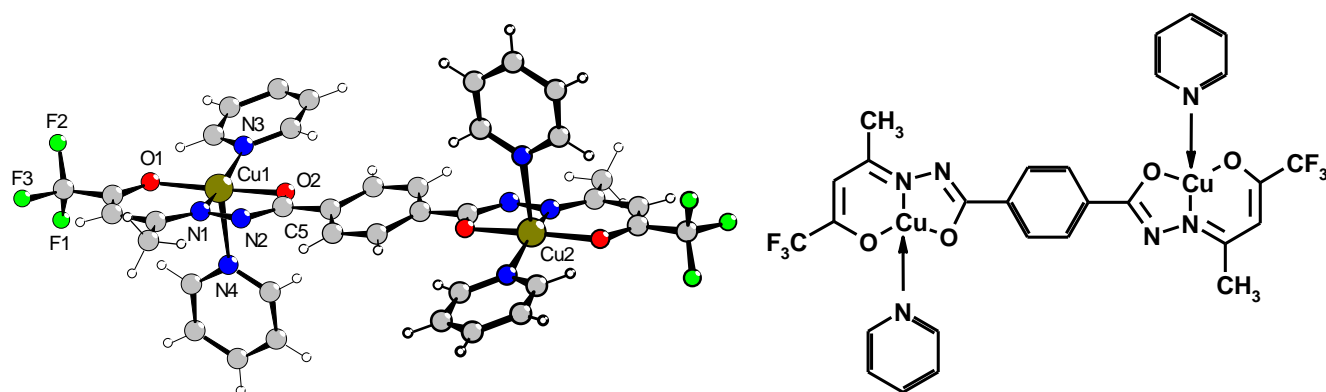


Рисунок 12. Молекулярная структура комплекса **30**.

Спектры ЭПР жидких растворов исследуемых комплексов проявляют четко выраженную зависимость от температуры. Так, в спектре ЭПР соединения **29** при комнатной температуре наблюдается изотропный сигнал с плохо разрешенной сверхтонкой структурой (рисунок 13). Повышение температуры до 323 К приводит к изменению общего вида спектра, в котором появляются дополнительные линии. При 353 К в спектре проявляется СТС из семи линий, вызванная взаимодействием неспаренных электронов с двумя магнитно эквивалентными ядрами меди. Повышение температуры до 383 К приводит к увеличению разрешения, а СТС из семи линий проявляется более отчетливо.

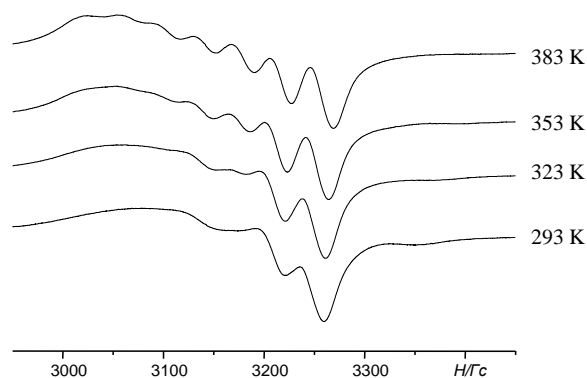


Рисунок 13. Температурные вариации спектра ЭПР комплекса **29**.

Спектр ЭПР комплекса **30** при комнатной температуре имеет более сложный вид за счет появления дополнительных линий и ДСТС от одного ядра азота. Увеличение температуры до 353 К приводит к исчезновению дополнительной сверхтонкой структуры и появлению сигнала из семи линий СТС от двух ядер меди.

При интерпретации спектров ЭПР органических бирадикалов часто применяют механизм спиновой поляризации, при реализации которого комплексы **29** и **30** должны отличаться типом магнитного поведения. Спейсерированный комплекс с 1,3-замещенным фениленовым спейсером должен быть ферромагнетиком, в то время как для комплекса с 1,4-фениленовым спейсером следовало ожидать антиферромагнитного связывания.

Однако результаты магнетохимического эксперимента показывают, что для обоих комплексов реализуется слабое ферромагнитное взаимодействие и магнитная восприимчивость комплексов следует модифицированному уравнению Блини-Бауэрса с параметрами  $2J = 0,38 \text{ см}^{-1}$ ;  $g = 2,20$ ;  $zj = -0,018 \text{ см}^{-1}$  для комплекса **29** и  $2J = 0,37 \text{ см}^{-1}$ ;  $g = 2,16$ ;  $zj = -0,024 \text{ см}^{-1}$  для комплекса **30**. Таким образом, результаты магнетохимического эксперимента показывают, что механизм спиновой поляризации атомов углерода спейсера для координационных соединений меди(II), по-видимому, маловероятен. Это предположение подтверждается результатами магнетохимического исследования трехъядерного комплекса меди(II) с ацилгидразоном тримезиновой кислоты и трифторацетилацетона, а также его аналога на основе салицилового альдегида (соединения **31** и **32**). В обоих случаях катионы меди связаны антиферромагнитным взаимодействием с параметрами спинового гамильтониана  $\mathbf{H} = -J \cdot (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3)$   $-J = 0,33 \text{ см}^{-1}$ ;  $g = 2,15$ ;  $zj = -0,019 \text{ см}^{-1}$  для комплекса **31** и  $-J = 2,2 \text{ см}^{-1}$ ;  $g = 2,164$  и  $zj' = 0,45 \text{ см}^{-1}$  для комплекса **32**.

Результаты исследования биядерных комплексов меди(II) с ацилгидразами дикарбоновых кислот свидетельствуют о том, что эффекты спейсерирования координационных полиэдров позволяют модифицировать магнитное поведение молекулярных парамагнетиков, накладывая на их

магнитное поведение дополнительные слабые ферро- или антиферромагнитные взаимодействия. Представлялось интересным изучить возможность использования спейсерного подхода при управлении другими свойствами координационных соединений, в первую очередь, люминесцентной активностью. С этой целью были изучены координационные соединения лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном (HL23) – гетероциклическим аналогом салицилового альдегида и спейсированными ацилдигидразонами на его основе (глава 5). Исследуемые координационные соединения синтезированы с хорошим выходом из водно-спиртового раствора обменной реакций натриевой соли HL23 с нитратом или хлоридом лантанида (лантана). На основании данных элементного и термогравиметрического анализа комплексам приписан следующий состав:

LaL23<sub>3</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH·2H<sub>2</sub>O(33), CeL23<sub>3</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH·2H<sub>2</sub>O(34), PrL23<sub>3</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH·2H<sub>2</sub>O(35), NdL23<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O(36), SmL23<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O(37), Eu23L<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O(38), GdL23<sub>3</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH·H<sub>2</sub>O(39), TbL23<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O(40), DyL23<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O(41), YbL23<sub>3</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH(42).

