

Опубліковано матеріали міжнародного семінару "Сучасні проблеми координаційної хімії" (Київ, 12–14 грудня 2005 року)

Для викладачів, наукових співробітників, аспірантів і студентів.

The materials of international seminar "Modern problems of coordination chemistry (Kyiv, Desember 12–14, 2004) has been published.

For lecturers, scientists, aspirants and students.

ВІДПОВІДАЛЬНИЙ РЕДАКТОР	М.С. Слободяник, чл.-кор. НАН України, д-р хім. наук, проф.
РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ	С.А. Куліченко, канд. хім. наук, доц. (відп. секр.); В.В. Сухан, д-р хім. наук, проф.; В.К. Яцимирський, д-р хім. наук, проф.; М.Ю. Корнілов, д-р хім. наук, проф.; В.Г. Сиромятников, д-р хім. наук, проф.; В.П. Хиля, д-р хім. наук, проф.; В.М. Зайцев, д-р хім. наук, проф.; І.О. Фрицький, д-р хім. наук, проф.; Ю.М. Воловенко, д-р хім. наук, проф.; О.Ю. Колендо, д-р хім. наук, проф.
Адреса редколегії	01030, Київ, вул. Володимирська, 60, хімічний факультет; ☎ (38044) 239 33 98
Затверджено	Вченою радою хімічного факультету 26.01.07 (протокол № 5)
Атестовано	Вищою атестаційною комісією України. Постанова Президії ВАК України № 1-05/7 від 9.06.99
Зареєстровано	Міністерством інформації України. Свідоцтво про державну реєстрацію КІ № 251 від 31.10.97
Засновник та видавець	Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет" Свідоцтво внесено до Державного реєстру ДК № 1103 від 31.10.02
Адреса видавця	01601, Київ-601, б-р Т.Шевченка, 14, кімн. 43 ☎ (38044) 239 31 72, 239 32 22; факс 239 31 28

Наукова бібліотека
ім. М. Максимовича

КНУ

ім. ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



12525JB

45 - чит зал періодики та дисертц 17.08

© Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет", 2007

Скопенко В., Амірханов В. Карбациламідфосфати металів як структурні блоки для створення поліядерних координаційних сполук	3
Еременко И., Новоторцев В., Овчаренко В. Высокоспиновые координационные соединения 3d-металлов – перспективные молекулярные магнетики	8
Скопенко В., Фрицкий И. Ієрархічна самоорганізація нанорозмірних обмінних кластерів.....	14
Гарновский А., Икорский В., Гарновский Д., Васильченко И., Бурлов А., Ураев А. Ферромагнитные комплексы азометиновых лигандов	19
Єзерська Ю., Кокозей В., Озаровський А. ЕПР у сучасній координаційній хімії. Спін-спінові взаємодії між атомами Cu(II) в поліядерних комплексах	22
Скопенко В., Кокозей В. Новые подходы к синтезу гетерополиядерных комплексов.....	27
Цинцадзе Г., Цинцадзе М. Исследование в области координационной химии металлов с аминами, амидами, гидразидами и гидразонами	34

CONTENTS

Skopenko V., Amyrkhanov V. Carbacylamidophosphates of the metals as building blocks for synthesis of polynuclear coordination compounds	3
Eremenko I., Novotortsev V., Ovcharenko V. High-spin coordination compounds of 3d-metals – perspective molecular magnets.....	8
Skopenko V., Fritsky I. Hierarchical self-assembly of nano-sized exchange clusters.....	14
Gasrnovskii A., Ikorskii V., Garnovskii D., Vasilchenko I., Burlov A., Uraev A. The ferromagnetic complexes of azomethine ligands.....	19
Jezierska J., Kokozay V., Ożarowski A. EPR in modern coordination chemistry	22
Skopenko V., Kokozay V. New approaches to synthesis of heteropolynuclear complexes.....	27
Tsintsadze G., Tsintsadze M. Study on coordination chemistry of metals with amines, amides, hydrazides and hydrazones	34

КАРБАЦИЛАМІДОФОСФАТИ МЕТАЛІВ ЯК СТРУКТУРНІ БЛОКИ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ПОЛІАДЕРНИХ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК

Розглянуто деякі координаційно-хімічні властивості лігандів карбациламідодифосфатного (КАФ) типу – *P,N*-заміщених структурних аналогів β-дикетонів. Показано, що координаційно ненасичені комплекси *d*- та *f*-металів складу ML_2 або ML_3 (де *M* – *d*- або *f*-метал, *L* – КАФ ліганд у депротонованому стані) можуть бути використані як структурні блоки для створення бі-, тетра- та поліядерних сполук.

Some of coordination chemical properties of carbacylamidophosphate (CAPH) type ligands – *P, N*-substituted structural analogues of β-diketones – are presented. It has been shown, that unsaturated *d*- and *f*-metals complexes of the composition ML_2 or ML_3 (where *M* – *d*- or *f*-metal ion, *L* – CAPH ligand in deprotonated form) may be used as building blocks for the synthesis of bi-, tetra- and polynuclear compounds.

Останні десятиріччя систематично збільшується кількість робіт, присвячених синтезу, вивченню властивостей і будови фосфоровмісних сполук. Це зумовлено зростанням значення останніх у різноманітних сферах життя та виробництва, перш за все в біології, фармакології, медицині. Особливе місце, на наш погляд, посідають численні представники карбациламідодифосфатів (КАФ) – сполук, що мають у своєму складі цікавий функціональний фрагмент – $C(O)N(H)P(O)=$. З одного боку, карбациламідодифосфати фактично є *P*-, *N*-заміщеними аналогами таких широко відомих бідентатно-хелатуючих лігандів, як β-дикетони, комплекси, на основі яких уже давно широко використовуються [10; 2–5]. З іншого боку, наявність у структурі КАФ фосфорильної групи, що має велику спорідненість до іонів багатьох металів, слабо кисла природа амідного атома гідрогену, що передбачає можливість існування КАФ сполук як у нейтральній, так і депротонованій формі, зумовлюють цікаві координаційно-хімічні властивості, не притаманні β-дикетонам. На сьогодні "класичні" моноядерні координаційні сполуки КАФ лігандів досліджено достатньо докладно. Розроблено оптимальні методи синтезу цих сполук, вивчено структури, спектральні та хімічні властивості [6].

Попередні дослідження показали, що сполуки металів загальної формули ML_n (де *M* – метал, *L* – ліганд), до складу яких КАФ ліганд входить у депротонованій формі, є координаційно ненасиченими та схильні до координації додаткових лігандів або до утворення бі- та поліядерних координаційних сполук. Це означає, що фактично карбациламідодифосфати металів можна використовувати як структурні блоки для цілеспрямованого синтезу багатоядерних комплексів, які можуть бути основою для створення сучасних матеріалів з корисними магнітооптичними властивостями. У представленій роботі розглянуто основні результати, одержані на сьогодні в цьому напрямку.

З метою дослідження структурних змін, які відбуваються за депротонування КАФ лігандів, було вивчено будову солей лужних металів і талію в кристалічному стані. Виявилося, що натрієва і талієва солі [8] кристалізуються у вигляді центросиметричних димерів, що утворюються за участю місткових атомів кисню фосфорильних груп. Ці димери, у свою чергу, є структурними одиницями нескінченних полімерних ланцюгів, утворених за рахунок додаткових контактів іонів металів з електровід'ємними атомами нітрогену та кисню КАФ лігандів (рис. 1).

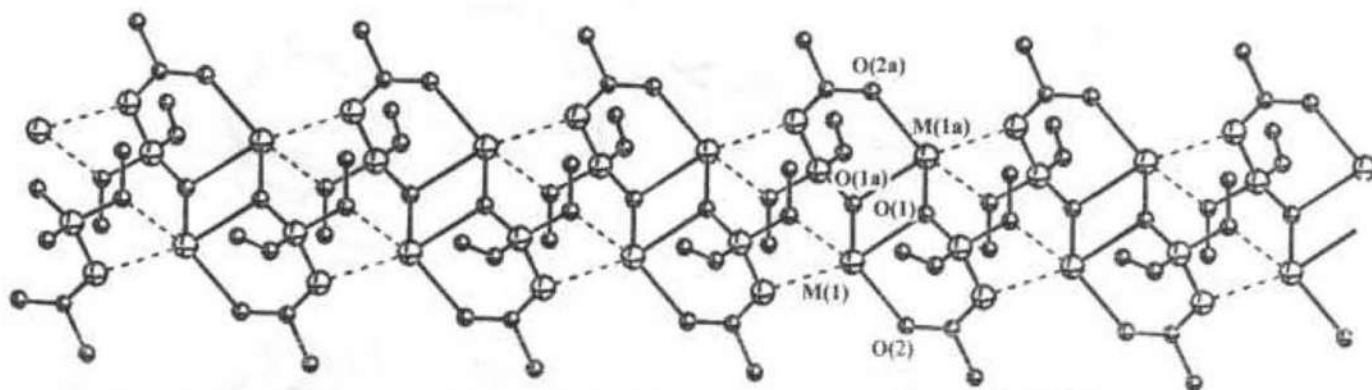


Рис. 1. Полімерний ланцюг з димерних комплексів натрію і талію з диметил-*N*-трихлороацетиламідодифосфатом

Також у вигляді димерів, які утворилися за рахунок місткової функції фосфорильної групи, кристалізуються комплекси двовалентних кобальту та нікелю з *N,N'*-дибензил-*N''*-трихлороацетилфосфортриамідом [7]. Однак, об'ємні КАФ ліганди в цьому випадку не сприяють утворенню полімерних ланцюгів. Доповнення координаційних чисел центральних атомів здійснюється за участю молекул ізопропанолу (розчинника) (рис. 2)

За наявності у складі замісників при функціональному фрагменті $-C(O)N(H)P(O)=$ донорних атомів утворення бі- та поліядерних координаційних сполук може здійснюватись за участю останніх. Наприклад, димери на основі комплексу міді з КАФ лігандом [8], що містить морфоліновий замісник біля фосфорильної групи, утворені за рахунок атомів кисню морфолінових кілець (рис. 3).

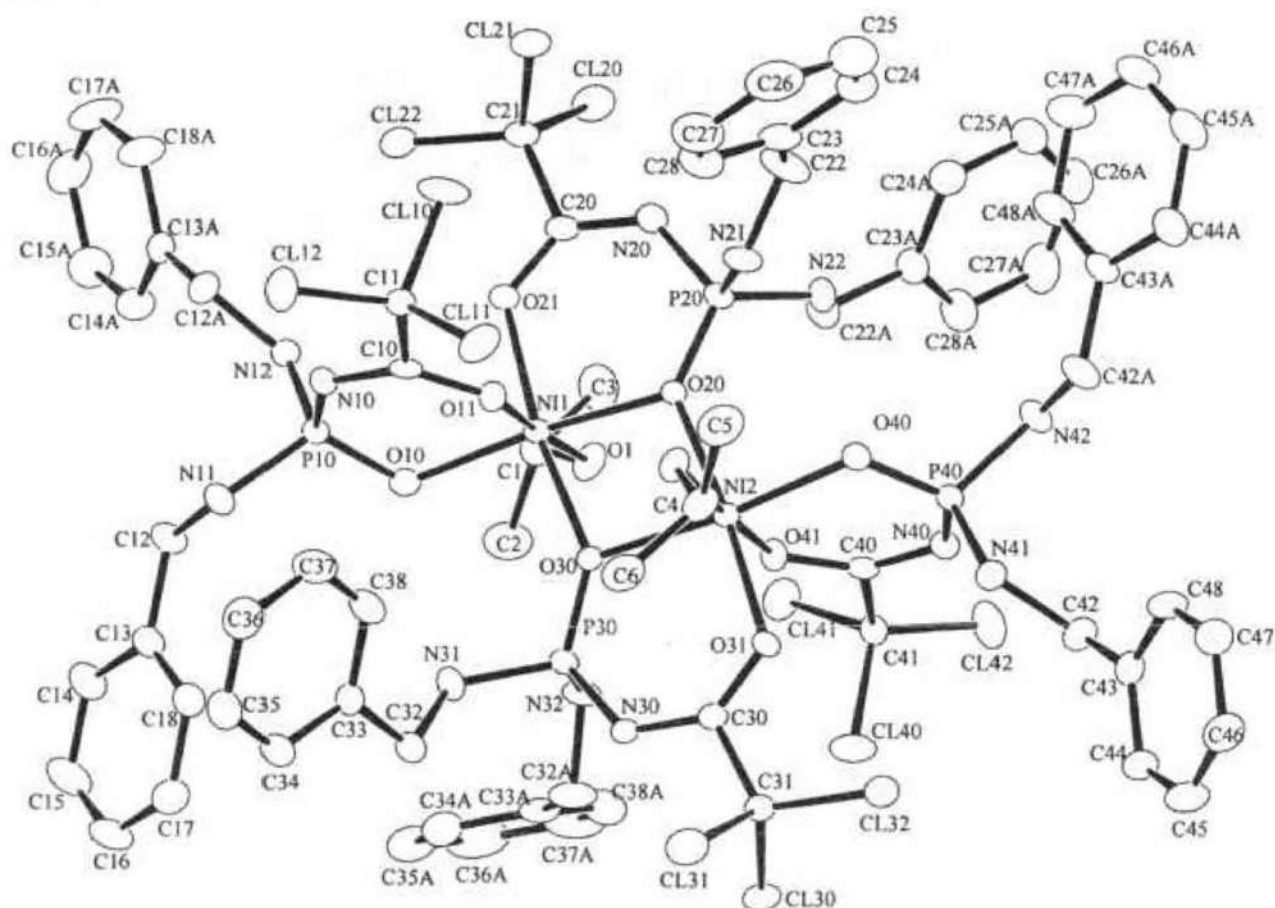


Рис. 2. Димерні комплекси кобальту(II) і нікелю(II) складу $[\text{CoL}_2(\text{iPrOH})]_2$ та $[\text{NiL}_2(\text{iPrOH})]_2$ (HL = N,N'-дибензил-N''-трихлороацетилфосфортриамід)

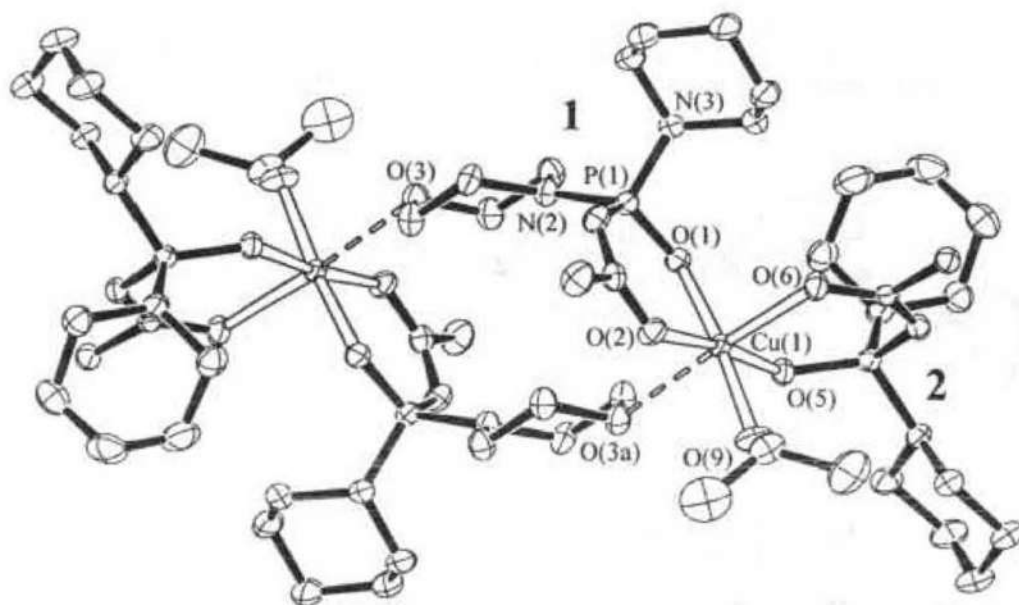


Рис. 3. Будова димерного комплексу міді з диморфолідо-N-бензоїлфосфортриамідом

Можливість утворення біядерних біметалевих комплексів з використанням додаткових донорних можливостей амідного атома нітрогену функціонального фрагменту $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{P}(\text{O})=$ було продемонстровано на прикладі комплексу $\text{Na}[\text{AgL}_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. Справді, при розгляді структурних даних уперше було зафіксовано N-координацію ліганду КАФ типу (рис. 4). Іон натрію утворює контакти із фосфорильним лігандом через

атоми кисню CO- та PO-груп, іон срібла координовано до КАФ ліганду через атом нітрогену [1].

Використання координаційно ненасичених трис-комплексів лантанідів з КАФ лігандами та потенційно місткових додаткових нейтральних лігандів – молекул γ,γ' -дипіридилу, дозволило нам здійснити цілеспрямований синтез біядерних сполук типу



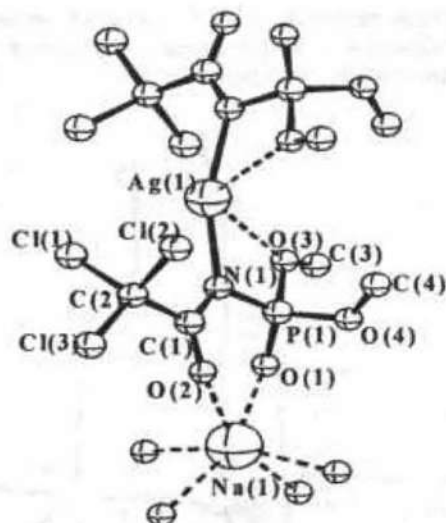
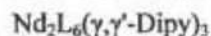


Рис. 4. Будова аніонного комплексу срібла з диметил-N-трихлороацетиламідфосфатом

Конструювання таких комплексів передбачає гептакоординацію центрального атома (ц. а.), тому виділити в кристалічному стані сполуку згаданого складу нам вдалося саме для лютецію (рис. 5).

Вплив природи ц. а. лантаноїду, перш за все його радіуса, на склад і будову біядерних комплексів на основі КАФ лігандів було продемонстровано на прикладі вивчення координаційної сполуки неодиму з N,N'-тетраетил-N''-трихлороацетилфосфортриамідом і містковим гетероароматичним лігандом – γ,γ' -дипіридиллом [1]. Якщо для лютецію як ц. а. характерна гептакоординація, то для неодиму найчастіше реалізується октакоординація. Саме тому, до складу біядерного комплексу неодиму ввійшли три ліганди дипіридилу:



– один містковий і два кінцеві (рис. 6).

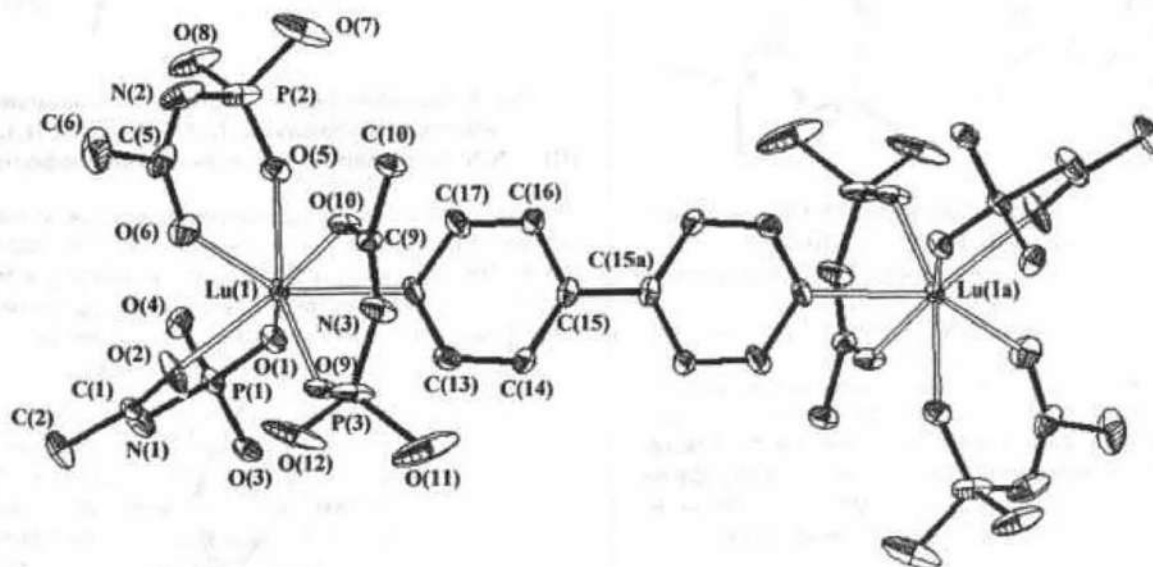


Рис. 5. Біядерні "КАФ-комплекси" з додатковими містковими лігандами. Молекулярна структура $\text{Lu}_2\text{L}_6 \mu\text{-(}\gamma,\gamma'\text{-Dipy)}$ (HL = диметил-N-трихлороацетиламідфосфат)

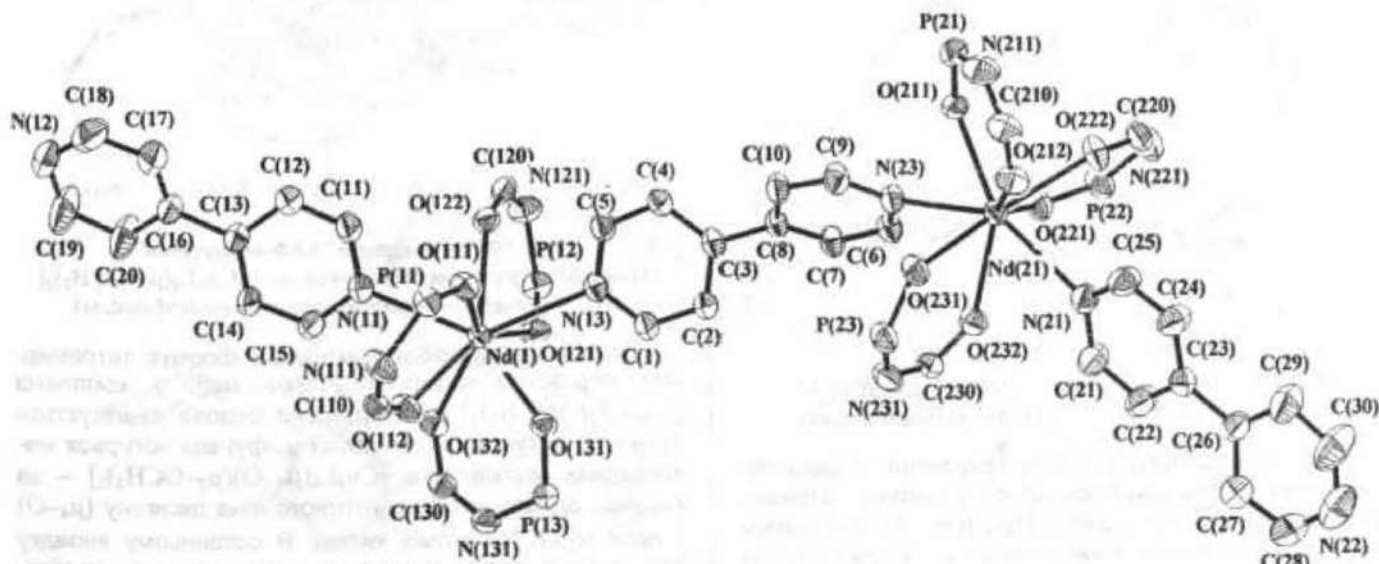


Рис. 6. Біядерні "КАФ-комплекси" з додатковими містковими лігандами. Молекулярна структура $\text{Nd}_2\text{L}_6 (\gamma,\gamma'\text{-Dipy})_3$ (HL = N,N'-тетраетил-N''-трихлороацетилфосфортриамід)

Структура синтезованого комплексу міді з N,N' -тетраетил- N'' -трихлороацетилфосфортриамідом показала, що бідентатно-місткову функцію з координацією до двох іонів міді може виконувати, наприклад, молекула 1,4-діоксану (рис. 7). Усі фосфорильні ліганди у структурі цього комплексу координовані бідентатно з утворенням шестичленних металоциклів. Атоми кисню фосфорильних і карбонільних груп мають *цис*-розташування в поліедри одна відносно до іншої. Координаційним поліедром (КП) іона міді є квадратна піраміда. П'яте (аксіальне) положення займає атом кисню молекули діоксану [8].

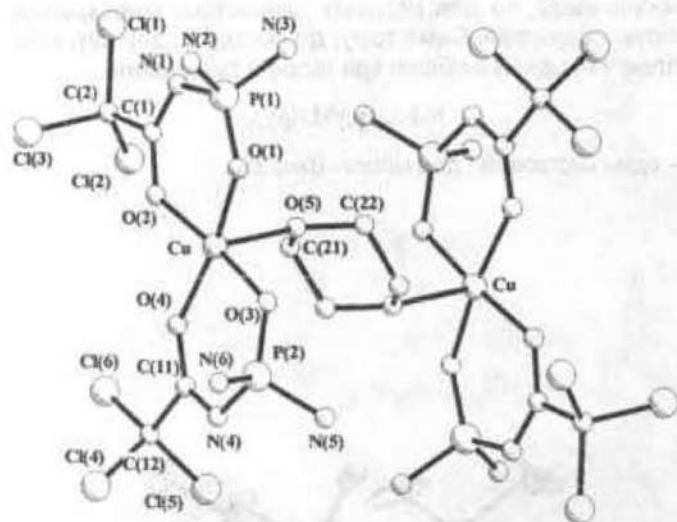


Рис. 7. Молекулярна будова біядерного "КАФ-комплексу" міді складу $Cu_2L_4\mu\{-O(CH_2CH_2)_2O\}$ (HL = N,N' -тетраетил- N'' -трихлороацетилфосфортриамід)

Схильність до утворення димерів виявив комплекс хрому(III) з диметил- N -трихлороацетиламідфосфатом (рис. 8). Незважаючи на те, що в реакційній суміші було створено мольне співвідношення метал – ліганд 1:3, з маточного розчину викристалізувався димерний комплекс. Бідентатно-місткову функцію при цьому виконують атоми кисню метоксигруп (метанол використовувався як розчинник).

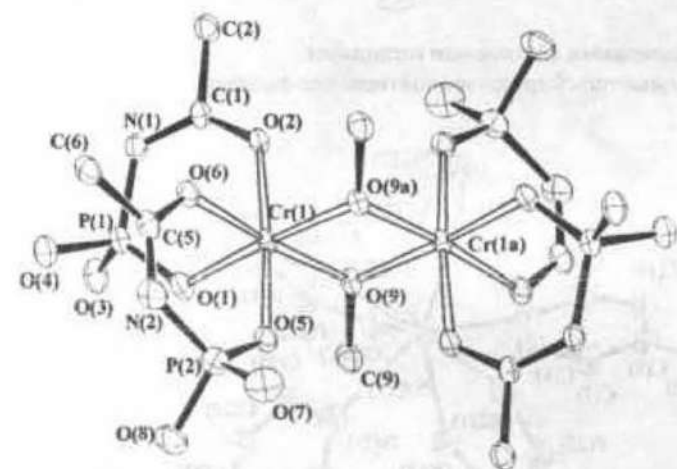


Рис. 8. Будова димеру складу $[Cr_2L_4(\mu_2-OCH_3)_2]$ (HL = диметил- N -трихлороацетиламідфосфат)

Комплекс кобальту(II) з N,N' -тетраетил- N'' -бензоїлфосфортриамідом кристалізується у вигляді тетрамеру складу $Co_4L_4(OCH_3)_4(НОСН_3)_4$ (рис. 9). Тетрамерний каркас утворюють чотири атоми кобальту і чотири атоми кисню метоксигруп. Атоми кисню метоксигруп в обох структурах виконують тридентатно-місткову функцію, координуючись до трьох атомів кобальту.

КАФ ліганди координовані бідентатно через атоми кисню карбонільної та фосфорильної груп з утворенням шестичленного металоциклу.

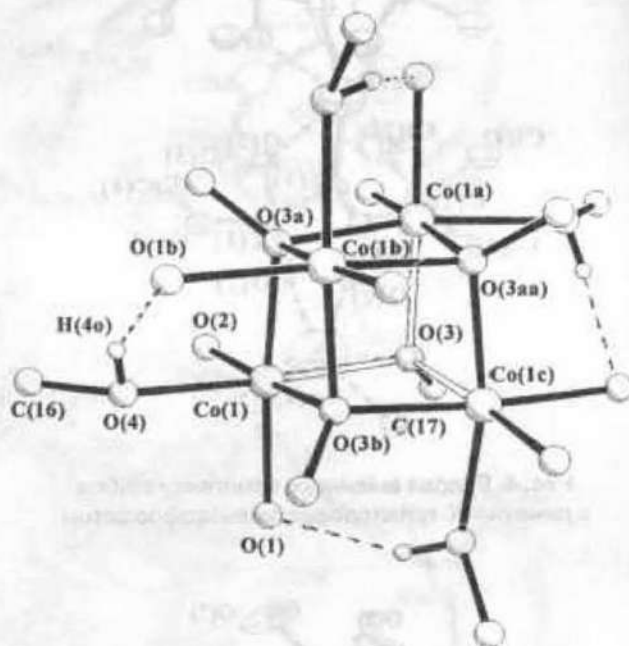


Рис. 9. Фрагмент будови тетрадерного комплексу кобальту(II) складу $Co_4L_4(OCH_3)_4(НОСН_3)_4$ (HL = N,N' -тетраетил- N'' -трихлороацетилфосфортриамід)

При отриманні координаційних сполук у неводних розчинниках наявність слідових кількостей води може викликати частковий гідроліз. Такі продукти – комплекси $Cu(II)$ на основі диметил- N -трихлороацетиламідфосфату вдалося виділити у кристалічному стані (рис. 10, 11).

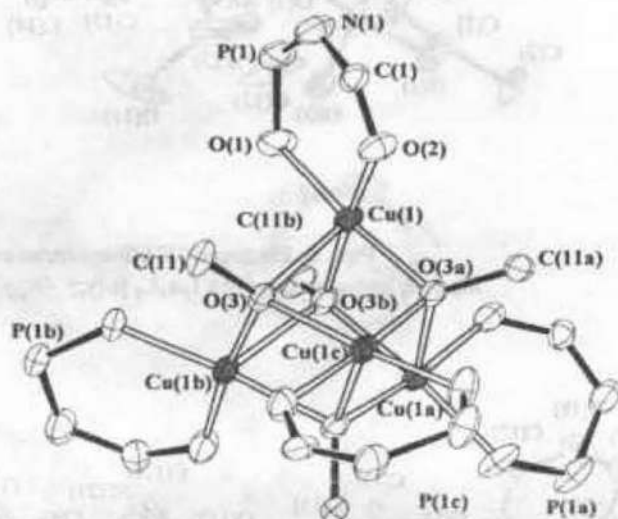


Рис. 10. Тетрадерні "КАФ-комплекси". Фрагмент структури комплексу міді $[Cu_4L_4(\mu_3-OCH_3)_4]$ (HL = диметил- N -трихлороацетиламідфосфат)

Основу будови обох комплексів формує тетрамерний каркас із чотирьох атомів міді: у комплексі $[Cu_4L_4(\mu_3-OCH_3)_4]$ кубаноподібна будова реалізується тільки за рахунок тридентатної μ_3 -функції чотирьох метоксидних містків, а в $[Cu_4L_4(\mu_4-O)(\mu_2-OCH_3)_2]$ – за рахунок одного чотиридентатного іона кисню (μ_4-O) і двох μ_2-OCH_3 атомів кисню. В останньому випадку тетрадерний оксо-метоксо комплекс утримується містковим атомом кисню, який розміщено в центрі викривленого тетраедра з чотирьох атомів міді та двома містковими метоксо-групами. Координаційне оточення міді –

плоский квадрат, відстань між двома атомами міді, які з найближчим своїм координаційним оточенням (Cu_2O_6) належать одній площині й мають спільний метоксидний місток, становить 2.85 Å. Шестичленні металоцикли за участю фосфорильних лігандів практично площинні й теж майже задовольняють площину Cu_2O_6 . Це можна пояснити досить ефективним розгалуженням π -електронної густини на згаданих вище фрагментах.

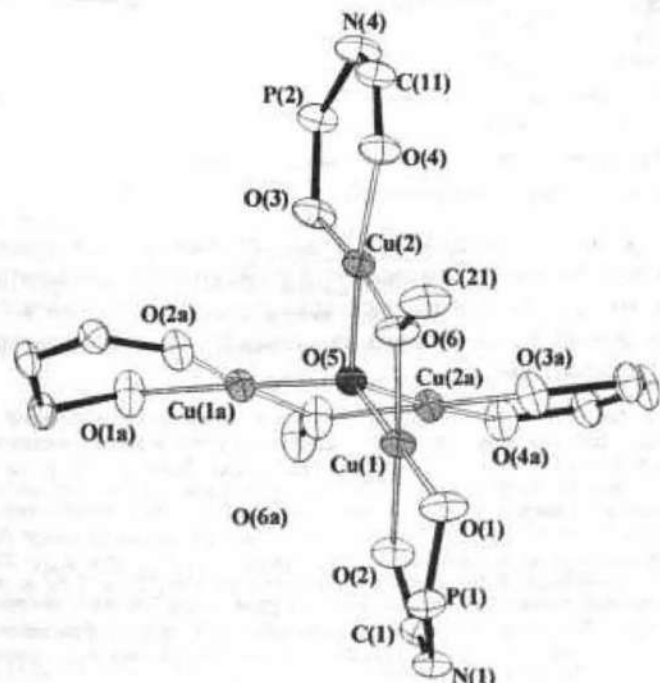


Рис. 11. Тетраядерні "КАФ-комплекс".

Фрагмент структури комплексу міді



(HL = диметил-N-трихлороацетиламідфосфат)

Схильність КАФ лігандів до утворення асоціатів було продемонстровано на прикладі структури $(\text{PPh}_4)_2[\text{Na}_4\text{L}_6]$ (рис. 12). Цю сполуку одержано в кристалічному стані при спробах синтезу солі $(\text{PPh}_4)\text{L}$. До її складу входять два катіони тетрафенілфосфонію та двозарядний аніон $[\text{Na}_4\text{L}_6]^{2-}$ (рис. 12). Комплексний аніон побудований із чотирьох іонів натрію, які пов'язані між собою за рахунок бідентатно-місткової функції атомів кисню фосфорильних груп ацидогенів [8].

Будову полімерного комплексу міді на основі диморфолідо-N-бензоїлфосфортриаміду (рис. 13) певною мірою можна розглядати як похідну від димерного комплексу з містковими молекулами діоксану (рис. 7). У цьому випадку депротоновані КАФ ліганди утворюють екваторіальну площину в октаедричному оточенні центрального атома міді з утворенням плоских шестичленних металоциклів. Нейтральні фрагменти складу CuL_2 об'єднуються в нескінченні лінійні ланцюги за рахунок подовжених аксіальних контактів з атомами кисню морфолінових замісників біля фосфорильних груп [8].