Для объективного установления строения исследуемых соединений был выполнен рентгеноструктурный анализ монокристалла [La<sub>2</sub>(μ-L)<sub>3</sub>(L)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]·2MeOH (33a) (рисунок 14).

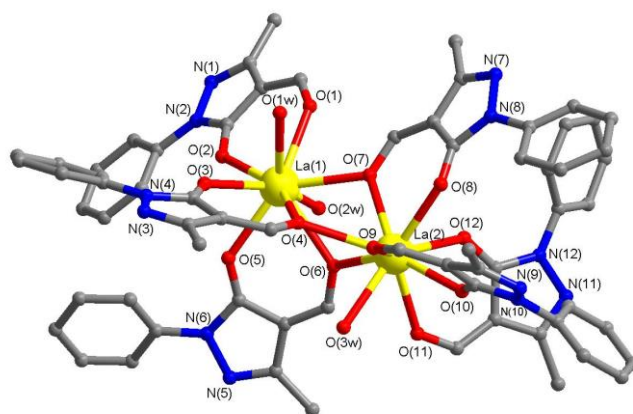


Рисунок 14. Молекулярное строение комплекса 33a. Атомы водорода и внешнесферные молекулы метанола не показаны.

Атомы лантана расположены на расстоянии 4,222 Å друг от друга и связаны тремя мостиковыми атомами кислорода трех альдегидных групп анионов 5-гидрокси-4-формилпиразола. Ацилпиразолонатные лиганды, входящие в координационную сферу исследуемого комплекса, структурно неэквивалентны. Один лиганд, связанный с атомом La(1), и два лиганда, связанные с атомом La(2), занимают терминальное положение. Остальные выполняют, наряду с хелатирующей, мостиковую функцию, связывая атомы La карбонильными атомами кислорода.

По данным рентгенофазового анализа аналогичное строение имеют комплексы 34-36. Комплексам 37-42 приписана мооядерная структура, типичная для комплексов лантанидов с 4-ацилпиразолонатами-5.

В спектрах комплексов лантанидов, содержащих неспаренные 4f-электроны, наблюдаются характеристичные для каждого иона узкие полосы люминесценции. Так, спектр комплекса неодима содержит две полосы с максимумами при 869, 896 и 1060 нм, соответствующие переходам с излучающего уровня  $^4F_{3/2}$  на подуровни основного состояния  $^4I_{9/2}$  и  $^4I_{11/2}$  соответственно. В спектрах люминесценции комплексов самария и европия наибольшей интенсивностью характеризуются полосы, отвечающие сверхчувствительным переходам (СЧП) с максимумами при 645 нм (переход  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ ) и 613 нм (переход  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ).

Поскольку в соединениях **36-42** молекулы воды и (или) этанола, входящие в координационную сферу, эффективно гасят фотолюминесценцию катионов лантанидов, была исследована возможность устранения их тушащего действия за счет введения в координационную сферу 1,10-фенантролина (Phen) с образованием соответствующих аддуктов **43-49**.

NdL<sub>23</sub>·Phen (**43**), SmL<sub>23</sub>·Phen·2H<sub>2</sub>O (**44**), EuL<sub>23</sub>·Phen·2H<sub>2</sub>O (**45**),  
GdL<sub>23</sub>·Phen·2H<sub>2</sub>O (**46**), TbL<sub>23</sub>·Phen·2H<sub>2</sub>O (**47**), DyL<sub>23</sub>·Phen·2H<sub>2</sub>O (**48**),  
YbL<sub>23</sub>·Phen (**49**).

Для объективного установления строения исследуемых соединений был выполнен рентгеноструктурный анализ монокристаллов комплекса состава **Tb(L23)<sub>3</sub>·Phen (47a)**. Установлено, что в исследуемом соединении катион тербия(III) связан с тремя депротонированными остатками 4-формил-5-пиразолона за счет координации атомов кислорода карбонильной и депротонированной гидроксильной группы лиганда и с двумя атомами азота молекулы фенантролина.

Анализ относительной интенсивности излучения показывает, что замена молекул растворителя на фенантролин по-разному влияет на интенсивность свечения комплексов. Наибольшее усиление люминесценции достигается в случае комплексов Tb(III) и Eu(III) – лантанидов, характеризующихся наибольшим энергетическим зазором между возбужденным уровнем и подуровнями основного уровня. Интенсивность их люминесценции в разнолигандных комплексах с Phen по сравнению с трис-хелатами возрастает более чем на порядок. В случае сопутствующих им элементов – Dy(III) и Sm(III) - возрастание люминесценции меньше, как и следовало ожидать по аналогии с изученными ранее комплексными соединениями.

Наибольшее увеличение интенсивности люминесценции было достигнуто для анионных комплексов самария(III) и тербия(III) с депротонированной формой 3-метил-1-фенил-4-формил-5-пиразолона. В качестве противоионов, компенсирующих отрицательный заряд комплекса, использованы катионы натрия, тетрабутиламмония и гидроксония.

Na[NdL<sub>4</sub>]<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O (**50**), Na[SmL<sub>4</sub>]<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O (**51**), Na[EuL<sub>4</sub>]<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O (**52**), Na[TbL<sub>4</sub>]<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O (**53**), NBu<sub>4</sub>[NdL<sub>4</sub>]<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (**54**), [NBu<sub>4</sub>][SmL<sub>4</sub>]<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (**55**), [NBu<sub>4</sub>][EuL<sub>4</sub>]<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (**56**), [NBu<sub>4</sub>][TbL<sub>4</sub>]<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (**57**), [H<sub>3</sub>O][NdL<sub>4</sub>]<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (**58**), [H<sub>3</sub>O][SmL<sub>4</sub>]<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (**59**), [H<sub>3</sub>O][EuL<sub>4</sub>]<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (**60**), [H<sub>3</sub>O][TbL<sub>4</sub>]<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (**61**).

Для объективного установления строения исследуемых соединений был выполнен рентгеноструктурный анализ монокристаллов комплексов **20a**, **24a** и **25a**, а также **59a** и **60**. Установлено, что координационные полиэдры лантанидов имеют геометрию слегка искаженной квадратной антипризмы, центральный атом которой связан с четырьмя депротонированными остатками лиганда, хелатирующими центральный атом атомами кислорода карбонильной и депротонированной гидроксильной группы (рисунок 15).

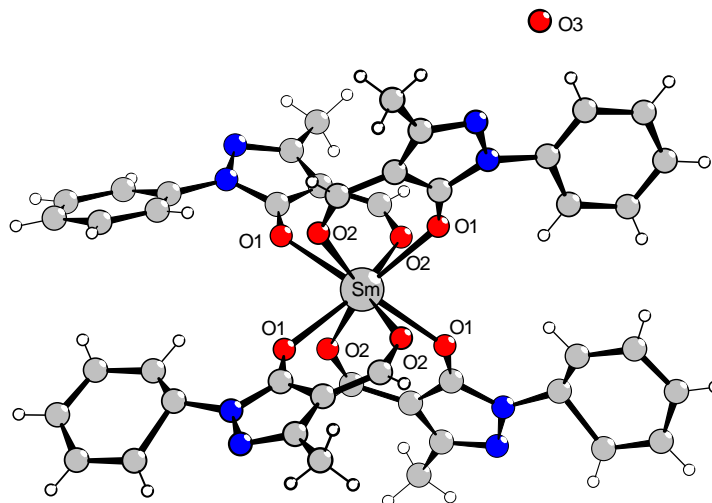


Рисунок 15. Структура комплекса  $[H_3O][SmL_4] \cdot H_2O$  (соединение **59a**).

Экспериментально найденные значения синглетного ( $E_{S_1}$ ) и триплетного ( $E_{T_1}$ ) уровней энергии 3-метил-4-формил-1-фенилпиразола-5-онат-аниона ( $24150$  и  $20700$   $cm^{-1}$  соответственно) обеспечивают эффективный перенос энергии от лиганда на резонансные уровни тербия ( $E(^5D_4) = 20430$   $cm^{-1}$ ) и самария ( $E(^4G_{5/2}) = 17920$   $cm^{-1}$ ). Резонансный уровень катиона европия (III) расположен несколько ниже ( $E(^5D_0) = 17250$   $cm^{-1}$ ), еще ниже располагается излучающий уровень катиона неодима ( $E(^4F_{3/2}) = 11500$   $cm^{-1}$ ).

Спектры люминесценции комплексов **50-57** содержат типичные для трехвалентных ионов лантанидов наборы полос. Наибольшей интенсивностью характеризуются полосы, соответствующие СЧП с максимумами при  $645$  нм для самария (переход  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ ) и  $546$  нм для тербия (переход  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ ). Как и следовало ожидать, люминесценция комплексов Nd(III) в ближней ИК-области оказалась гораздо слабее, по сравнению с излучением комплексов Sm(III) и Tb(III) в видимом диапазоне спектра. Комплекс Eu(III), синтезированный в аналогичных условиях и изоструктурный комплексу самария, практически не показывает ожидаемого красного свечения. Характерная узкополосная люминесценция наблюдается и для комплексов **58-61** (табл. 1).

Интересной особенностью исследованных комплексов является аномальное соотношение интенсивности свечения катионов самария и европия. Обычно в комплексах самария(III) наблюдается безызлучательное рассеивание энергии возбуждения на высоко расположенные подуровни основного состояния, что приводит к уменьшению интенсивности люминесценции. Вследствие этого в

подавляющем большинстве комплексы европия(III) обладают значительно более высокой светимостью по сравнению с аналогичными комплексами самария(III).

Таблица 1

Характеристика люминесценции анионных комплексов лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формил-5-пиразолоном (соединения **58-61**)

Комплекс	f-f переходы	$\lambda_{\max.}$ , нм	$I_{\text{люм.}}$ , отн. ед.*	Квантовый выход люминесценции, %
[H <sub>3</sub> O][NdL <sub>4</sub> ] ( <b>58</b> )	<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	1060	7,6	—
	<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	1060	6,8	
[H <sub>3</sub> O][SmL <sub>4</sub> ] ( <b>59</b> )	<sup>4</sup> G <sub>5/2</sub> → <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub>	560	340	0,75
	<sup>4</sup> G <sub>5/2</sub> → <sup>6</sup> H <sub>7/2</sub>	605	960	
	<sup>4</sup> G <sub>5/2</sub> → <sup>6</sup> H <sub>9/2</sub>	645	1500	
[H <sub>3</sub> O][EuL <sub>4</sub> ] ( <b>60</b> )	<sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>2</sub>	611	36,5	0,08
	<sup>5</sup> D <sub>4</sub> → <sup>7</sup> F <sub>6</sub>	488	6500	
[H <sub>3</sub> O][TbL <sub>4</sub> ] ( <b>61</b> )	<sup>5</sup> D <sub>4</sub> → <sup>7</sup> F <sub>6</sub>	488	6500	27,9
	<sup>5</sup> D <sub>4</sub> → <sup>7</sup> F <sub>5</sub>	546	21200	

Причина наблюдаемой аномалии, по-видимому, кроется в различной величине энергетического зазора между триплетным уровнем лиганда и резонансным уровнем лантанида. Для катиона тербия этот зазор минимален, что обуславливает эффективный перенос энергии возбуждения на катион металла с последующим излучением. Собственная люминесценция лиганда (фосфоресценция) в данном случае практически не наблюдается. Для комплексов европия и неодима четко регистрируется фосфоресценция лиганда и очень слабо проявляется люминесценция центрального атома.

Высокая эффективность свечения Tb(III) в анионных комплексах с 3-метил-4-формил-1-фенилпиразол-5-оном дает основание полагать, что эти соединения могут быть использованы в качестве эмиттеров при создании высокоэффективных ЭЛУ. Результаты исследования электролюминесцентной ячейки состава ITO / 6 % [H<sub>3</sub>O][TbL<sub>4</sub>] : PVC (50 нм) / AlQ<sub>3</sub>(30 нм) / Al(100 нм) подтверждают данное предположение. При напряжении 13 В ячейка начинает генерировать свечение, визуальное воспринимаемое как зеленое, интенсивность которого возрастает по мере увеличения разности потенциалов и выходит на насыщение при 20 В.

С целью исследования влияния эффектов спейсирования моноядерных субъединиц на свойства координационных соединений лантанидов были синтезированы и изучены координационные соединения лантанидов с ацилдигидразонами предельных дикарбоновых кислот, а также имино-, оксо-, тиодиуксусной кислот и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она (H<sub>4</sub>L24).