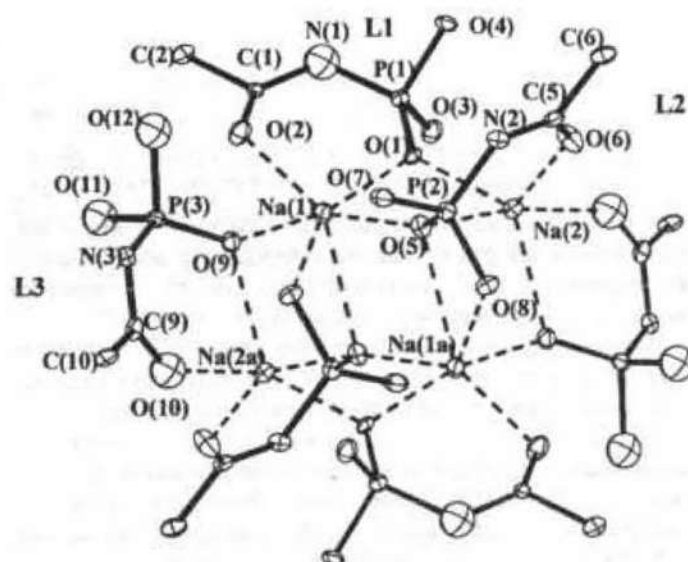
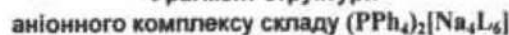


Рис. 12. Тетраядерні "КАФ-комплекс".

Фрагмент структури



(HL = диметил-N-трихлороацетиламідфосфат)

На основі ненасичених *трис*-комплексів і місткового нейтрального ліганду – γ,γ' -біпіридилу (γ,γ' -Dipy) були отримані димерні сполуки типу $[\text{Ln}_2\text{L}_6(\mu-\gamma,\gamma'\text{-Dipy})]$. Після заміни додаткового місткового ліганду γ,γ' -Dipy його подовженим аналогом – 1,2-біс(4-піридил)етиленом (DPE) було одержано полімерні координаційні сполуки складу $[\text{LnL}_3\text{DPE}]_n$. Фрагмент будови подано на рис. 14.

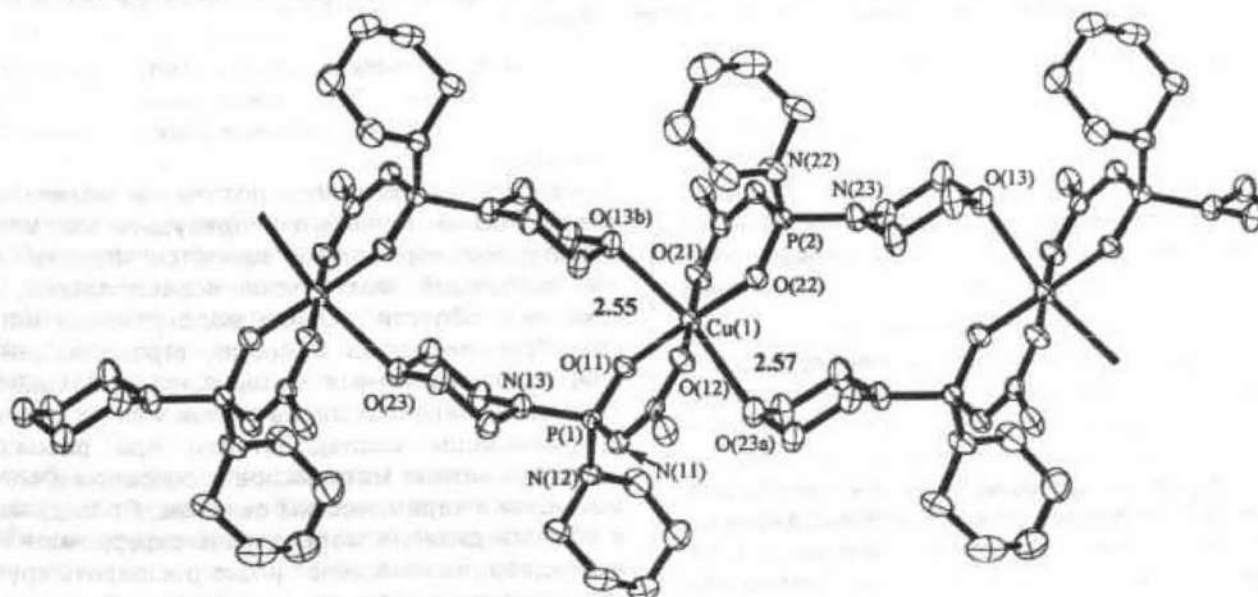


Рис. 13. Координаційні полімери на основі КАФ лігандів. Фрагмент структури комплексу $[\text{CuL}_2]_n$

(HL = диморфолідо-N-бензоїлфосфортриамід)

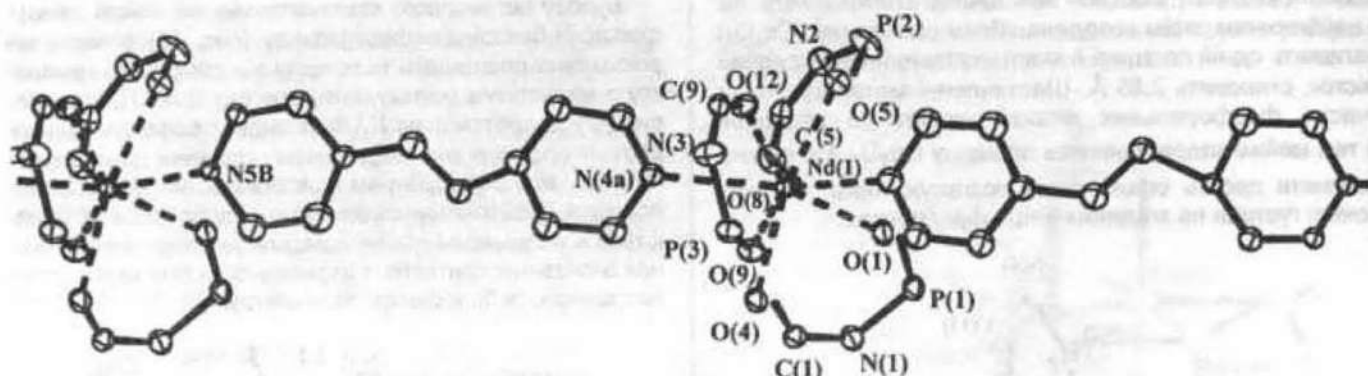


Рис. 14. Координаційні полімери на основі КАФ лігандів. Фрагмент структури комплексу $[NdL_3 \cdot \mu-(DPE)]_n$ (HL = диметил-N-трихлороацетиламідодифосфат)

Підсумовуючи розглянуті дані, дійшли таких висновків:

- "прости" солі складу ML_2 або ML_3 (де M – d- або f-метал, а L – карбаціламідодифосфатний ліганд у депротонованому стані), мають ненасичену координаційну сферу та, як наслідок, схильні до утворення ди-, тетра- й полімерних координаційних часток;

- для комплексів d-металів на основі КАФ лігандів тенденція до утворення асоціатів є настільки характерною, що одержання моноядерних комплексів перетворюється на досить складне завдання. Металеві центри об'єднуються за рахунок місткових атомів кисню фосфорильних або карбонільних груп. Наявність донорних центрів у складі замісників біля фосфорильних, чи карбоксильних груп також сприяє утворенню асоціатів;

- ди- та полімерні комплекси лантанодів вдалося синтезувати за рахунок використання стеричних особливостей лантанодних трис-комплексів та додаткових нейтральних лігандів, що виконують бідентатно-місткову функцію;

- на основі одержаних експериментальних даних можна очікувати одержання в майбутньому різнометалевих ди- та полімерних комплексів d- та f-металів на основі КАФ лігандів із специфічними магнітними властивостями.

1. Амирханов В.А. Координаційна хімія карбаціламідодифосфатів : Дис. ... д-ра хім. наук. – К., 2002. 2. Lanthanide probe in life, chemical and earth sciences, theory and practice / Ed. J.C.G. Buenzli, G.R. Chopin. – Amsterdam, 1989. 3. Moril T. Lanthanide shift reagents in stereochemical analysis. – Deerfield Beach, FL, 1986. 4. Morton R.C. // Anal. chem. – 1990. – Vol. 62, № 17. – P. 1841–1845. 5. Silva F.R., Goncalves de Longo R., Malte O.L. et al. // Phys. chem. chem. phys. – 2000. – Vol. 2, № 23. – P. 5400–5403. 6. Skopenko V.V., Amirkhanov V.M., Silva T.Yu et al. // Uspekhi Khimii (Russ. Chem. Rev.). – 2004. – Vol. 73 (8). – P. 797. 7. Trush E.A., Amirkhanov V.M., Ovchinnikov V.A. et al. // Polyhedron. – 2003. – Vol. 22. – P. 1221–1229. 8. Trush V.A., Gubina K.E., Amirkhanov V.M. et al. // Polyhedron. – 2005. – Vol. 24. – P. 1007–10014. 9. Trush V.A., Swiatek-Kozłowska J., Skopenko V.V., Amirkhanov V.M. // Z. naturforsch. – 2001. – Vol. 56b. – P. 249–255. 10. Wenzel N.J. NMR Shift Reagents. – Boca Raton, FL, 1987.

Надійшла до редколегії 19.12.06

И. Еременко, д-р хім. наук, В. Новоторцев, д-р хім. наук, В. Овчаренко, д-р хім. наук

ВЫСОКОСПИНОВЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 3d-МЕТАЛЛОВ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНЕТИКИ

На примерах полиядерных структур с высокоспиновыми атомами 3d-металлов VII и VIII групп рассмотрены случаи проявления ферромагнетизма, а также способы химического конструирования магнитоактивных молекул.

The phenomena of ferromagnetism as well as ways of chemical designing of magnetoactive molecules are considered for the cases of polynuclear structures with high-spin 3d-metals atoms of the VII and VIII groups.

Введение. Ферромагнетики принадлежат к числу тех материалов, которые составляют фундамент современной цивилизации. Известны два типа ферромагнетиков – металлические (железо, кобальт, сплавы типа Co_5Sm и др.) и ионные (типа Fe_3O_4 , $CoFe_2O_4$ и др.). И в тех, и в других носителями магнетизма являются атомы (или ионы) металлов с незаполненными внутренними d- или f-электронными оболочками; именно d- и f-электроны ответственны за магнетизм.

Однако на закате ушедшего века на химической сцене появился новый, третий тип – молекулярные ферромагнетики. "Строительным" материалом для них являются органические парамагнитные молекулы (стабильные радикалы и полирадикалы, высокоспиновые молекулы типа карбенов и т.д.) или парамагнитные комплексы, в которых ионы металлов, носители магнетизма, заключены в лигандную оболочку из органических молекул. Химики научились производить такой "спиновый" материал разнообразной структуры и спиновой плотности и конструировать

из него новые молекулярные магнетики. При этом принципиально важным моментом является то, что сборка материала ведется из отдельных молекул управляемыми химическими методами.

Разработка принципов получения молекулярных магнетиков и понимание присущих им магнито-структурных корреляций является фундаментальной проблемой. Фактически, исследователи, работающие в области дизайна молекулярных магнетиков, бросили вызов природе, ограничившей круг природных магнитных материалов небольшим количеством переходных металлов или их оксидов и направляющей исследователей при расширении числа магнитных материалов в основном к сплавам металлов и керамическим оксидам. Проводимые же в области дизайна молекулярных ферромагнетиков исследования позволяют резко расширить круг магнитоактивных соединений и магнитных материалов, т.е. существенно пополнить элементную базу новой техники. Кроме того, возможность дизайна мо-

лекулярных магнетиков с использованием обычных мягких синтетических подходов, типичных для органической химии и химии координационных соединений, таит в себе принципиальную возможность создания новых магнитных материалов с помощью технологии альтернативной традиционным металлургическим методам и энергоемким методам получения оксидных магнитоактивных керамик. Нельзя не отметить, что число исследований в области дизайна молекулярных ферромагнетиков стремительно нарастает. При этом заложенная в самой идее молекулярных ферромагнетиков высокая *интеграционность* проблемы вовлекла в данную область как специалистов, работающих в неорганической, металлоорганической или органической химии, так и специалистов в области материаловедения, химической физики, физики твердого тела, физики магнетизма, биологии и медицины.

Бурное развитие исследований в области молекулярного магнетизма привело к созданию новой области экспериментальных и прикладных исследований – *спинтроники* [1, с. 104], в базе которой лежит систематическая разработка синтеза молекулярных магнетиков, необходимых для их детальной физико-химической паспортизации и последующих технологических испытаний.

Уже сегодня отчетливо видны высокие инновационные технологии создания молекулярных магнитов на основе одной молекулы (одномолекулярные магниты) и области использования новых магнитных материалов: магнитная защита от низкочастотных полей; трансформаторы и генераторы малого веса; гибкие низкотемпературные процессоры; магнитные накопители информации нового типа; увеличение плотности информации; квантовый компьютеринг; манипуляторы поляризованного света в интегральных оптических устройствах; жидкие и коллоидные магниты; генерация магнитных изображений и контроль за имплантатами в медицине; создание магнитных материалов и устройств, не требующих изоляции при контакте с токопроводящими материалами [6, с. 124; 5]. При этом потенциальными потребителями материалов данного типа могут быть: научное приборостроение; криогенная техника; современные информационные технологии; медицина и энергетика.

Молекулярные магнитные кристаллы – ферромагнетики нового типа. Молекулярный магнетизм – это по сути супрамолекулярное явление, поскольку он порождается коллективными свойствами компонентов, обладающими неспаренными электронами, и зависит от их относительного расположения в организованных ансамблях и кристаллических структурах. Инженерия молекулярных магнитных систем требует поиска новых высокоспиновых металлосодержащих компонентов с соответствующим размещением их в подходящих полиядерных или супрамолекулярных ансамблях так, чтобы в результате обменных взаимодействий между спинами возникало их упорядоченное расположение [5, 11, 10, 18]. Несомненно, в этой области особый интерес представляет поиск веществ, обладающих молекулярным ферромагнетизмом.

Проблема определенной межмолекулярной организации молекул в высокоэффективный обменно-связанный макроансамбль – ключевая в конструировании молекулярных магнетиков, в том числе, молекулярных ферри- и ферромагнетиков. Однако для

большинства известных типов молекулярных магнетиков практически полностью отсутствуют методы управляемого воздействия на структуру многоспиновой системы. Как правило, проявление ферромагнетизма для кристаллов высокоспиновых комплексов пока еще дело случайное, хотя некоторые корреляции между структурой кристалла и его магнитными свойствами все-таки уже найдены. Одним из таких примеров является соединение



содержащее атом кобальта(II) ($S = 3/2$) в тетраэдрическом окружении хелатного амидинового лиганда и двух концевых карбоксилатных групп [3; 7]. Кристаллы 1 проявляют магнитные свойства весьма необычные для мономерной молекулы. В области гелиевых температур у комплекса появляются ферромагнитные свойства, причем при температуре 2 К наблюдается петля гистерезиса с коэрцитивной силой 2 КОе (рис. 1). Такой эффект возможен из-за наличия межмолекулярных спин-спиновых взаимодействий, которые особенно сильно проявляются при низких температурах за счет сжатия элементарной ячейки кристалла и, как результат, сближения магнитных центров. Анализ кристаллической упаковки молекул 1 в кристалле при -110°C показал наличие водородных связей $\text{O}(\text{OOCR})\dots\text{H-N}(\text{амидин})$ и стэкинг взаимодействия между соседними молекулами (рис. 2), которые потенциально могут служить каналами межмолекулярного обмена [7].