[Nd<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L24<sup>1</sup>)<sub>3</sub>]·23H<sub>2</sub>O (**62**), [Nd<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L24<sup>2</sup>)<sub>3</sub>]·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH·20H<sub>2</sub>O (**63**), [Nd<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L24<sup>3</sup>)<sub>3</sub>]·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH·8H<sub>2</sub>O (**64**), [Nd<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L24<sup>4</sup>)<sub>3</sub>]·2C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH·8H<sub>2</sub>O (**65**), [Sm<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L24<sup>1</sup>)<sub>3</sub>]·16H<sub>2</sub>O (**66**), [Sm<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L24<sup>2</sup>)<sub>3</sub>]·12H<sub>2</sub>O (**67**), [Sm<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L24<sup>3</sup>)<sub>3</sub>]·Py·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH·13H<sub>2</sub>O (**68**), [Sm<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L24<sup>4</sup>)<sub>3</sub>]·3Py·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH·13H<sub>2</sub>O (**69**), [Nd<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L25<sup>NH</sup>)<sub>3</sub>]·15H<sub>2</sub>O (**70**), [Nd<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L25<sup>O</sup>)<sub>3</sub>]·10H<sub>2</sub>O (**71**), [Nd<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L25<sup>S</sup>)<sub>3</sub>]·12H<sub>2</sub>O (**72**), [Sm<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L25<sup>NH</sup>)<sub>3</sub>]·16H<sub>2</sub>O·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (**73**), [Sm<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L25<sup>O</sup>)<sub>3</sub>]·12H<sub>2</sub>O·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (**74**), [Sm<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L25<sup>S</sup>)<sub>3</sub>]·14H<sub>2</sub>O (**75**), [Eu<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L25<sup>NH</sup>)<sub>3</sub>]·3C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH·11H<sub>2</sub>O (**76**), [Eu<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L25<sup>O</sup>)<sub>3</sub>]·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH·5H<sub>2</sub>O (**77**), [Eu<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L25<sup>S</sup>)<sub>3</sub>]·4C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH·4H<sub>2</sub>O (**78**), [Gd<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L19<sup>1</sup>)<sub>3</sub>]·8H<sub>2</sub>O·Me<sub>2</sub>SO (**79**), [Gd<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L19<sup>2</sup>)<sub>3</sub>]·12H<sub>2</sub>O·3Me<sub>2</sub>SO (**80**), [Gd<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L19<sup>3</sup>)<sub>3</sub>]·7H<sub>2</sub>O·4Me<sub>2</sub>SO (**81**), [Gd<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L19<sup>4</sup>)<sub>3</sub>]·7H<sub>2</sub>O·4Me<sub>2</sub>SO (**82**), [Gd<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L20<sup>NH</sup>)<sub>3</sub>]·17H<sub>2</sub>O (**83**), [Gd<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L20<sup>O</sup>)<sub>3</sub>]·18H<sub>2</sub>O (**84**), [Gd<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L20<sup>S</sup>)<sub>3</sub>]·11H<sub>2</sub>O (**85**), [Dy<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L24<sup>1</sup>)<sub>3</sub>]·3C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH·16H<sub>2</sub>O (**86**), [Dy<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L24<sup>2</sup>)<sub>3</sub>]·2C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH·13H<sub>2</sub>O (**87**), [Dy<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L24<sup>3</sup>)<sub>3</sub>]·2C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH·15H<sub>2</sub>O (**88**), [Dy<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L24<sup>4</sup>)<sub>3</sub>]·5C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH·8H<sub>2</sub>O (**89**), [Dy<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L25<sup>NH</sup>)<sub>3</sub>]·16H<sub>2</sub>O (**90**), [Dy<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L25<sup>O</sup>)<sub>3</sub>]·2,5C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH·18H<sub>2</sub>O (**91**), [Dy<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L25<sup>S</sup>)<sub>3</sub>]·5C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH·20H<sub>2</sub>O (**92**).

По данным рентгеноструктурного анализа соединений **67a**, **74a**, **77a**, **82a**, **83a**, **84a**, **91a** комплексы имеют димерное строение. Координационные полиэдры образованы тремя эквивалентными группами атомов азота и кислорода депротонированной гидразонной группировки и связаны тремя полиметиленовыми мостиками (спейсерами). Геометрия координационного полиэдра может быть описана как слегка искаженная горизонтальная трехшапочная тригональная призма (рисунок 16).

Отличительной чертой исследованных комплексов является наличие двух координационных полиэдров, связанных тремя алифатическими спейсерами. Гибкая структура полиметиленовых мостиков позволяет им упаковываться с образованием тройного геликата. Закручивание спейсеров в спираль приводит к развороту хелатных узлов бинуклеирующего лиганда друг относительно друга. При этом угол разворота заметно возрастает при увеличении длины спейсера. При этом последний практически не зависит ни от природы гетероатома, ни от природы катиона металла.

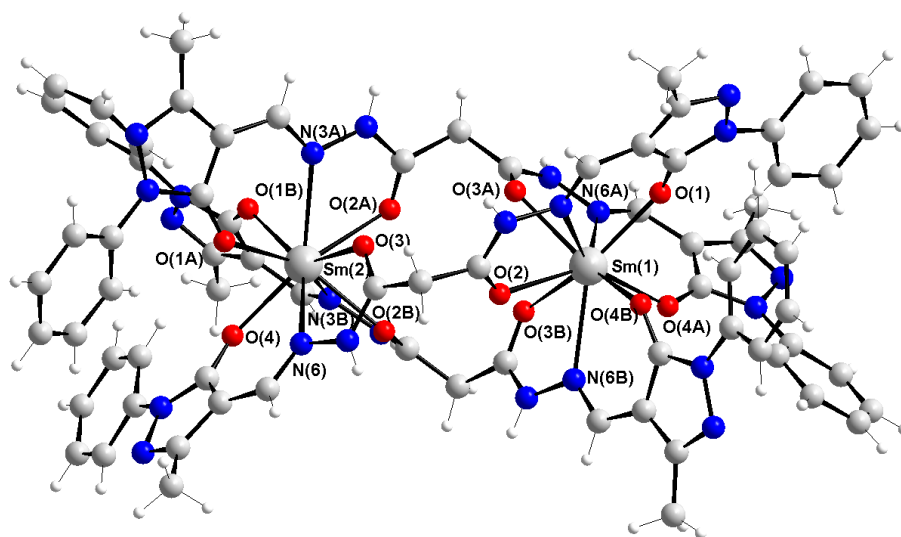


Рисунок 16. Общий вид комплекса [Sm<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>)<sub>3</sub>].

Спектральной особенностью исследуемых лигандов является наличие относительно низко расположенного триплетного уровня (19400–20700 см<sup>-1</sup>), что не позволяет использовать их для возбуждения люминесценции катионов тербия(III) и диспрозия(III). В то же время, лигандные системы данного типа выступают в качестве высокоэффективной фотоантенны в комплексах самария(III) и неодима(III). В спектрах люминесценции комплексов данных лантанидов с исследуемыми лигандами наблюдаются характерные узкие полосы излучения. При этом четко прослеживается зависимость интенсивности люминесценции от длины алифатического спейсера. Увеличение длины спейсера вначале приводит к возрастанию интенсивности люминесценции, которая начинает уменьшаться, пройдя через максимум при  $n = 2$  (Sm) или 3 (Nd). Данную закономерность можно объяснить переносом части энергии возбуждения на колебания гибкого полиметиленового спейсера. Значительный вклад в процессы тушения люминесценции может вносить рассеивание энергии возбуждения на валентных колебаниях СН<sub>2</sub>-групп. Таким образом, использование углеводородного спейсера позволяет регулировать светимость однотипных комплексов самария и неодима.

В комплексах европия с исследуемыми дигидразами алифатических дикарбоновых кислот ширина энергетического зазора для лиганда H<sub>4</sub>L24<sup>1</sup> (2400 см<sup>-1</sup>) меньше оптимальных значений, в то время как для лигандов H<sub>4</sub>L24<sup>2</sup> – H<sub>4</sub>L24<sup>4</sup> (3370–3450 см<sup>-1</sup>) она находится на верхней границе оптимального диапазона. Как следствие перенос энергии возбуждения неэффективен и вместо ожидаемой ионной люминесценции лантанида наблюдается молекулярная фосфоресценция лиганда.

Магнитное поведение исследованной серии спейсерированных димеров гадолиния однотипно и указывает на слабое антиферромагнитное взаимодействие между парамагнитными центрами, типичное для димерных комплексов гадолиния. Использование фиксированного значения g-фактора 1,993, рассчитанного по данным спектроскопии ЭПР, дает величину  $-J$ , равную 0,020(1) см<sup>-1</sup>, что указывает на реализацию очень слабых антиферромагнитных взаимодействий между катионами гадолиния. Увеличение длины полиметиленового спейсера приводит к монотонному увеличению значения величины обменного параметра  $-J$  от 0,022(1) см<sup>-1</sup> при  $n = 1$  до 0,031(1) см<sup>-1</sup> при  $n = 4$ . Введение гетероатома в полиметиленовый спейсер приводит к увеличению величины  $-J$  до 0,078(2) см<sup>-1</sup>.

Изучена динамическая магнитная восприимчивость комплекса **90** в нулевом внешнем магнитном поле с амплитудой модуляции 3 Гс в частотном диапазоне 100–10000 Гц и температурном интервале 2–6 К. Установлено, что кривые внешне-фазовой магнитной восприимчивости (мнимая часть) проявляют частотную зависимость, что указывает на медленную релаксацию намагниченности и проявление свойств молекулярного магнита.

## ВЫВОДЫ

В диссертационной работе на примере комплексов меди(II) и лантанидов с ацилгидразонами дикарбоновых кислот изучено влияние эффектов спейсирования координационных полиэдров на магнитные и спектральные свойства координационных соединений. Разработаны и апробированы общие методы синтеза биядерных комплексов на основе ацилгидразонов дикарбоновых кислот и салицилового альдегида, а также его структурных аналогов. Исследованы особенности молекулярной и кристаллической структуры синтезированных соединений, а также их магнитные и люминесцентные характеристики. Показано, что варьирование длины и природы спейсера позволяет управлять энергией обменных взаимодействий между парамагнитными центрами в биядерных комплексах меди(II) и интенсивностью ионной люминесценции биядерных комплексов лантанидов.

1. Синтезирована серия спейсированных биядерных комплексов меди(II) с салицилиденгидразонами N-защищенных аминодикарбоновых кислот и иминодиуксусной кислоты, а также  $\gamma$ -салицилидениминоглутаровой кислоты, ароматических дикарбоновых кислот и 1,4-циклогександикарбоновой кислоты. В результате рентгеноструктурного исследования полученных комплексов обнаружено образование феноксидных мостиков, связывающих катионы меди и приводящих к организации димерных или полимерных кристаллических структур, а также дополнительное взаимодействие координационных полиэдров, приводящее к образованию скорпионатных структур, сближающих парамагнитные центры.

2. В спектрах ЭПР жидких растворов ряда исследуемых спейсированных биядерных комплексов меди(II) наблюдается сверхтонкая структура из семи линий за счет обменного взаимодействия неспаренных электронов с двумя магнитно эквивалентными ядрами меди. Повышение температуры растворов позволяет зафиксировать семь линий в спектрах ЭПР соединений с плохо разрешенной сверхтонкой структурой. Проанализированы возможные каналы обменных взаимодействий между парамагнитными центрами спейсированных димеров. Показано, что наиболее вероятным является канал сверхобмена через углеводородный спейсер, связывающий координационные полиэдры.

3. Зафиксирована перестройка сверхтонкой структуры из четырех линий в СТС из семи линий в спектрах ЭПР растворов биядерных комплексов меди(II) с алифатическим и ароматическим спейсером при повышении температуры, что указывает на важную роль динамических эффектов в углеводородном спейсере при организации каналов сверхобмена между парамагнитными центрами.

4. Исследование температурных зависимостей магнитной восприимчивости показывает, что энергия обменного взаимодействия между парамагнитными центрами в спейсированных комплексах меди(II) сопоставима с энергией межмолекулярного взаимодействия. Результаты криомагнетохимических исследований комплексов меди с ацилгидразонами трифторацетилацетона и 1,3- и 1,4-бензолдикарбоновой кислот, а также 1,3,5-

бензолтрикарбоновой кислоты позволяет сделать выбор в пользу механизма делокализации спиновой плотности по протяженным молекулярным орбиталям комплекса, включающим атомные орбитали катионов меди(II).

5. Изучены координационные соединения лантана и ряда лантанидов ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ ) с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразолон-5-ом (HL) состава  $\text{LnL}_3 \cdot n\text{Solv}$ . По данным рентгеноструктурного анализа 3-метил-4-формил-1-фенилпиразол-5-он координируется катионом металла в депротонированной енольной форме, образуя устойчивые шестичленные металлоциклы с делокализованными двойными связями, типичными для  $\beta$ -дикетонатов. В отличие от изученных ранее 4-ацилпиразолонов, 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-он способен к образованию устойчивых димерных комплексов, связывая катионы металлов кислородными мостиками трех бинуклеирующих лигандов. Высокая стабильность хелатных циклов, образованных 3-метил-4-формил-1-фенилпиразол-5-оном, позволяет синтезировать с высоким выходом, структурно и спектрально охарактеризовать устойчивые тетракис-(4-формилпиразолон-5-ато) лантанидатные кислоты -  $[\text{H}_3\text{O}][\text{LnL}_4]$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Tb}$ ).

6. Вытеснение молекул растворителя (вода, низкомолекулярные спирты) из координационной сферы при образовании аддуктов с 1,10-фенантролином позволяет увеличить интенсивность фотолюминесценции комплексов европия и тербия. Образование анионных тетракис-комплексов  $[\text{LnL}_4]^-$  значительно увеличивает интенсивность люминесценции комплексов самария и тербия с 3-метил-4-формил-1-фенилпиразол-5-оном. Максимальное увеличение светимости и высокий квантовый выход люминесценции зарегистрированы для комплексов тербия(III).

7. Особенностью исследованной серии 4-ацилпиразолонатов-5 является необычное соотношение интенсивности люминесценции изоструктурных комплексов самария(III) и европия(III). Причиной наблюдаемой аномалии является низкая эффективность переноса энергии с триплетного уровня лиганда на резонансные уровни европия(III) из-за большой величины энергетического зазора между ними ( $3450 \text{ см}^{-1}$ ). Энергетический зазор между триплетным уровнем лиганда и резонансным уровнем самария(III) имеет оптимальное значение, поэтому, несмотря на значительное безызлучательное рассеивание энергии на возбужденных подуровнях основного состояния, интенсивность люминесценции комплекса самария выше по сравнению с комплексом европия.