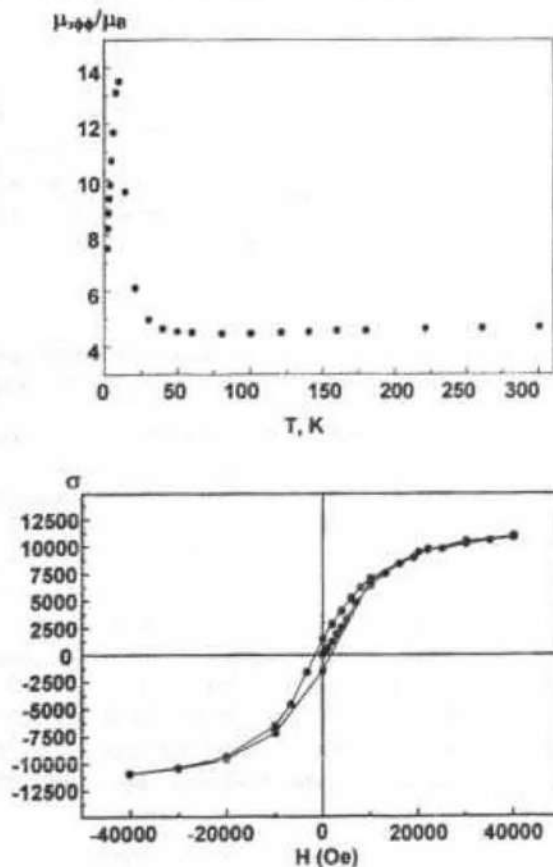


Рис. 1. Магнитные свойства $\text{Co}(\text{Me}_3\text{CCOO})_2\{2,6\text{-H}_2\text{N}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{-NH}(\text{MeC}=\text{NH})\}$

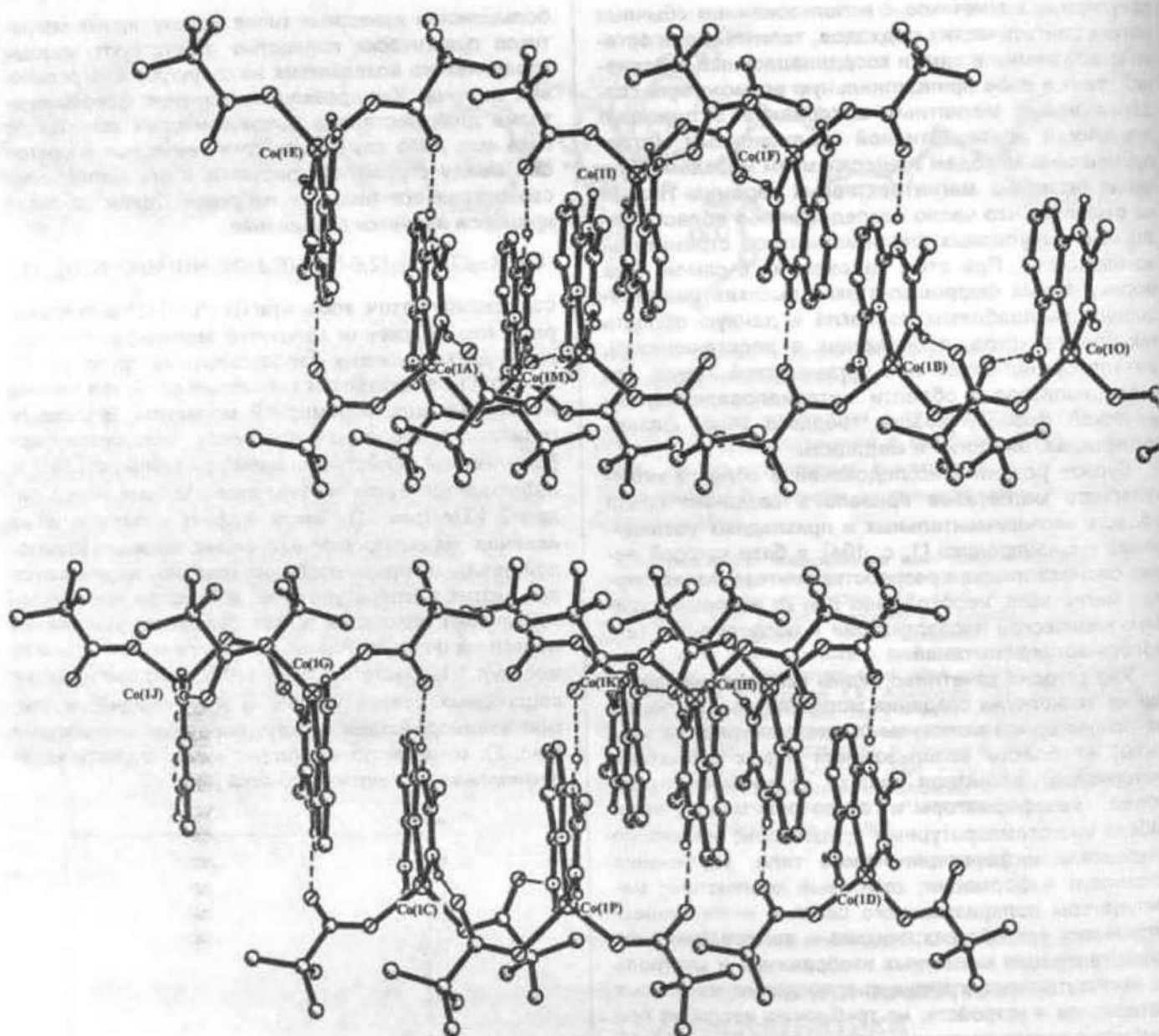
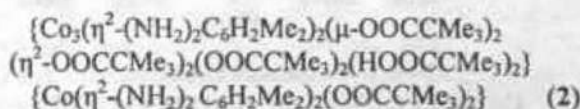


Рис. 2. Фрагмент кристаллической упаковки мономера $\text{Co}(\text{Me}_3\text{CCOO})_2\{\text{H}_2\text{N}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{NH}(\text{MeC}=\text{NH})\}$

Формальное "диамагнитное разбавление" исходного "спинового" материала в кристалле путем появления сольватных молекул бензола и пивалиновой кислоты приводит к драматическим изменениям магнитных свойств вещества, которое проявляет антиферромагнитные характеристики. При этом существенно меняется кристаллическая упаковка, и молекулы магнитного мономера оказываются блокированы диамагнитными бензолом и кислотой (рис. 3) [7].

Кроме "диамагнитного" встречается и "магнитное" разбавление в кристалле магнетиков, которое иногда приводит к неожиданным результатам. Так, сокристаллизат



состоит из магнитного мономера с атомом $\text{Co}(\text{II})$ ($S = 3/2$) в октаэдрическом окружении из двух хелатных орто-фенилендиаминовых лигандов и двух карбоксилатных групп с концевым типом координа-

ции, а также из магнитной трехъядерной молекулы, в которой высокоспиновые атомы кобальта связаны за счет карбоксилатных мостиков. Оба этих компонента формируют супрамолекулярные цепи (вдоль оси c) с чередующимися моно- и трехъядерными магнитными фрагментами за счет водородных связей между протонами NH_2 -групп лиганда мономера и атомами O -хелатирующих карбоксилатных анионов и $\text{C}=\text{O}$ -групп координированных молекул пивалиновой кислоты периферийных атомов тримера ($\text{H}(1\text{N}3)\dots\text{O}(8)$ 2.107(7)Å, $\text{H}(1\text{N}4)\dots\text{O}(6)$ 1.997(5)Å) [9] (рис. 4).

Ниже 5 К для 2 наблюдается магнитный фазовый переход и петля гистерезиса с коэрцитивной силой 2 KOe (рис. 5). Это первый пример полимерного кобальторганического ферромагнетика [2]. Наконец, в кристалле возможно образование ансамблей из металлосодержащих магнитных молекул и органических радикалов, также имеющих неспаренные электроны [9; 12; 14; 15; 17].

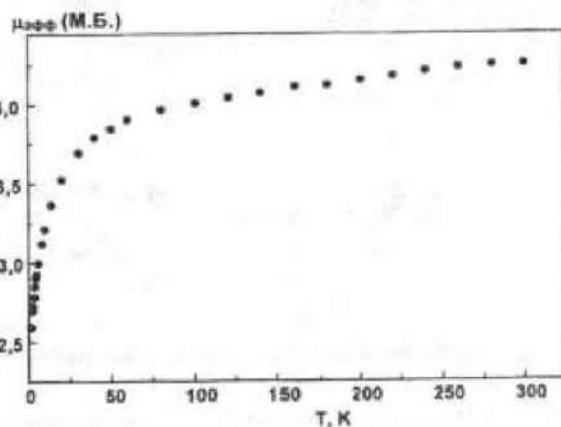
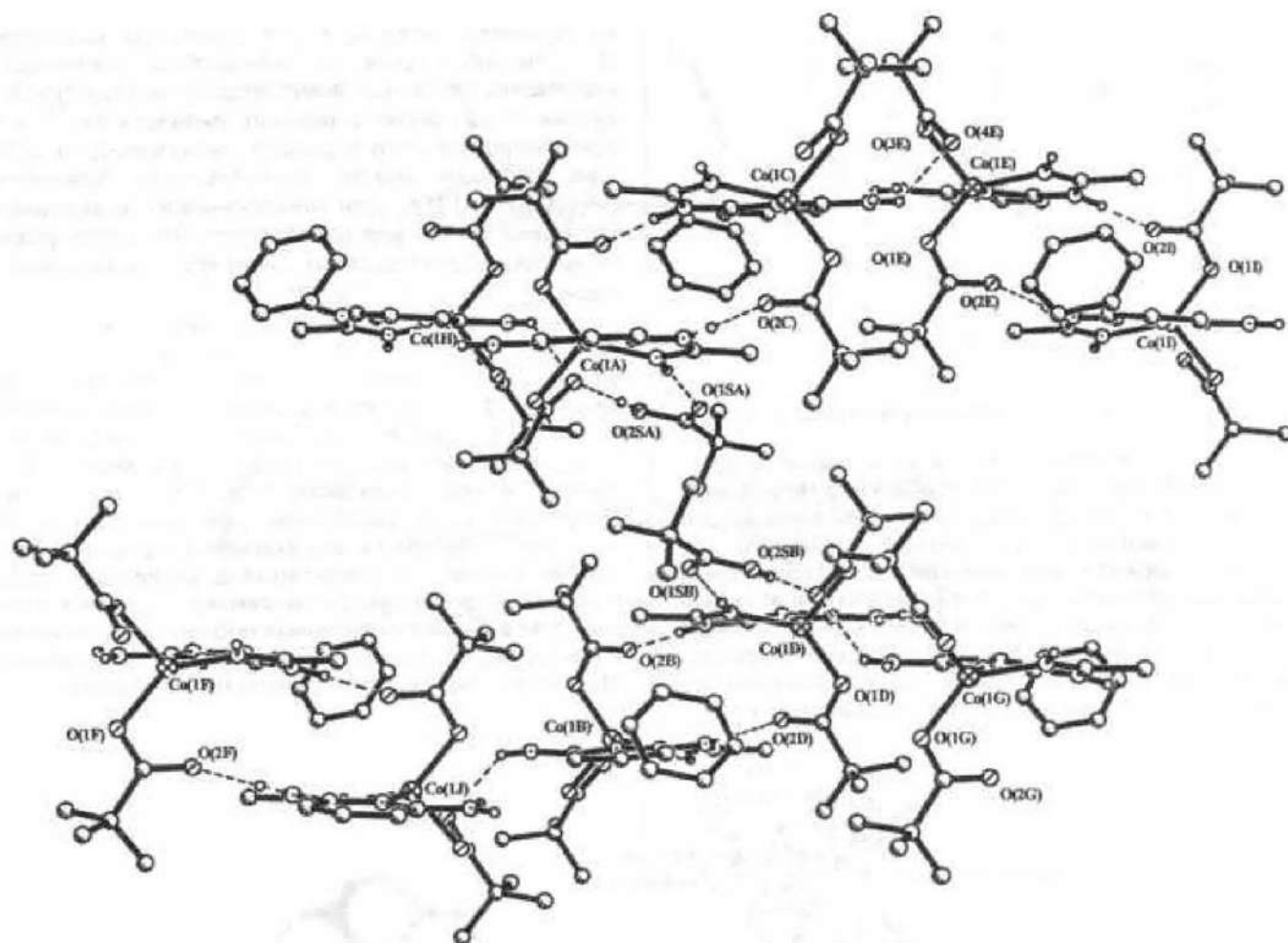


Рис. 3. Фрагменты упаковки молекул комплекса 1 в сольвате с бензолом и пивалиновой кислотой и температурная зависимость магнитного момента сольвата $1 \cdot \text{C}_6\text{H}_6 \cdot 0.5\text{HOOCCMe}_3$

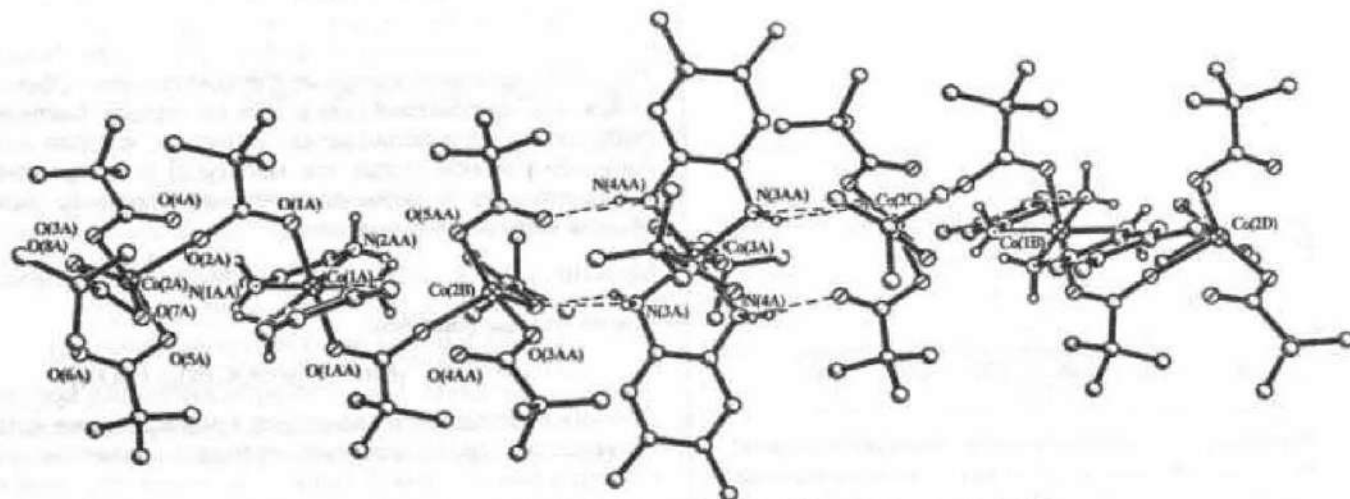


Рис. 4. Фрагмент супрамолекулярной цепи в кристалле 2

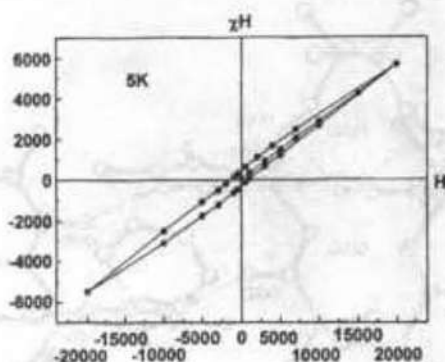


Рис. 5. Магнитное поведение комплекса 2

Открыт принципиально новый путь сборки гетероспиновых магнетиков на основе стабильных нитроксильных радикалов и полиядерных соединений (рис. 6). Эти объекты отличаются высокой функциональностью, поскольку не содержат примесных или магнитонеактивных композитных включений. Их можно получать в виде монокристалла, т.е. сразу в виде изделия с выделенными осями магнитной анизотропии. Данные объекты принадлежат к числу наиболее перспективных компонентов современной элементной базы для создания на их осно-

ве логических устройств для квантовых компьютеров [1; 6]. На рис. 6 приведен пример сборки магнетика, обладающего каркасной алмазоподобной структурой, полученного на основе 6-ядерного пивалата $Mn^{II,III}$ и нитронилнитроксильного радикала, выполняющего связующую функцию между полиядерными фрагментами $[Mn_6(O)_2Piv_{10}]$ [14]. Для многоспинового молекулярного магнетика такого типа наблюдается магнитное упорядочение ниже 3.5 K со спонтанным магнитным моментом, равным $2800 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{моль}$ (2 K).

Это небольшое количество примеров молекулярных ферромагнетиков наглядно демонстрирует широчайшие возможности синтетической координационной химии в качестве эффективного инструмента сборки "магнитных" кристаллов. Однако такие удачные примеры являются лишь песчинками на фоне огромных терриконов "пустой породы" в виде комплексов с довольно тривиальными магнитными характеристиками. При этом следует заметить, что, несмотря на молекулярную природу рассмотренных систем, их удивительные магнитные свойства в основном формируются за счет коллективных взаимодействий в супрамолекулярных ансамблях образующихся в кристаллах за счет различных невалентных взаимодействий между молекулами "спинового" материала.

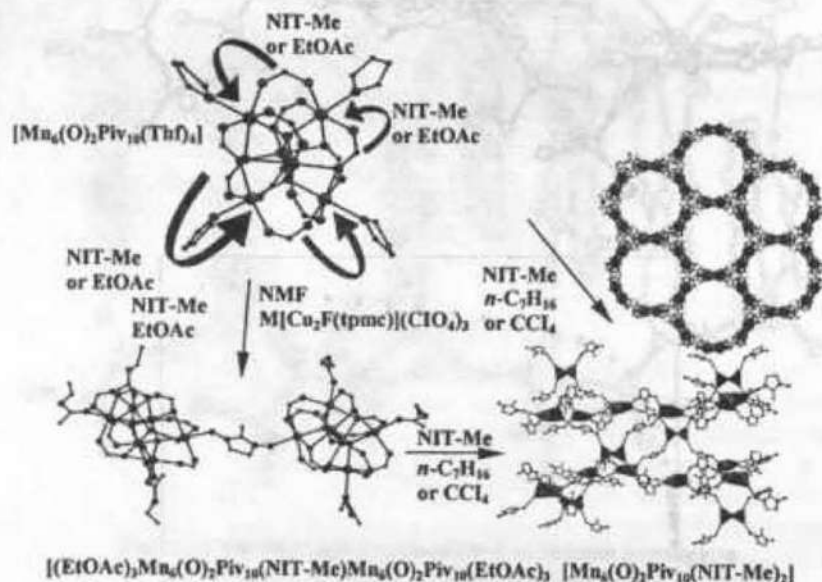


Рис. 6. Сборка гетероспинового 3-D алмазоподобного каркаса из молекулярных фрагментов (схема)

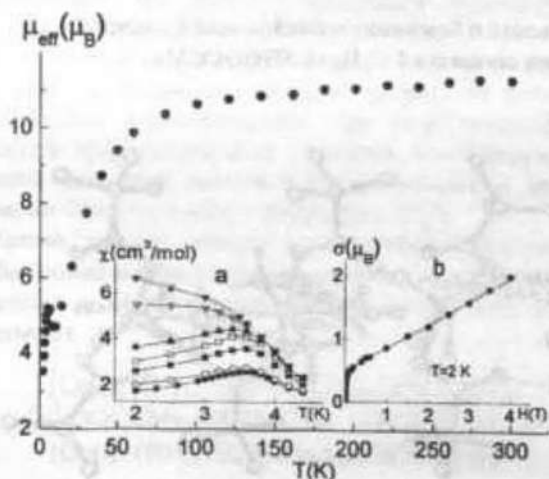
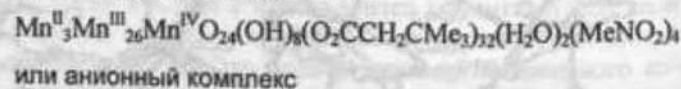
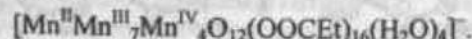


Рис. 7. Функция $\mu_{\text{eff}}(T)$ для гетероспинового магнетика (•). На вставке а: зависимость $\chi(T)$ в различных магнитных полях: 6 Э (•), 14 Э (○), 24 Э (■), 44 Э (□), 100 Э (▲), 150 Э (▽), и 200 Э (▼); на вставке б: кривая намагниченности

Одномолекулярные магниты (Single Molecular Magnets). К еще более редкому классу ферромагнетиков относятся системы, магнитные свойства которых определяются лишь внутримолекулярным магнетизмом. Это так называемые SMMs или "Single Molecular Magnets" – одномолекулярные ферромагнетики. Обменно-связанным макроансамблем в этих веществах фактически оказывается одна полиядерная структура, которая может быть нейтральной (тогда это молекула) или заряженной (тогда это ион). К таким соединениям, например, можно отнести нейтральный комплекс



или анионный комплекс



Для них наблюдается квантовое тунелирование намагниченности, существование которого возможно для полиядерных систем с множественными состояниями различной мультиплетности, и петли гистерезиса при низких температурах [16; 8; 13].

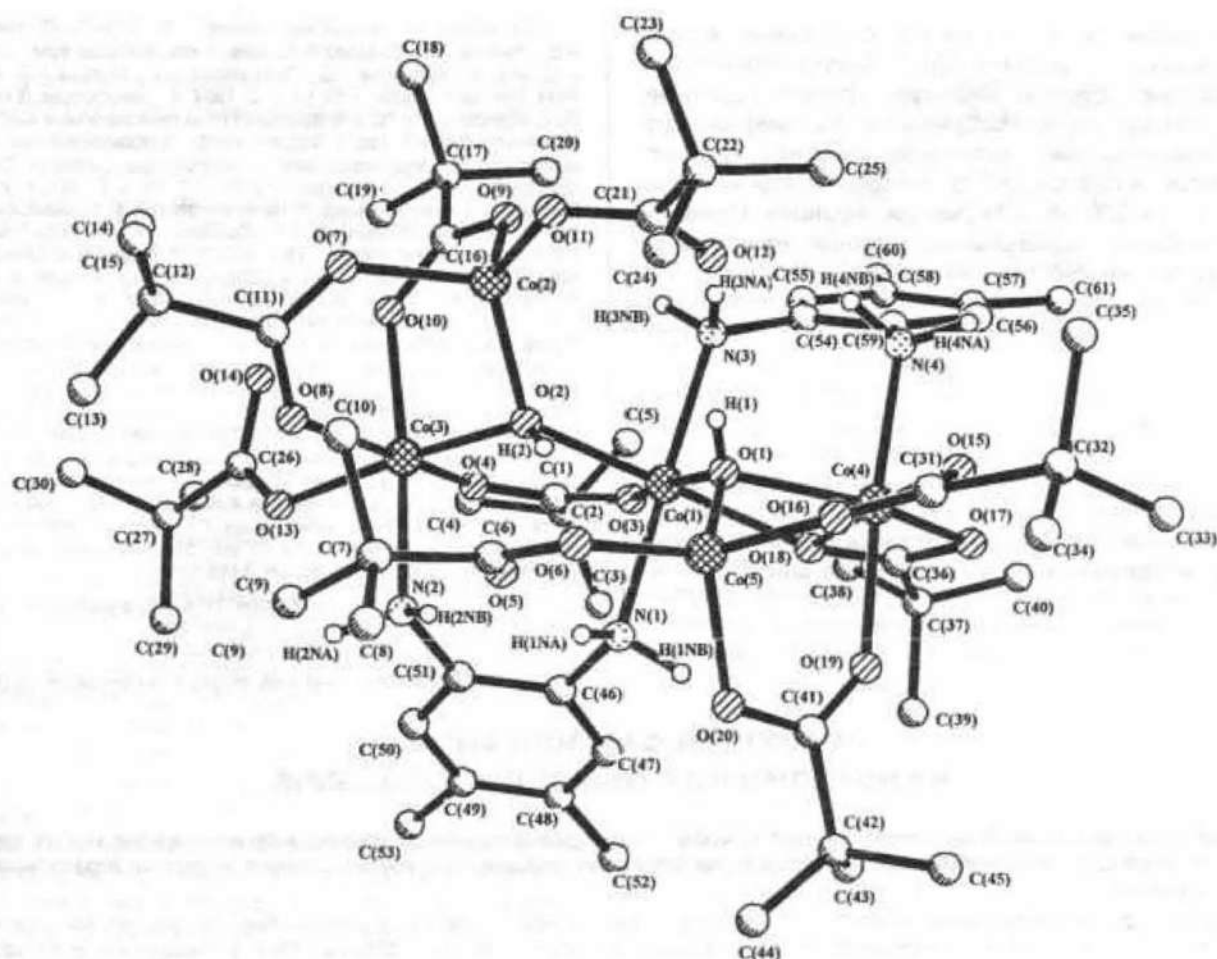


Рис. 8. Строение самого малого магнита в мире на основе 5-ядерного комплекса 3

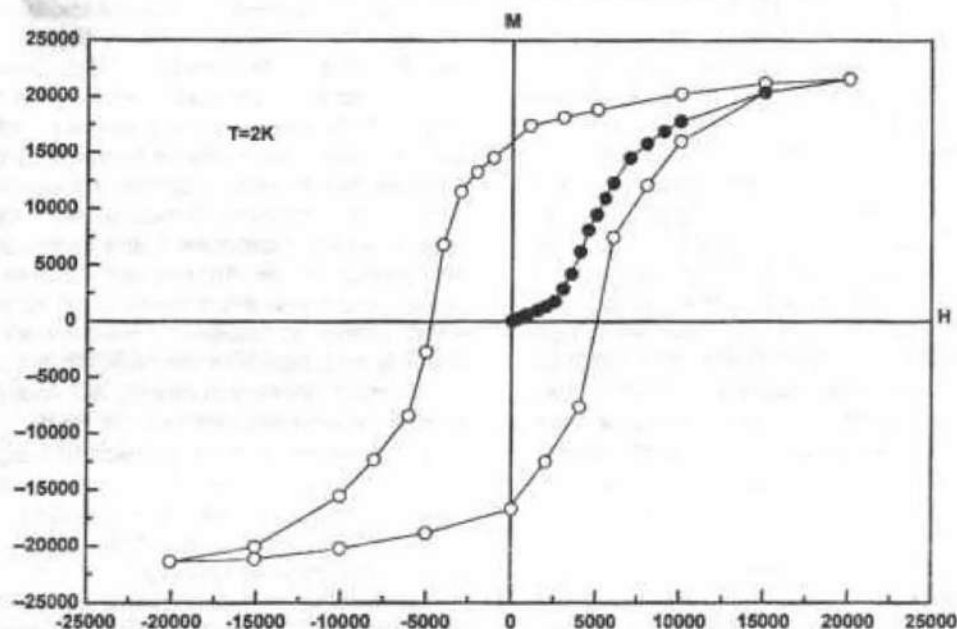
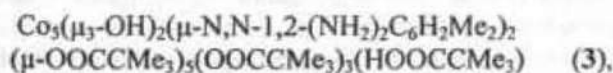


Рис. 9. Магнитное поведение соединения 3

Достигнут рекордный минимальный "молекулярный предел" для магнитных материалов. На рис. 8 приведено строение 5-ядерного комплекса



в котором два металлотреугольника объединены двумя мостиковыми $\mu_3\text{-OH}$ группами.

Ниже 12 К комплекс переходит в магнитоупорядоченное состояние и при 2 К его намагниченность достигает $\sim 20000 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{моль}$. При этом петлю гистерези-

са характеризует большая величина коэрцитивной силы 5 КОе (рис. 9) [4, с. 33].

В итоге представленные примеры несомненно демонстрируют актуальность развития этого направления, которое можно сформулировать как химия молекулярных магнитоактивных систем и материалов. Работы по синтезу высокоспиновых молекул и поиску молекулярных магнетиков активно развиваются в Японии, Франции, США, Италии, Великобритании, Китае, Испании. Проблемы, возникающие при исследовании магнитоактивных веществ и материалов, многогранны, и поскольку для их комплексного решения необходим высокий уровень инте-

грації спеціалістів різних областей знання, в країнах Тихоокеанського басейну (США, Канада, Японія, Китай) і Західної Європи (Франція, Італія, Німеччина, Іспанія, Швейцарія, Великобританія, Австрія) уже створені регіональні Міжнародні комітети, курируючі розвиток досліджень по молекулярним магнетикам, а в 2000 і 2001 гг. в Німеччині, Франції, Італії і Іспанії створені Національні наукові комітети по проблемам молекулярного магнетизма, які в наші часи об'єдналися в єдину європейську мережу. В деяких країнах СНГ, наприклад, в Росії, в Україні і в Молдові ця проблематика також розвивається, хоча темпи її розвитку суттєво зменшуються через недостаток фінансування і відсутність належного рівня кооперації між партнерами. Можливо лише сподіватися на покращення ситуації за рахунок появи належного взаємодіяння між національними науковими фондами Росії, України і Молдови, країн, де наукові зв'язки між ученими традиційно сильні.

1. Бучаченко А.П. Химия как музыка. — М., 2004. — С. 104. 2. Малков А.Е., Фомина И.Г., Сидоров А.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. — 2003. — № 2. — С. 489. 3. Михайлова Т.Б., Пахмутова Е.В., Малков А.Е. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. — 2003. — № 10. — С. 1994. 4. Новоторцев В.М., Еременко И.Л., Малков А.Е. и др. // Ферромагнитные пентаэдрические карбоксилатные комплексы Co(II) // Тез. I Всерос. конф. "Высокоспиновые молекулы и молекулярные ферромагнетики". — Черноголовка, 2002. 5. Сагдеев Р.З., Овчаренко В.И. // Успехи хим. — 1999. — Т. 68. — Р. 381. 6. Уильямс Р.С. Молекулярная электроника // Нанотехнология в ближайшем десятилетии. — М., 2002. 7. Фомина И.Г., Сидоров А.А., Александров Г.Г. и др. // Изв. АН. Сер. хим. — 2004. — № 7. — С. 1422. 8. Bian G.-Q., Kuroda-Sowa T., Konaka H. et al. // Inorg. Chem. — 2004. — Vol. 43. — P. 4790. 9. Ikoriskii V.N., Ovcharenko V.I., Shvedenkov Y. et al. // Inorg. Chem. — 1998. — Vol. 37. — P. 4360. 10. Khan O. Molecular Magnetism. — N. Y., 1993. 11. Khan O. // Acc. Chem. Res. — 2000. — Vol. 33. — P. 647. 12. Koreneva O.V., Romanenko G.V., Shvedenkov Yu.G. et al. — 2003. — Vol. 22 (14–17). — P. 2487. 13. Kuroda-Sowa T., Nogami T., Konaka H. et al. // Polyhedron. — 2003. — Vol. 22. — P. 1975. 14. Ovcharenko V., Fursova E., Romanenko G., Ikoriskii V. // Inorg. Chem. — 2004. — Vol. 43 (11). — P. 3332. 15. Rey P., Ovcharenko V.I. Copper(II) Nitroxide Molecular Spin-Transition Complexes // Magnetism: Molecules to Materials IV / Eds. J.S. Miller, M. Drillon. — Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2002. 16. Sessoli R., Tsai H., Schake A.R. et al. // J. Am. Chem. Soc. — 1993. — Vol. 115. — P. 1804. 17. Shvedenkov Y., Ikoriskii V., Romanenko G. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. — 1999. — Vol. 334. — P. 405. 18. Verdager M. // Polyhedron. — 2001. — Vol. 20. — P. 1115.

Надійшла до редколегії 21.02.06

В. Скопенко., д-р хім. наук, І. Фрицький, д-р хім. наук

ІЄРАРХІЧНА САМООРГАНІЗАЦІЯ НАНОРОЗМІРНИХ ОБМІННИХ КЛАСТЕРІВ

Подано огляд можливостей застосування одного з найперспективніших підходів до одержання нових цікавих молекулярних об'єктів — високоядерних нанорозмірних обмінних кластерів — використання процесів ієрархічної самоорганізації у розчині.

The paper is dedicated to review of possibilities of application of one of the most perspective approaches for new interesting molecular objects — nano-sized exchange clusters of high nuclearity — use of processes of hierarchical self-assembly in solution.

В останні роки спостерігається все більше зростання інтересу до поліядерних координаційних сполук. Це насамперед пов'язано з бурхливим розвитком таких напрямків сучасної хімії, як біонеорганічне моделювання [6; 10; 15], молекулярний магнетизм [12; 13], металокомплексний каталіз [4] та інженерія кристалів [16; 3]. Саме в зазначених галузях науки поліядерні металокомплекси найбільш інтенсивно вивчаються і є найбільш затребуваними. Особливо цікаву групу поліядерних сполук складають комплекси, які містять велику кількість ядер (чотири і більше). Такі системи за своїми розмірами можуть розглядатися як справжні нанооб'єкти, а їхні властивості можуть бути насправді унікальними. Наприклад, високоядерні металокомплекси, які містять кілька парамагнітних іонів металів, з'єднаних містковими молекулами, можуть виявляти дуже специфічні магнітні властивості, у зв'язку чим розглядаються як перспективні речовини для одержання молекулярних магнітних матеріалів [12; 13]. Крім цього, такі сполуки в багатьох повідомлених випадках виявили цікаві каталітичні, фото- та електрохімічні властивості, які можуть суттєво відрізнятися від відповідних властивостей їхніх менш високоядерних аналогів [16; 2]. Нарешті, високоядерні нанорозмірні кластери ще чекають свого визнання як потенційно перспективна група унікальних фармацевтичних засобів. Слід підкреслити, що дослідження, які проводяться в цьому напрямку, фактично тільки розпочинаються, і немає жодних сумнівів, що найближчими роками буде багато нових результатів, які відкриють нові аспекти цікавих функціональних властивостей високоядерних кластерів, які, у свою чергу, можуть стати підґрунтям для їхнього подальшого практичного застосування.

На сьогоднішній день найважливішим питанням у хімії високоядерних координаційних сполук залишається питання про розробку раціональних методів синтезу таких речовин. Необхідність одержання нових молекулярних топологій і виразна тенденція до все більшого ускладнення об'єктів дослідження в цій галузі стимулюють зусилля

дослідників щодо розробки все витонченіших підходів до створення високоядерних металокомплексів [20; 17].

Нами не ставилося за мету подати в даній статті детальний огляд методів синтезу поліядерних координаційних сполук, оскільки ця тема невичерпна і, слід сказати, досить погано висвітлена в монографічній та оглядовій літературі. Нам лише хотілося би дати загальну класифікацію відомих синтетичних підходів до одержання поліядерних сполук, аби зробити висновки, які з цих підходів можуть бути успішно застосовані для цілеспрямованого синтезу високоядерних нанорозмірних обмінних кластерів і, зокрема, представити короткий опис методу ієрархічної самоорганізації як одного з найперспективніших сучасних підходів до одержання високоядерних сполук.

Методи синтезу поліядерних координаційних сполук можна умовно поділити на дві групи:

- методи, що базуються на свідомому молекулярному дизайні,
- методи, в яких використовуються процеси самоорганізації, що призводять до утворення поліядерних структур.

До першої групи належать дві розповсюджені синтетичні стратегії: дизайн і синтез поліфункціональних лігандів, тобто таких лігандів, в яких присутні два або більше окремих донорних вузла, здатних незалежно координувати два або більше іонів металів, а також використання моноядерних комплексів з вакантними донорними групами та/або хелатними вузлами як конструкторських блоків для одержання поліядерних комплексів шляхом екзокоординації додаткових іонів металів (іноді цей підхід коротко називають використанням моноядерних комплексів як лігандів).

Застосування дизайну поліфункціональних лігандів нерідко дозволяє заздалегідь спланувати просторову організацію лігандів, яка б задовольняла певним стереохімічним перевагам іонів металів, певному взаємному розташуванню координаційних сфер, очікуваним міжметалевим відстаням, певним конформаційним

особливостям комплексів. Як правило, молекулярний дизайн полінуклеативних лігандів вимагає значних синтетичних зусиль для одержання відповідних органічних сполук, тобто суто органічний синтез складає основний внесок в загальну трудомісткість цього підходу [15; 20; 17]. Лігандний дизайн найширше застосовувався в біонеорганічному моделюванні поліядерних активних центрів металоензимів та в супрамолекулярній координаційній хімії [6; 10; 15–17; 20].