8. Синтезирована и изучена серия координационных соединений неодима(III), самария(III), европия(III), гадолиния(III) и диспрозия(III) с ацилдигидразами предельных дикарбоновых кислот, имино-, оксо-, а также тиодиуксусной кислот и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она ( $\text{H}_4\text{L}$ ). Изучено молекулярное строение и кристаллическая структура восьми комплексов лантанидов с ацилдигидразами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она. Установлено, что:

- комплексы построены из дискретных молекул  $\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{L})_3$ , в которых два координационных полиэдра расположены на расстоянии 6,67–8,69 Å и

- связаны тремя углеводородными спейсерами, упакованными в тройную спираль (тройной геликат);
- гидразонные фрагменты лигандов координированы в амидной форме, ацилпиразольный фрагмент связан с катионом металла в депротонированной енольной форме;
  - координационный полиэдр лантанида может быть описан как слегка искаженная горизонтальная трехшапочная тригональная призма, основания которой образованы атомами кислорода, а атомы азота образуют вершины.

9. В спектрах люминесценции комплексов неодима(III) и самария(III) с ацилдигидразами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она регистрируются узкие полосы излучения. При наращивании алифатического спейсера до 2-3  $\text{CH}_2$ -звеньев интенсивность люминесценции возрастает и снижается, пройдя через максимум, при введении дополнительных метиленовых групп. Особенностью исследованной серии координационных соединений является более интенсивная люминесценция комплексов самария(III) по сравнению с изоструктурными комплексами европия(III). Причиной наблюдаемой аномалии является низкая эффективность переноса энергии на резонансные уровни европия из-за отклонения ширины энергетического зазора между триплетным уровнем лиганда и резонансным уровнем лантанида от оптимальных значений.

10. По данным магнетохимического исследования спейсированных биядерных комплексов гадолиния(III) парамагнитные центры связаны слабым обменным взаимодействием антиферромагнитного типа, интенсивность которого зависит от длины и природы спейсера. Для координационных соединений исследуемых лигандов с катионами диспрозия(III) наблюдается характерная частотная зависимость внешне-фазовой намагниченности, что указывает на медленную релаксацию намагниченности и проявление свойств молекулярного магнита.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

**Монография:**

1. Шульгин, В.Ф. Спейсированные биядерные комплексы меди(II). Синтез, строение, магнитные свойства / В.Ф. Шульгин, **О.В. Конник**, А.Н. Гусев / - Saarbrücken: Lambert Academic Publishing - 2015 – 160 стр. (рекомендовано к изданию Ученым советом ФГАОУ ВО «КФУ им. В.И. Вернадского», протокол № 5 от 25 мая 2016 г.)

**Статьи:**

2. **Конник, О.В.** Эффекты спейсирования в координационной химии ацилдигидразонов дикарбоновых кислот / О.В. Конник // Ученые записки Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского. Биология и химия. – 2015. - Т. 1(67), № 4. - С. 119-155.
3. Шульгин, В.Ф. Молекулярная и кристаллическая структура триядерного комплекса меди(II) с диацилдигидразином глутаровой и салициловой кислот / В.Ф. Шульгин, Э.Б. Русанов, А.И. Обух, **О.В. Конник** // Ученые записки

- Таврического национального университета имени В.И. Вернадского. Серия «Биология и химия». – 2008. - Т. 21(61), № 1. - С. 180 - 184.
4. Шульгин, В.Ф. Синтез и исследование строения биядерного комплекса меди(II) с диацилгидразином салициловой кислоты / В.Ф. Шульгин, А.И. Обух, Э.Б. Русанов, Е.А. Сарнит, **О.В. Конник** // Ученые записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского. Серия «Биология и химия». – 2008. - Т. 21(60), № 2. - С. 187 - 192.
  5. Шульгин, В.Ф. Магнитные свойства спейсерированных комплексов меди(II) // В.Ф. Шульгин, А.С. Богомяков, **О.В. Конник** // Ученые записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского. Серия «Биология и химия». – 2009. - Т. 22(61), № 2. - С. 212 - 219.
  6. Шульгин, В.Ф. Молекулярное строение и кристаллическая структура биядерного комплекса лантана с 5-гидрокси-3-метил-1-фенил-4-формилпиразолом / В.Ф. Шульгин, С.В. Абхаирова, **О.В. Конник**, М.А. Кискин, И.Л. Еременко // Ученые записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского. Серия «Биология и химия». – 2009. - Т. 22(61), № 4. - С. 332 - 337.
  7. Шульгин, В.Ф. Синтез и исследование строения биядерных комплексов меди(II) на основе ацилгидразонов N-замещенных производных аспарагиновой кислоты / В.Ф. Шульгин, Э.Б. Русанов, А.Н. Гусев, Е.А. Замниус, **О.В. Конник** // Ученые записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского. Серия «Биология и химия». – 2009. - Т. 22(61), № 4. – С. 338 - 345.
  8. Шульгин, В.Ф. Трехъядерные комплексы меди(II) с диацилгидразами алифатических дикарбоновых кислот и салициловой кислоты / В.Ф. Шульгин, А.И. Обух, **О.В. Конник**, Э.Б. Русанов, В.В. Минин // Журн. неорган. химии. – 2010. - Т. 55, № 10. - С. 1656 - 1659.
  9. Шульгин, В.Ф. Молекулярное строение биядерного комплекса лантана с сукцинилдигидразоном 1-фенил-3-метил-4-формилпиразолана-5 / В.Ф. Шульгин, З.З. Бекирова, **О.В. Конник**, Г.Г. Александров, И.Л. Еременко // Ученые записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского. Серия «Биология и химия». - 2011. - Т. 24(63), № 1. - С. 220 - 224.
  10. Шульгин, В.Ф. Синтез и исследование строения координационных соединений кобальта(II) и меди(II) с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразолоном-5 / В.Ф. Шульгин, Н.С. Певзнер, О.И. Коншина, **О.В. Конник**, Г.Г. Александров, И.Л. Еременко // Ученые записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского. Серия «Биология и химия». – 2011. - Т. 24(63), № 1. - С. 225 - 231.
  11. Шульгин, В.Ф. Синтез и молекулярная структура биядерных комплексов самария и гадолиния на основе диацилгидразонов 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она / В.Ф. Шульгин, З.З. Бекирова, **О.В. Конник**, Г.Г. Александров, И.Л. Еременко // Ученые записки Таврического