При використанні *моноядерних комплексів як конструкторних блоків для одержання поліядерних* загальна донорна ємність (тобто сумарна кількість донорних атомів, здатних до одночасної монодентатної координації) повинна перевищувати максимально можливе за даних умов координаційне число іона металу. Прикладом таких лігандів можуть бути полікарбоксилати, амінополікарбоксилати, полігетероциклічні ліганди низької будови, деякі типи пендантних краун-етерів та поліазамакроциклічних лігандів [9; 14, 21]. За таких умов "вільні" донорні атоми можуть координувати інші йони металів з реалізацією місткової функції ліганду. Найширше цей метод використовувався в молекулярному магнетизмі [12], оскільки він дозволяє спланувати синтез мультіядерних координаційних сполук, у тому числі різнометалевих, зі специфічною топологією металевих центрів (іноді це досягається двома або трьома послідовними процесами "нарощування" екзокоординованих іонів металів спочатку на моно-, а на другому й наступних етапах – на поліядерні матриці [12]). Більшість поліядерних сполук, отриманих таким способом, базується на полідентатних лігандах, у складі яких присутні дво- або багатоатомні місткові групи, здатні ефективно опосередковувати обмінну взаємодію між іонами металів (карбоксилатні, амідні, оксамідні, гідроксамідні, оксимні тощо). Очевидно, при використанні даного підходу топологічні особливості, а також у певній мірі структурні та конформаційні параметри поліядерних сполук, можуть бути спланованими та передбаченими.

До синтетичних підходів, в яких використовуються процеси спонтанної самоорганізації, належать власне метод "самозбирання" або самоорганізації (*self-assembly*) у розчині, а також деякі його різновиди, зокрема метод *прямого синтезу* [14; 18; 26; 27] та *гідротермальний синтез*. На відміну від групи методів, що застосовують раціональний дизайн, при застосуванні методів, які базуються на процесах самоорганізації, використовують комбінації лігандів, що можуть виявляти кілька різних способів координації, з металами, які здатні варіювати свою координаційну геометрію. У рамках методу самоорганізації особливої уваги заслуговує "аніон-дефіцитний" підхід [14; 28], який полягає в тому, що за умов стехіометричної нестачі аніонних лігандів частина з них "вимушена" координуватися містковим способом. Очевидно, для успішного застосування цього підходу треба використовувати специфічні співвідношення солей металів і лігандів при синтезі, а також приділяти увагу підбору придатних для цього інертних розчинників, які би не могли виступати в ролі лігандів [14; 28].

До очевидних переваг методу спонтанної самоорганізації можна віднести велике різноманіття можливих типів поліядерних сполук, а також можливість отримання комплексів з високим ступенем ядерності. Так, перші "молекулярні магніти" $[Mn_{12}O_{12}(O_2CR)_{16}(H_2O)_4]$ (рис. 1.) були отримані в 1993 р. випадково в результаті спонтанного самозбирання [23]. Їхнє відкриття спонукало численні синтетичні дослідження, які призвели до одержання великої кількості мультіядерних сполук. Слід зазначити, що переважна частина високоядерних металокомплексів була отримана саме з використанням методів, які базуються на процесах спонтанної самоорганізації.

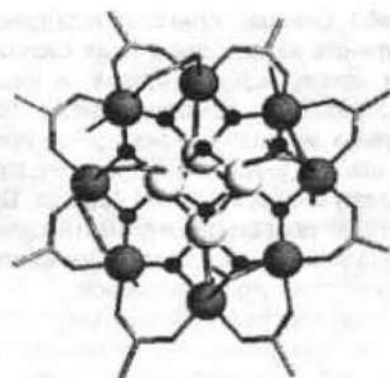


Рис. 1. Молекулярна будова $[Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4]$

Незважаючи на цікаві й важливі результати, отримані в останні роки, слід усе ж таки зазначити, що використання препаративних методів, які базуються на спонтанній самоорганізації, обмежене через високу питому частину негативних синтетичних результатів (що насамперед звучує коло об'єктів дослідження лише до комерційно доступних лігандів або таких, що можуть бути легко синтезовані у відносно великих кількостях), а також через неможливість проведення тонких варіацій та налагодження ("fine tuning") структурних параметрів. Це особливо важливий недолік у контексті біонеорганічного моделювання металоферментів, де, як правило, не потрібно отримувати високоядерні комплекси, але принципово важливо мати певні засоби регулювання структурних параметрів та функціональної активності.

Дослідження, проведені з останні 10 років, дозволили з'ясувати багато важливих особливостей перебігу реакцій спонтанної самоорганізації поліядерних сполук і зробити здійснення відповідних синтезів набагато передбачуванішим. На сьогоднішній день у літературі з'явилося кілька термінів, які підкреслюють саме можливість передбачати характер продуктів таких реакцій, зокрема розрізняють "програмовану" і "адаптивну" самоорганізацію. Один з найвідоміших дослідників у цій галузі, англійський хімік Р.Е.П. Вінпенні, який досяг насправді визначних успіхів у синтезі високоядерних комплексів, навіть запропонував термін "інтуїтивна самоорганізація" (*serendipitous assembly*), підкреслюючи тим самим високий ступінь передбачуваності можливості отримання цільових сполук [28]. Один з отриманих ним високоядерних нанорозмірних комплексів подано на рис. 2 [28].

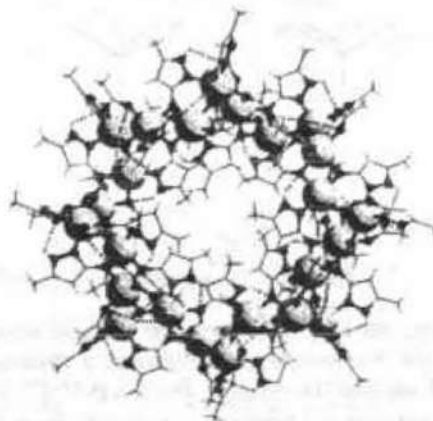


Рис. 2. Молекулярна будова $[Ni_{24}(OH)_8(tpo)_{16}(O_2CMe)_{24}(Hmpo)_{16}]$

У супрамолекулярній хімії в останні роки з метою отримання дискретних високоядерних координаційних сполук, а також координаційних полімерів почали широко застосовувати різноманітні комбіновані синтетичні підходи, які нерідко полягають у послідовному викорис-

танні двох або більшої кількості координаційних або супрамолекулярних актів, одні з яких базуються на дизайні певних конструкційних блоків, а інші – на їхній подальшій спонтанній самоорганізації, або навпаки. Прикладом таких методів є агрегація за принципом наросування "шар за шаром" [19], молекулярне панелювання [8] та деякі інші оригінальні підходи. Використання подібних методів дозволило отримати цілий ряд дуже цікавих і оригінальних високоядерних сполук зі складною супрамолекулярною організацією.

Одним з найперспективніших методів одержання високоядерних нанорозмірних обмінних кластерів є використання процесів ієрархічної агрегації в розчині [22; 5]. При цьому підході як реагенти використовують заздалегідь синтезовані "конструкційні блоки", які при агрегації можуть утворювати високоядерні дискретні молекули. Ієрархічна самоорганізація в розчині може проходити у двох основних напрямках: надбудова (*Aufbau*) за принципом "шар за шаром" та агрегація відносно великих блоків у мультіядерну структуру. Таким чином, ієрархічна самоорганізація дискретних мультіядерних комплексів передбачає реалізацію декількох послідовних координаційних та/або супрамолекулярних актів, одні з яких базуються на дизайні конструкційних блоків, а інші – на їхній подальшій самоорганізації (або навпаки).

Ієрархічна самоорганізація нанорозмірних об'єктів є досить поширеним явищем у природі, зокрема в біології. Прикладами таких процесів у живій природі є утворення клітинних мембран, багатокомпонентних ензимів, вірусів (наприклад, вірус тютюнової мозаїки, який збирається з однієї низки РНК і 2130 протеїнів).

Протягом останніх років на кафедрах неорганічної та фізичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка було одержано цілий ряд нових оригінальних високоядерних координаційних сполук з використанням методу ієрархічної самоорганізації у розчині. Нижче представлено результати синтезу та структурних досліджень дискретних мультіядерних молекулярних систем, одержаних за участю авторів.

Серію нових поліядерних сполук, що виявили дуже цікаві магнітні, електрохімічні та каталітичні властивості, було одержано на основі тетрадентатного відкрито-ланцюгового ліганду PAP (схема 1) [11; 7].

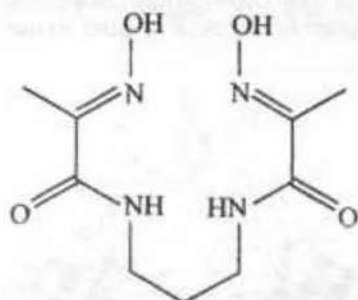
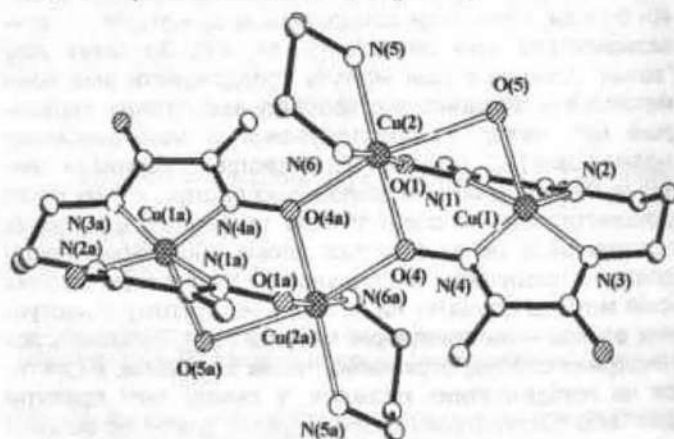


Схема 1. Ліганд PAP

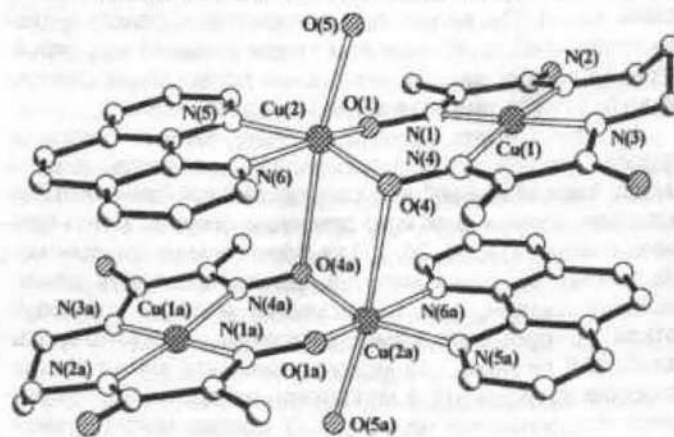
Цей ліганд легко утворює стійкі аніонні комплекси у водному та метанольному середовищі з такими іонами, як мідь(II) і нікель(II) складу $[M(PAP-H)]^-$. Зазначені моноядерні комплекси містять *цис*-розташовані оксимні донорні атоми кисню, які формують вакантний хелатний вузол, що може зв'язувати йони металів при заміщенні оксимного атома водню. Тому при синтезі бі- та поліядерних сполук використовували реакції аніонних комплексів із солями металів (міді(II) і цинку(II)) або катіонними комплексами з лабільними місцями в координаційній сфері. З метою контролю ступеня ядерності утворюваних комплексів шляхом блокування двох або

чотирьох місць у координаційній сфері другого йону металу використовували бі- та тетрадентатні аліфатичні та ароматичні аміни.

Виходячи з моноядерних комплексів на основі тетрадентатних відкритоланцюгових лігандів було отримано сполуки двох типів: біядерні μ_2 -оксиматні та тетраядерні μ_3 -оксиматні комплекси. Останні утворюються з біядерних у процесі спонтанної димеризації останніх, яка відбувається через те, що вакантні місця в координаційній сфері додаткових іонів міді(II) та цинку(II) займаються оксиматними атомами кисню іншого біядерного комплексу. У кристалічному стані біядерні фрагменти об'єднуються в тетраядерні димери завдяки потрійній містковій функції однієї з оксимних груп, яка таким чином виявляється включеною в утворення як площинних, так і ортогональних містків (рис. 3).



а – $[Cu(PAP-4H)Cu(1,3-pn)(H_2O)_2]_2 \cdot 6H_2O$



б – $[Cu(PAP-4H)Cu(phen)(H_2O)_2]_2 \cdot 2H_2O$

Рис. 3. Молекулярна будова тетраядерних оксиматних комплексів

У комплексах, які містять ароматичні ліганди, площини останніх практично копланарні екваторіальній площині Cu(1) сусіднього біядерного фрагменту завдяки існуванню специфічної π - π взаємодії між ароматичними системами молекул фенантроліну або дипіридилу та оксимними групами (рис. 3, б). Ці нековалентні взаємодії визначають конформацію біядерних фрагментів. Синтезовані тетраядерні комплекси виявили цікаві магнітні властивості (в усіх одержаних сполуках реалізується дуже сильна антиферромагнітна взаємодія між парамагнітними йонами), а також каталітичну активність у ряді реакцій окиснення біологічно важливих субстратів киснем повітря [11; 7].

Іншим цікавим прикладом є утворення високоядерних координаційних сполук на основі полідентатного ліганду біс(тетарил)амідного типу PPPn (схема 2) [24; 25].

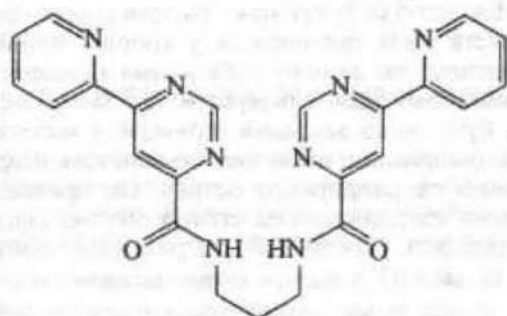


Схема 2. Ліганд PPPn

Спочатку цей ліганд було використано з метою створення триядерних біоміметичних каталізаторів, які імітують каталітичну активність металовмісних фосфодіестераз. З цією метою було синтезовано серію гомо- і гетерометалевих триядерних комплексів з іонами міді(II), в яких іони металів займають внутрішній тетрадентатний і два зовнішні бідентатних донорних вузла. Оскільки координаційна сфера двох іонів металів, що займають зовнішні вузли, залишається ненасиченою (тобто, у триядерних комплексах оточення цих металів доповнюється до октаедричного аніонами або молекулами монодентатних лігандів або розчинника), було зроблено припущення, що ці комплекси можна використати як будівельні блоки в реакціях спонтанної самоорганізації з потенційно містковими лігандами. До того ж рентгеноструктурні дослідження моноядерних комплексів з PPPn, в яких метал займає центральний тетрадентатний донорний вузол, виявили, що досліджені сполуки виявляють спіральну конформацію (тобто є моногелікатами) і тому можуть бути використані як хіральні конструкційні блоки при синтезі поліядерних сполук.

З метою отримання високоядерних сполук на основі PPPn було проведено численні спроби кристалізації зазначених триядерних комплексів у присутності різноманітних місткових аніонів. Зокрема, у результаті реакції триядерного комплексу міді(II) з 0,5 еквівалентами оксалату натрію було ізольовано монокристали 12-ядерного комплексу, рентгеноструктурний аналіз якого підтвердив присутність 1,4-місткового оксалату, ендокординованого до двох іонів міді, що займали зовнішні вузли у триядерних блоках (рис. 4).

У комплексі присутні місткові групи п'яти типів: μ -піримідинова, μ_4 -оксалатна, μ -гідроксо та μ_2 - і μ_3 -хлорид [24]. Одержаний комплекс являє собою перший приклад μ_4 -координації оксалат-аніону в сполуках 3d-металів. У результаті агрегації двох триядерних модулів відбувається об'єднання їх у гексаядерні домени, що виявляють сідлоподібну конформацію. У наступному акті ієрархічної супрамолекулярної агрегації за рахунок реалізації додаткової місткової функції хлорид-іонів відбувається подальше об'єднання гексаядерних доменів у додекаядерний агрегат, який до того ж є естетично привабливою конструкцією (рис. 4) [24].

Реакція триядерного комплексу міді(II) на основі PPPn з аніоном гліцилгідроксамової кислоти призвела до утворення топологічно цілком відмінного продукту (рис. 5), в якому гідроксамат-аніон виявляє екзо-місткову функцію, зв'язуючи "зовнішні" атоми міді, що належать різним триядерним фрагментам. У результаті утворений гексаядерний агрегат містить циклічну послідовність, але при цьому виявляє не циклічну, а хіральну петлеподібну конформацію у формі "цифри вісім", що є першим прикладом самоорганізованої молекулярної вісімки (рис. 5) [25].