- национального университета имени В.И. Вернадского. Серия «Биология и химия». – 2011. - Т. 25(64), № 2. - С. 279 - 287.
12. Шульгин, В.Ф. Кристаллическая структура анионных комплексов европия с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразолоном-5 / В.Ф. Шульгин, С.В. Абхаирова, **О.В. Конник** Э.Б. Русанов, Г.Г. Александров, И.Л. Еременко // Ученые записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского. Серия «Биология и химия». – 2011. - Т. 24(63), № 2. – С. 402 - 407.
  13. Шульгин, В.Ф. Трехъядерный комплекс меди(II) с салицилиденгидразоном тримезиновой кислоты: синтез, строение и магнитные свойства / В.Ф. Шульгин, **О.В. Конник**, Р.И. Гуртовой, А.С. Богомяков, В.Я. Зуб, В.В. Минин // Журн. неорган. химии. – 2011. - Т. 56, № 4. - С. 644 - 649.
  14. Шульгин, В.Ф. Биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразами 1,4-циклогександикарбоновой кислоты / В.Ф. Шульгин, Ю.В. Труш, **О.В. Конник**, Э.Б. Русанов, В.Я. Зуб, В.В. Минин // Журн. неорган. химии. – 2011. - Т. 56, № 5. - С. 755 - 761.
  15. Шульгин, В.Ф. Биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразами бензолдикарбоновых кислот и пирролидином или пиперидином / В.Ф. Шульгин, Ю.В. Труш, **О.В. Конник**, Э.Б. Русанов, В.Я. Зуб, В.В. Минин // Журн. неорган. химии. – 2011. - Т. 56. - № 6. - С. 919 - 925.
  16. Шульгин, В.Ф. Спейсерированные биядерные комплексы меди(II) с салицилиденгидразами N-бензоиламинокарбоновых кислот / В.Ф. Шульгин, Е.А. Замниус, А.Н. Гусев, **О.В. Конник**, Э.Б. Русанов, В.Я. Зуб, В.В. Минин // Журн. неорган. химии. – 2011. - Т. 56, № 10. - С. 1678 - 1682.
  17. Шульгин, В.Ф. Биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразами N-бензолсульфонил-L-аспарагиновой кислоты // В.Ф. Шульгин, Е.А. Замниус, А.Н. Гусев, **О.В. Конник**, Э.Б. Русанов, В.Я. Зуб, В.В. Минин // Координац. химия. – 2011. - Т. 37, № 11. - С. 814 – 819.
  18. Шульгин, В.Ф. Синтез и строение комплекса меди(II) с  $\gamma$ -салицилиденгидразоном 2-салицилидениминоглутаровой кислоты / А.Н. Гусев, Е.А. Замниус, В.Ф. Шульгин, **О.В. Конник**, И.Л. Еременко, Г.Г. Александров // Журн. неорган. химии. – 2011. - Т. 56, № 11. - С. 1811 - 1815.
  19. Шульгин, В.Ф. Кристаллическая структура биядерного комплекса самария на основе дигидраза малоновой кислоты и 1-фенил-3-метил-4-формилпиразолона / В.Ф. Шульгин, З.З. Бекирова, **О.В. Конник**, Г.Г. Александров, И.Л. Еременко // Ученые записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского. Серия «Биология и химия». – 2012. - Т. 25(64), № 1. - С. 314 - 319.
  20. Шульгин, В.Ф. Строение и магнитные свойства комплексов меди(II) с диацилдигидразами салициловой кислоты / В.Ф. Шульгин, Е.А. Сарнит, **О.В. Конник**, Русанов Э.Б., А.С. Богомяков, В.И. Овчаренко, В.В. Минин // Координац. химия. – 2012. - Т. 38, № 1. - С. 46 – 51.

21. Шульгин, В.Ф. Структура и спектры ЭПР биядерных комплексов меди(II) с ацилдигидразонами бензолдикарбоновых кислот и трифторацетилacetона / В.Ф. Шульгин, Ю.В. Труш, **О.В. Конник**, Э.Б. Русанов, В.Я. Зуб, В.В. Минин // Журн. неорган. химии. – 2012. – Т. 57, № 2. – С. 270 - 275.
22. Шульгин, В.Ф. Синтез, структура и люминесцентные свойства координационных соединений лантанидов с 3-метил-4-формил-1-фенилпиразол-5-оном / В.Ф. Шульгин, С.В. Абхаирова, **О.В. Конник**, С.Б. Мешкова, З.М. Топилова, М.А. Кискин, И.Л. Еременко // Журн. неорган. химии. – 2012. - Т. 57, - № 3. - С. 476 - 483.
23. Шульгин, В.Ф. Магнитные свойства спейсерированных биядерных комплексов меди(II) / В.Ф. Шульгин, **О.В. Конник**, А.С. Богомяков, В.И. Овчаренко, В.В. Минин // Журн. неорган. химии. – 2012. - Т. 57, № 4. - С. 615 - 620.
24. Shul'gin, V.F. Spacer-armed copper(II) complexes with benzencarboxylic acids and trifluoroacetylacetone aroylhydrazones / V.F. Shul'gin, **O.V. Konnik**, A.N. Gusev, R. Voča, L. Dlháň, E.B. Rusanov, G.G. Alexandrov, I.L. Eremenko, W. Linert // Dalton Trans. - 2013. - V. 42, No 48. - P. 16878 – 16886.
25. Шульгин, В.Ф. Гетеролигандные координационные соединения лантанидов с 3-метил-4-формил-1-фенил-5-пиразолоном и 1,10-фенантролином / **О.В. Конник**, В.Ф. Шульгин, С.В. Абхаирова, С.Б. Мешкова, Э.Б. Русанов, В.В. Минин // Координац. химия. - 2013. - Т. 40, № 1. - С. 32 - 28.
26. Шульгин, В.Ф. Координационные соединения некоторых 3d-металлов с 3-метил-4-формил-1-фенил-пиразол-5-оном / В.Ф. Шульгин, Н.С. Певзнер, **О.В. Конник**, О.И. Коншина, Г.Г. Александров, И.Л. Еременко, А.С. Богомяков // Журн. неорган. химии. - 2014. - Т. 59, № 2. - С. 184 - 189.
27. Shul'gin, V.F. The lanthanide anionic complexes with 3-methyl-1-phenyl- 4-formylpirazol-5-one and hydroxonium cation as a counter ion / V.F. Shul'gin, **O.V. Konnik**, S.V. Abchairova, A.N. Gusev, S.B. Meshkova, A.V. Kiriyak, E.B. Rusanov, M. Hasegawa, W. Linert // Inorg. Chim. Acta. – 2013. - V. 402. - P. 33 - 38.
28. Шульгин, В.Ф. Анионные комплексы лантанидов с 3-метил-4-формил-1-фенил-5-пиразолоном / В.Ф. Шульгин, С.В. Абхаирова, **О.В. Конник**, С.Б. Мешкова, З.М. Топилова, Э.Б. Русанов, Г.Г. Александров, И.Л. Еременко // Журн. неорган. химии. – 2013. - Т. 58, № 6. - С. 769 - 774.
29. **Конник, О.В.** Координационные соединения гадолиния с диацилдигидразонами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она / О.В. Конник, З.З. Бекирова, В.Ф. Шульгин, В.В. Минин, Г.Г. Александров, И.Л. Еременко // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология – 2014. – Т. 57, № 2. С. 10 - 14.
30. **Конник, О.В.** Спейсерированные координационные соединения меди(II) на основе салицилиденгидразона иминодиуксусной кислоты / О.В. Конник, Е.А. Замниус, А.Н. Гусев, В.Ф. Шульгин // Ученые записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского. Серия «Биология и химия». – 2014. - Т. 27(66), № 3. – С. 194-203.