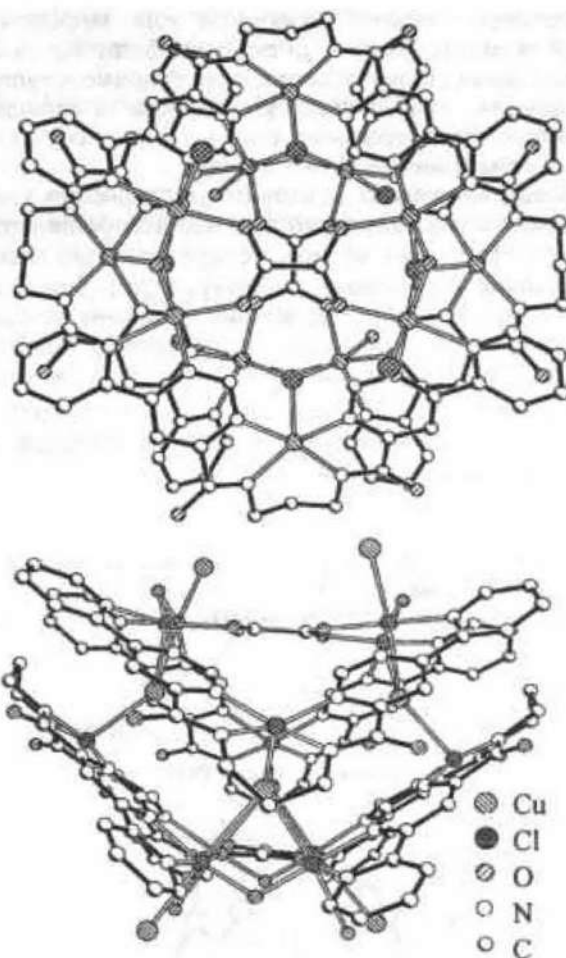


Рис. 4. Молекулярна будова 12-ядерного комплексу $[\text{Cu}_{12}(\text{PPPn})_4(\mu_4\text{-C}_2\text{O}_4)_2(\mu\text{-OH})_4(\mu\text{-Cl})_4\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 34.83\text{H}_2\text{O}$ (дві різні проекції)

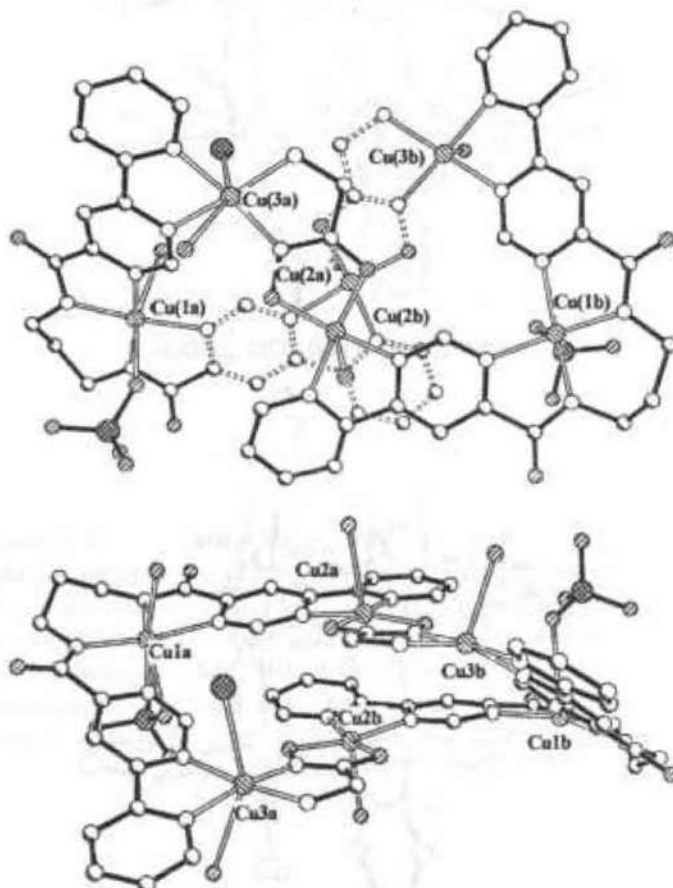


Рис. 5. Молекулярна будова 6-ядерного комплексу $[\text{Cu}_6(\text{PPPn-2H})_2(\text{GHA-2H})_2(\text{OH})_{0.5}(\text{ClO}_4)_{1.5}(\text{Cl}, \text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{4.32}] (\text{ClO}_4) \cdot 10.64\text{H}_2\text{O}$ (дві різні проекції)

Проведені реакції дозволили нам запропонувати новий підхід до дизайну дискретних багатоядерних координаційних сполук з ієрархічною супрамолекулярною організацією, який полягає у використанні поліядерних моногелікатів як хіральних блоків у реакціях самоорганізації з лігандами місткового типу.

Нещодавно було розпочато дослідження координаційно-хімічних властивостей нового полідентатного ліганду POP, який містить чотири альтернативні донорні групи: піридиновою, оксимну, гідразидну і азометиновою (схема 3). Ліганд виявив виражену тенденцію до спонтанного утворення тетраядерних комплексів з іонами 3d-металів складу 4:4 з топологією молекулярної ґратки [2 x 2]. Ряд комплексів цього типу було ізольовано, і їхню будову досліджено методом рентгеноструктурного аналізу (рис. 6).

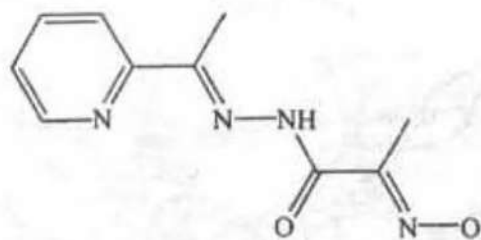
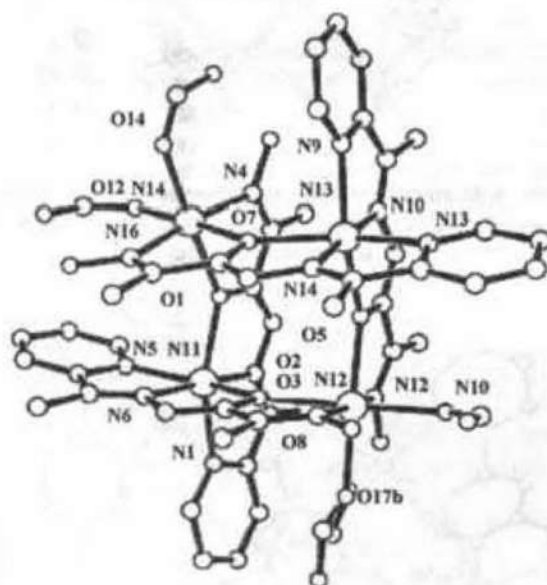
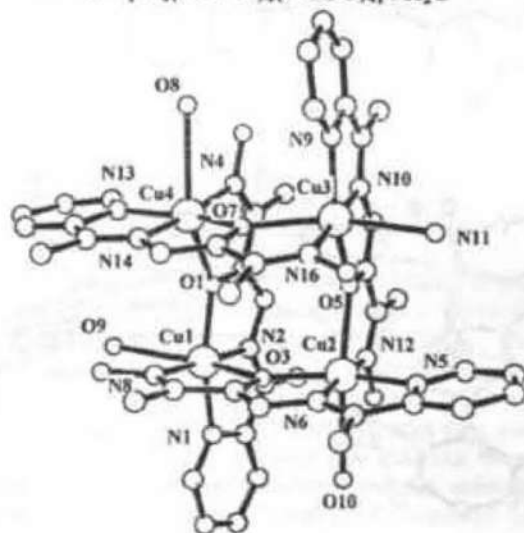


Схема 3. Ліганд POP



а – $[\text{Ni}_4(\text{POP-H})_4(\text{HCOO})_4] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$



б – $[\text{Cu}_4(\text{POP-2H})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$

Рис. 6. Молекулярна будова тетраядерних комплексів

Особливістю молекулярної будови даних комплексів є наявність двох *cis*-позицій у координаційній сфері іонів металів, які зайняті лабільними монодентатними лігандами. Тому можна очікувати, що зазначені ліганди можуть бути легко заміщені потенційно містковими лігандами (наприклад, ціанатом, тіоціанатом, азидом) без руйнування тетраядерного остову. Це призвело б до одержання координаційних сполук значно вищого ступеня ядерності. Синтезовані тетраядерні сполуки нікелю(II) та міді(II) виявили цікаві магнітні властивості. Зnamenно, що якщо в комплексі нікелю спостерігається помірна антиферромагнітна взаємодія, то у випадку комплексу міді реалізується помітна феромагнітна взаємодія між іонами міді, що є досить рідкісним явищем для поліядерних сполук міді(II). Таким чином, тетраядерні комплекси міді можна розглядати як зручні конструкційні феромагнітні блоки для одержання високоядерних нанорозмірних кластерів шляхом проведення реакцій супрамолекулярної агрегації з використанням підходу, описаного вище. Можна очікувати, що одержані таким способом сполуки будуть виявляти тотальне феромагнітне упорядкування і, таким чином, можуть являти собою молекули з високим сумарним спіном, що, у свою чергу, дозволить розглядати їх як перспективні речовини для створення молекулярних магнітів. Роботи із синтезу таких сполук нині ведуться в наших лабораторіях.

Наведені приклади наочно демонструють великі можливості використання методу ієрархічної самоорганізації для одержання координаційних сполук високого ступеня ядерності. Даний метод дозволяє отримати різноманітні за своєю будовою та особливостями ієрархічної надмолекулярної організації комплекси, що можуть виявляти оригінальні функціональні властивості та розглядатися як перспективні об'єкти дослідження в нанохімії. Проведення подальших досліджень у цій галузі, очевидно, сприятиме розвитку одного з найважливіших напрямків сучасної хімії – координаційної хімії поліядерних комплексів [1].

1. Скопенко В.В., Домасевич К.В., Козарей В.Н., Фрицкый І.О. // Укр. хім. журн. – 2004. – Т. 70, № 11–12. – С. 3–23.
2. Balzani V., Juris A., Venturi M. et al. // Chem. Rev. – 1996. – Vol. 96, № 2. – P. 759–833.
3. Braga D., Grepioni F., Desiraju G.R. // Chem. Rev. – 1998. – Vol. 98, № 8. – P. 1375–1405.
4. Catalysis by Di- and Polynuclear Metal complexes / Eds. F.A. Cotton, R. Adams. – N. Y., 1997.
5. Childs L.J. // Angew. Chem. – 2001. – Vol. 40, № 6. – P. 1079–1083.
6. Fenton D.E. // Chem. Soc. Rev. – 1999. – Vol. 28, № 3. – P. 159–166.
7. Fritsky I.O., Kozłowski H., Kanderl O.M. et al. // Chem. Commun. – 2006. – № 39. – P. 4125–4127.
8. Fujita M. // Struct. Bond. – 2000. – Vol. 98. – P. 177–201.
9. Goodwin J.C., Sessoli R., Gatteschi D. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2000. – № 12. – P. 1835–1840.
10. Kaim W., Schwederski B. // Inorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life. An Introduction and Guide. – Chichester (UK), 1994.
11. Kanderl O.M., Kozłowski H., Dobosz A. et al. // Dalton Trans. – 2005. – № 8. – P. 1428–1437.
12. Kahn O. // Molecular Magnetism. – New York, 1994.
13. Kahn O. // Adv. Inorg. Chem. – 1995. – Vol. 73. – P. 49–77.
14. Kozar V.N., Vassilyeva O.Yu. – 2002. – Vol. 27. – P. 693–699.
15. Kramer R. // Coord. Chem. Rev. – 1999. – Vol. 182, № 2. – P. 243–261.
16. Lehn J.M. // Supramolecular Chemistry. – Weinheim, 1995.
17. Leininger S., Olonyuk B., Stang P.J. // Chem. Rev. – 2000. – Vol. 100, № 3. – P. 853–907.
18. Makhankova V.G., Vassilyeva O.Yu., Kozar V.N. et al. // New J. Chem. – 2001. – Vol. 25, № 5. – P. 685–689.
19. Narayanan V.V., Newkome G.R. // Top. Curr. Chem. – 1998. – Vol. 197. – P. 19–77.
20. Piguet C., Bernadinelli G., Hopfgartner G. // Chem. Rev. – 1997. – Vol. 97, № 12. – P. 2005–2062.
21. Powell A.K., Heath S.L., Gatteschi D. et al. // J. Am. Chem. Soc. – 1995. – Vol. 117, № 9. – P. 2491–2502.
22. Schutte M., Kurth D.G., Linford M.R. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. – 1998. – Vol. 37, № 20. – P. 2891–2893.
23. Sessoli R., Gatteschi D., Caneschi A., Novak M.A. // Nature. – 1993. – Vol. 365, № 6442. – P. 141–143.
24. Strotmeyer K.P., Fritsky I.O., Ott R. et al. // Supramol. Chem. – 2003. – Vol. 15, № 7–8. – P. 529–547.
25. Strotmeyer K.P., Fritsky I.O., Pritzkow H., Kramer R. // Chem. Commun. – 2004. – № 1. – P. 28–29.
26. Vassilyeva O.Yu., Kozar V.N., Zhukova N.I., Kovbasyuk L.A. // Polyhedron. – 1997. – Vol. 16, № 2. – P. 263–266.
27. Vinogradova E.A., Vassilyeva O.Yu., Kozar V.N. et al. // New J. Chem. – 2001. – Vol. 25, № 7. – P. 949–953.
28. Winpenny R.E.P. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2002. – № 1. – P. 1–10.

Надійшла до редколегії 17.11.06

А. Гарновский, д-р хим. наук, В. Икорский, д-р хим. наук, Д. Гарновский, канд. хим. наук,
И. Васильченко, канд. хим. наук, А. Бурлов, канд. хим. наук, А. Ураев, канд. хим. наук

ФЕРРОМАГНИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ АЗОМЕТИНОВЫХ ЛИГАНДОВ

Обобщены и систематизированы данные по ферромагнитным комплексам, полученным исходя из азометиновых лигандов (β -аминовинилиминов и оснований Шиффа). Разработан новый подход к синтезу ферро- и антиферромагнитных комплексов, основанный на рациональном дизайне азометиновых лигандных систем. Получены три типа новых ферромагнитных биядерных медных хелатов с азот-, серу- и хлорными межметалльными мостиками.

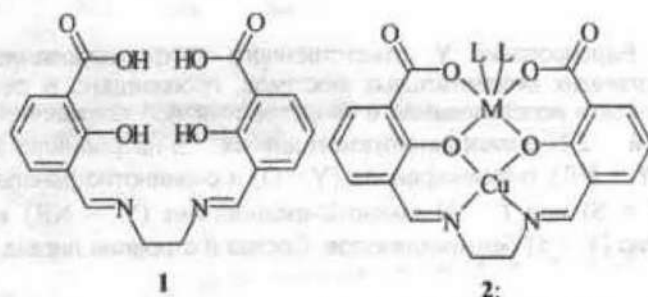
The experimental data on the ferromagnetic complexes derived from azomethine ligands (β -aminovinyles and Schiff bases) are summarized and systematized. The novel approaches to the synthesis of ferromagnetic and antiferromagnetic complexes based on the rational design of ligand systems have been elaborated. The three new ferromagnetic binuclear copper chelates containing the nitrogen, sulfur and chlorine intermetallic bridges were prepared.

Ферромагнитные комплексы являются важнейшими функциональными материалами [7; 5; 11; 13; 17–19]. Они получены на основе цианидных [7; 11; 13; 18; 19; 25], азидных [7; 16], псевдогалогенидных [21], карбоксилатных [4; 8; 9; 11] и радикальных [6; 7; 9; 18] лигандов.

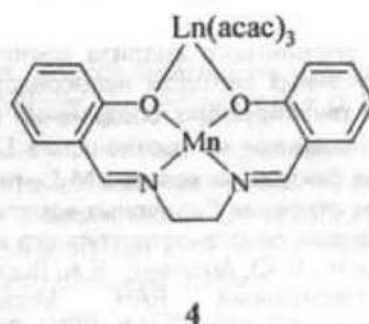
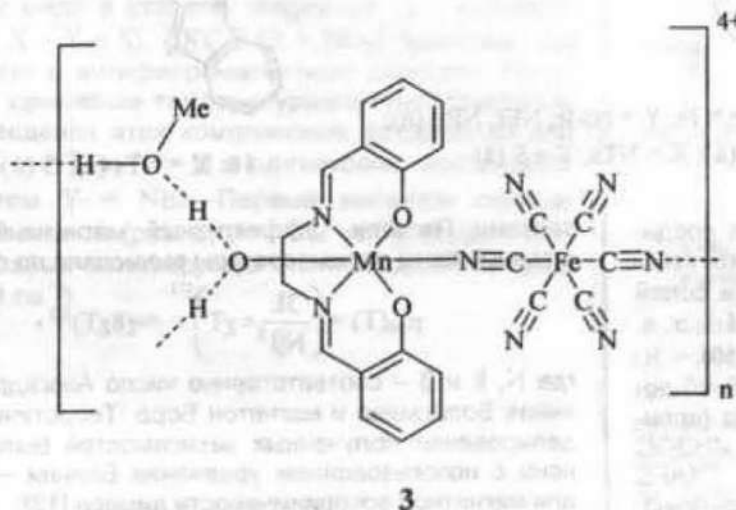
Среди молекулярных ферромагнетиков широко представлены хелаты оснований Шиффа. В конце 70-х – начале 80-х гг. XX в. известный французский магнетохимик О. Кан создал модельный азометиновый лиганд типа 1, который послужил основой для получения разнообразных гетероядерных комплексов 2 с ферро- и антиферромагнитным взаимодействием [12; 14; 15].

Модель Кана с успехом использовалась и впоследствии [10; 11; 18; 19; 23; 25]. Другие пути к ферромагнитным гетероядерным азометиновым внутрикомплексным соединениям (ВКС) базируются на введении в основание Шиффа гексаферрицианидных фрагментов – 3 [20] или использовании салицилидениминов в качестве "металлолигандов" в реакциях с аце-

тилацетонатами лантаноидов, приводящим к гетеробиядерным хелатам типа 4 [22].