31. **Конник, О.В.** Трехъядерные комплексы меди(II) на основе салицилиденгидразона иминодиуксусной кислоты / О.В. Конник, В.Ф. Шульгин, Е.А. Замниус, А.Н. Гусев, В.В. Минин // Журн. неорган. химии. – 2014. - Т. 60, № 5. - С. 664-671.
32. **Конник, О.В.** Координационные соединения неодима, самария и европия с ацилдигидразонами имино-, оксо- и тиодиуксусной кислот и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она / О.В. Конник, З.З. Бекирова, В.Ф. Шульгин, С.Б. Мешкова, П.Г. Дога, С.С. Смола, Г.Г. Александров, И.Л. Еременко / Журнал неорган. химии. - 2014. - Т. 59, № 4. - С. 462 - 469.
33. Шульгин, В.Ф. Координационные соединения самария с ацилгидразонами предельных дикарбоновых кислот и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она / В.Ф. Шульгин, З.З. Бекирова, **О.В. Конник**, С.Б. Мешкова, А.В. Кириак, Г.Г. Александров, И.Л. Еременко // Журн. неорган. химии - 2014. - Т. 59, № 5. - С. 606 - 611.
34. Шульгин, В.Ф. Координационные соединения неодима(III) с ацилгидразонами предельных дикарбоновых кислот и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она / В.Ф. Шульгин З.З. Бекирова, **О.В. Конник**, С.Б. Мешкова, А.В.Кириак, Г.Г. Александров, И.Л. Еременко // Координац. химия, 2014. - Т. 40, № 6. - С. 374 - 378.
35. **Конник, О.В.** Координационные соединения диспрозия(III) с диацилгидразонами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она / О.В. Конник, В.Ф. Шульгин, З.З. Бекирова Ж.В. Доброхотова, Н.Н. Ефимов, Г.Г. Александров, И.Л. Еременко, В.М. Новоторцев // Журн. неорган. химии, 2014. - Т. 59, № 11. - С. 1481 - 1487.
36. **Конник, О.В.** Трехъядерные комплексы меди(II) на основе салицилиденгидразона иминодиуксусной кислоты / О.В. Конник, В.Ф. Шульгин, Е.А. Замниус , А.Н. Гусев, В.В. Минин // Журнал неорганической химии. - 2015. - Т. 60, № 5. - С. 664-671.

#### Патенты:

37. Триядерна координаційна сполука міді -  $\mu_3$ -[N,N',N''- трис(саліциліден)тримезиноїлтригідразинато(-6)тетракіс(піридин)тримідь(+2)]. Патент 36758 Україна, C01G3/00; В.Ф. Шульгін, **О.В. Коннік**, Р.І. Гуртовий [и др.] (Україна); Таврійський національний університет імені В.І. Вернадського. № и 2008 05933. – Заявл. 07.05.2008. – Опубл. 10.11.2008. - Бюл. № 15. – 4 с.
38. Триядерна координаційна сполука міді  $\mu_3$ -[N,N'-біс(2-гідроксибензоїл)-глутарилдигідразинато(-6)тетра(піридин) тримідь(2+)]. Патент 35989 Україна, C01G3/00; В.Ф. Шульгін, А.І. Обух, **О.В. Коннік** (Україна); Таврійський національний університет імені В.І. Вернадського. № и 2008 05944. – Заявл. 07.05.2008. – Опубл. 10.10.2008. - Бюл. № 19. – 4 с.
39. Полімерна комплексна координаційна сполука купрум - катена- $\mu$ -[N,N'-біс(2-гідроксибензиліден)-N-бензоїл-L-аспарагінато(-4)дикупрум (+2) біс(піридин)]. Патент 57642 Україна, C07D 307/00; В.Ф. Шульгін, О.М. Гусев, К.А. Замніус, **О.В. Коннік** (Україна); Таврійський національний університет

- імені В.І. Вернадського. № у 2010 09024. – Заявл. 19.07.2010. – Опубл. 10.03.2011. - Бюл. № 5. – 4 с.
40. Патент України 71203. Спейсеровані біядерні комплексні сполуки самарію(III) з ацилдигідрозонами насичених дикарбонових кислот і 1-феніл-3-метил-4-форміл-5-піразолоном., C07D 307/00; В.Ф. Шульгін, З.З. Бекірова, **О.В. Коннік**; Таврійський національний університет імені В.І. Вернадського. № у 2011 14281. – Заявл. 02.12.2011. – Опубл. 10.07.2012. – Бюл. № 13. – 4 с.
41. Біядерна координаційна сполука лантаніду з 3-метил-1- феніл-4-формилпіразол-5-оном. Патент на винахід № 98191 Україна, C07D 307/00; В.Ф. Шульгін, С.В. Абхаїрова, **О.В. Коннік** (Україна); Таврійський національний університет імені В.І. Вернадського. Заявка № а 2010 09022. Заявл. 19.07.2010. – Опубл. 25.04.2012. - Бюл. № 8 від 25.04.2012.
42. Біядерное координационное соединение лантанида с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном. Патент на изобретение № 2541460, Российская Федерация; В.Ф. Шульгин, С.В. Абхаирова, **О.В. Конник** (Российская Федерация); Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского». Заявка № 2014150187 от 30.12.2014. Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 20.08.2015.
43. Способ синтеза гетеротриядерного координационного соединения на основе салицилиденгидразона иминодиуксусной кислоты. Патент на изобретение № 2591197, Российская Федерация; В.Ф. Шульгин, **О.В. Конник**, Е.Д. Замниус, А.Н. Гусев (Российская Федерация); Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского». Заявка № 2015111919 от 21.06. 2015. Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 21.06.2016.
44. Біядерное координационное соединение [N,N'-бис(салицилиден) иминодиацетатодигидразинато(-4)]бис(пиридин) димедь(+2) Патент на изобретение № 2596040, Российская Федерация; В.Ф. Шульгин, **О.В. Конник**, Е.Д. Замниус, А.Н. Гусев (Российская Федерация); Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского». Заявка № 2014153929 от 29.12. 2014. Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 08.08.2016.

### Список цитируемой литературы

1. Ларин, Г.М. Спектры ЭПР и строение біядерных комплексов меди(II) с ацилдигідрозонами бензолдикарбоновых кислот / Г.М. Ларин, А.Н. Гусев, Ю.В. Труш [и др.] // Известия АН. Серия химическая. - 2007, № 10. - С. 1898-1905.