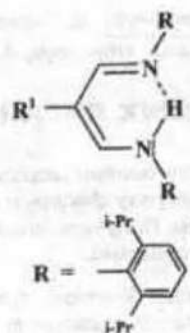
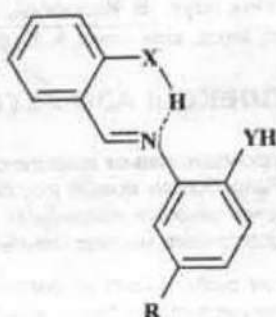
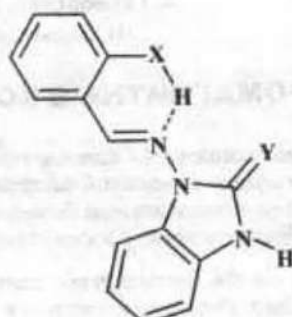
2:
M = Cr, Fe, VO; L = H₂O, MeOH
Cu - VO $J = +118 \text{ cm}^{-1}$
Cu - Cr $J = +115 \text{ cm}^{-1}$
Cu - Fe $J = -105 \text{ cm}^{-1}$



Нами разработан новый подход к синтезу ферромагнитных гомометаллических комплексов, основанный на рациональном дизайне азометиновых лигандных систем [24; 3]. В последних 5–7 варьировались альдегидные (кетонные) фрагменты (R' , Ar, Het), донорные атомы (X, Y) и заместители при N-атоме C=N-связи (Т.А. Кузьменко, Л.Н. Диваева, Ю.В. Кошценко, НИИ ФОХ РГУ).

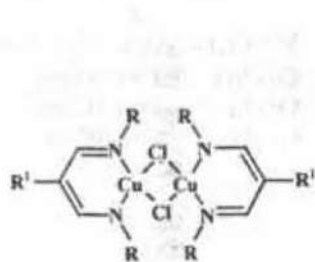
Для получения лигирующих соединений 5–7 были проведены многостадийные синтезы. При этом β -аминовинилимины 5 получены исходя из фенилук-

сусной ($R' = \text{Ph}$) или фуранкарбоновой ($R' = \text{NO}_2$, через нитрование α,β -дибром- β -формилакриловой кислоты) кислот. Основания Шиффа 6–7 синтезированы в результате взаимодействия труднодоступного N-тозиламино ($X = \text{NTs}$) или салицилового ($X = \text{O}$) альдегидов с ароматическими 6 или гетероциклическими 7 первичными аминами.

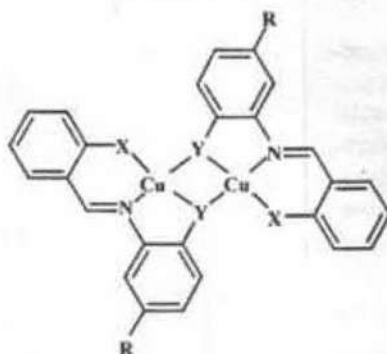
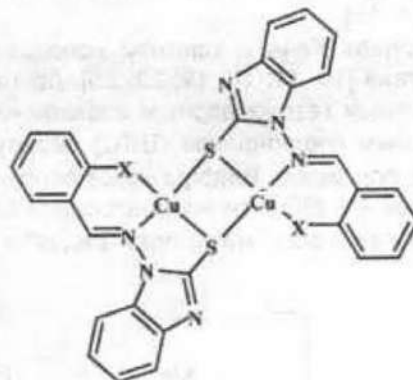
5: R¹ = Ph, NO₂6: X = NTs, O;
Y = NR¹, O, S;
R = H, NO₂;
R¹ = Me, Et, Bu, Ph;
Ts = -SO₂C₆H₄Me-p7: X = NTs, O;
Y = NR, O, S;
R = H, Alk

Варьирование Y, ответственного за формирование различных межметалльных мостиков, произведено в результате использования в качестве иминной составляющей 2-N-алкил(фенил)замещенных 5-нитроанилина 6 (Y = NR), o-аминофенола (Y = O) и o-аминотиофенола (Y = S) или 7 – N-амино-2'-аминоалкил (Y = NR) и 2-тио (Y = S) бензимидазолов. Состав и строение лиганд-

ных систем доказано на основании данных элементного анализа, ¹H и ¹³C ЯМР и ИК-спектроскопии. При взаимодействии лигандов 5–7 с хлоридом (комплекс 8) или ацетатом (9, 10) меди были получены биядерные ВКС с различными азометиновым лигандным окружением и разными межметалльными мостиковыми фрагментами (Т.А. Шестакова, И.Е. Уфлянд, РГПУ, Ростов-на-Дону).



8

9: R = H, NO₂; X = NTs, Y = NMe, NEt, NBu (ä);
X = O, Y = NEt (ä); X = NTs, Y = S (ä)

10: X = NTs (ä), O (ä)

Данные элементного анализа комплексных соединений, полученных методом непосредственного взаимодействия лигирующих соединений (LH₂) и солей металлов, указывают на соотношение L:M = 1:1, т. е. образование биядерных хелатов M₂L₂-типа (8–10).

Хелатное строение биядерных комплексов 8–10 доказано методами рентгеноструктурного анализа (член-корреспондент М.Ю. Антипин, К.А. Лысенко, ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва), EXAFS (В.Г. Власенко, И.В. Пирог, ИФ РГУ, Ростов-на-Дону), ЭПР (чл.-корр. РАН В.К. Черкасов, М.П. Бубнов, ИНЭОС им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород) и ЯМР-спектроскопии (Г.С. Бородин, М.С. Коробов, НИИ ФОХ РГУ, Ростов-на-Дону). В их ИК спектрах по сравнению со спектрами лигандов наблюдается исчезновение полос валентных колебаний OH- и NH-групп, понижение на 10–15 см⁻¹ частот валентных колебаний C=N-групп, симметричных и асимметричных колебаний SO₂-групп и повышение на 50 см⁻¹ колебаний Ph-O (сравни [1]).

Магнитные измерения комплексов 8–10 выполнены на SQUID-магнетометре фирмы "Quantum Design" в интервале температур 2–300 К в магнитном поле 5 кЭ. При расчетах парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости комплексов χ учитывался аддитивный диамагнитный вклад ионов в соответствии с кон-

стантами Паскаля. Эффективный магнитный момент в зависимости от температуры вычисляли по формуле:

$$\mu_{\text{эф}}(T) = \left(\frac{3k}{N\beta^2} \times \chi T \right)^{1/2} \approx (8\chi T)^{1/2},$$

где N, k и β – соответственно число Авогадро, постоянная Больцмана и магнетон Бора. Теоретическое моделирование полученных зависимостей было выполнено с использованием уравнения Блинни – Бауэрс для магнитной восприимчивости димера [13]:

$$\chi_{(\text{Cu}-\text{Cu})} = \frac{N\beta^2 g^2}{3kT} \left[1 + \frac{1}{3} \exp\left(\frac{-2J}{kT}\right) \right]^{-1} + N\alpha$$

с включением обменного взаимодействия между димерами zJ':

$$\chi' = \frac{\chi_{(\text{Cu}-\text{Cu})}}{(1 - (2zJ'/N\beta^2 g^2) \cdot \chi_{(\text{Cu}-\text{Cu})})},$$

и возможной мономерной примеси p со спином S = 1/2:

$$\chi = \chi' \cdot (1 - p) + \frac{N\beta^2 g^2 S(S+1)}{3k(T - \theta)} \cdot p$$

Для комплексов β-аминовинилиминов 8 характерен внутримолекулярный ферромагнитный тип спин-спинового взаимодействия (рис. 1) и межмолекулярный антиферромагнитный обмен.

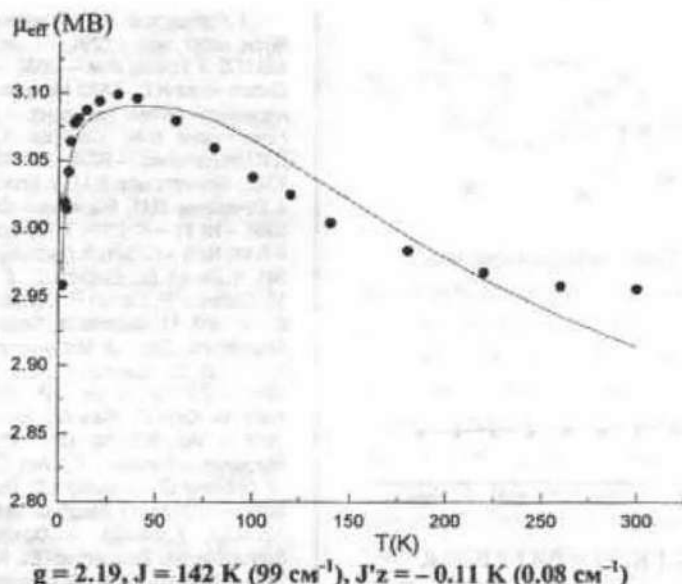


Рис. 1. Температурная зависимость магнитного момента комплекса 8 ($R = \text{NO}_2$); сплошная линия – теоретически рассчитанная кривая

В случае хелатов типа 9 характер магнитного обменного взаимодействия зависит от природы R , X , Y – фрагментов лигандных систем, а также заместителей при атоме азота, входящего в межметалльный мостик. Для рассматриваемых ВКС при $R = \text{H}$ и $X = Y = \text{S}$ характерен сильный антиферромагнитный обмен, приводящий к диамагнетизму. Этот результат можно связать с весьма характерным восстановительным процессом $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$, который легко протекает в присутствии серы. Однако, данные рентгеноструктурного анализа и ^1H ЯМР-спектр однозначно подтверждают строение диамагнитного биядерного хелата меди в степени окисления (2+) комплекс 9 ($R = \text{H}, X = Y = \text{S}$). ВКС 9 ($R = \text{NO}_2$) проявляет как ферро-, так и антиферромагнитные свойства. Показательно сравнение температурного магнетохимического поведения этих комплексных соединений при разных $X = \text{NTs}$ и $X = \text{O}$ и одинаковым мостиковым фрагментом $Y = \text{NEt}$. Первый является слабым ферромагнетиком (рис. 2, $J = 4.03 \text{ cm}^{-1}$), второй проявляет слабые антиферромагнитные свойства (рис. 3, $J = -10 \text{ cm}^{-1}$).

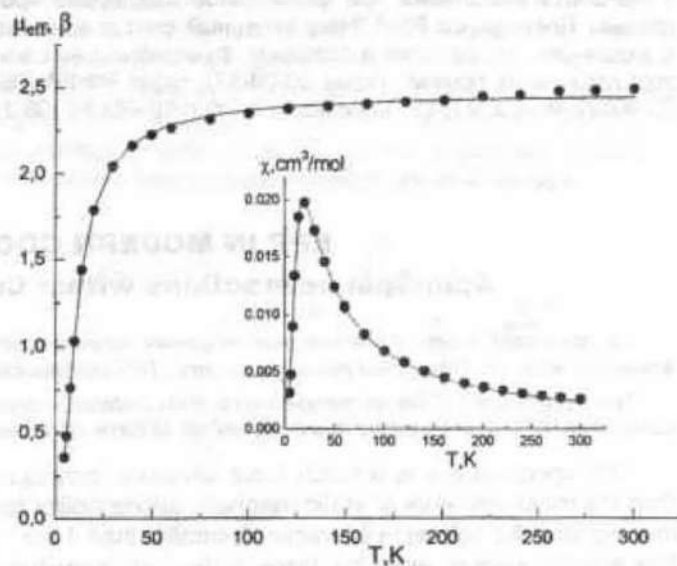


Рис. 3. Температурная зависимость эффективного магнитного момента соединения 9 ($X = \text{O}, Y = \text{NEt}$)

Ферромагнитный обмен характерен и для 9 ($R = \text{Me}, J = 3 \text{ cm}^{-1}$). Введение вместо NR фрагмента в качестве X или Y атома кислорода приводит к антиферромагнитным комплексам 9 (X или $Y = \text{O}$). При этом для хелатов с кислородным мостиком ($Y = \text{O}$) величина обменного параметра больше ($J = -217 \text{ cm}^{-1}$), чем для ВКС салицилидениминов ($X = \text{O}, J = -89 \text{ cm}^{-1}$). Для комплексных соединений типа 10 характерен слабый ферромагнетизм: при $X = \text{NTs}$ величина J составляет $+8.4 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 4), в случае $X = \text{O}$ – 6.8 cm^{-1} .

Таким образом, варьирование природы азометиновых лигандов позволяет получать биядерные ферро-, антиферро- и диамагнитные (сильный антиферромагнитный обмен) комплексы Cu(II) β-аминовинилиминов и оснований Шиффа. Разработанный нами подход к созданию гомоядерных ферромагнитных комплексов в отличие от общепринятых (O. Kahn) путей создания гетерометаллических хелатов с ферромагнитным типом спин-спинового взаимодействия базируется на рациональном дизайне азометиновых лигандных систем [2].

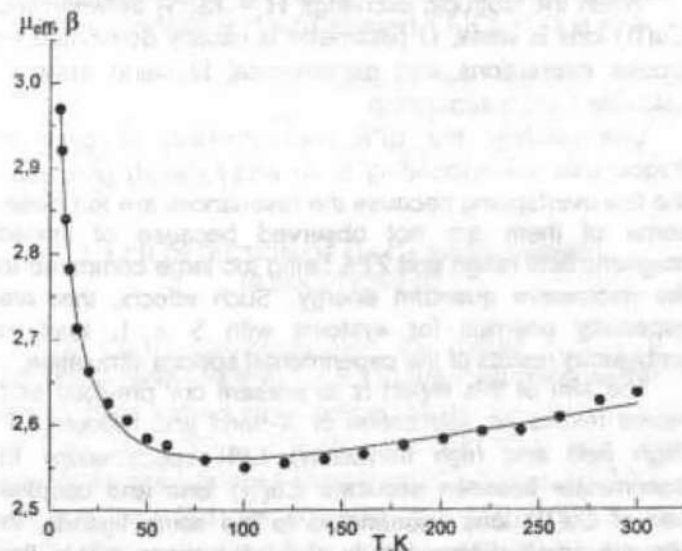
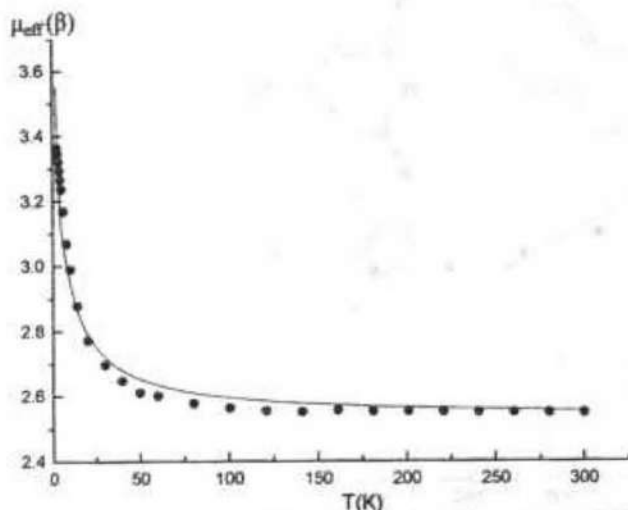


Рис. 2. Температурная зависимость эффективного магнитного момента соединения 9 ($X = \text{NTs}, Y = \text{NEt}$)



$$g = 2.07 \pm 0.02, J = 9.7 \pm 1.1 \text{ K}, zJ' = 0.47 \pm 0.07 \text{ K}$$

Рис. 4. Температурная зависимость эффективного магнитного момента соединения 10 (X = O)

Результаты выполнены при финансовой поддержке программы Президиума РАН "Направленный синтез веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе" (тема 00-04-17), грант РФФИ (06-03-90892-Мол.а. и гранта президента РФ (НШ-4849.2006.3)

1. Гарновский А.Д., Алексеев В.А., Бурлов А.С., Неделевский В.С. // Журн. неорг. хим. – 1991. – Т. 36, № 4. – С. 886.
2. Гарновский А.Д., Васильченко И.С. // Успехи хим. – 2002. – Т. 71, № 11. – С. 1064.
3. Гарновский А.Д., Васильченко И.С. // XXII Международная Чугаевская конференция по координационной химии: Тез. докл. – Казань, 2005. – С. 117.
4. Еременко И.Л., Новоторцев В.М., Сидоров А.А. и др. // Росс. хим. журн., ЖРХО им. Д.И.Менделеева. – 2004. – Т. 48, № 1. – С. 49.
5. Капличников В.Т., Радвин Ю.В., Новоторцев В.М. // Успехи хим. – 2003. – Т. 72, № 12. – С. 1123.
6. Овчаренко В.И., Марюнина К.Ю., Фокин С.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2004. – № 11. – С. 2304.
7. Овчаренко В.И., Сагдеев Р.З. // Успехи хим. – 1999. – Т. 68, № 5. – С. 381.
8. Павлюк В.В. // Теор. и экп. хим. – 1997. – № 6. – С. 341.
9. Benelli G., Gatteschi D. // Chem. Rev. – 2002. – Vol. 102. – P. 2369.
10. Costes J.-P., Dahan F., Donnadieu B. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2001. – № 2. – P. 363.
11. Gatteschi D., Sessoli R., Cornia A. // Comprehensive Coordination Chemistry II / Eds. J.A. McCleverty, T.J. Meyer. – Amsterdam; Oxford, 2003. – Vol. 2. – P. 393.
12. Journaux Y., Kahn O., Zarembowitch J. et al. // J. Am. Chem. Soc. – 1983. – Vol. 105, № 26. – P. 7585.
13. Kahn O. Molecular Magnetism. – N. Y., 1993.
14. Kahn O., Galy G., Journaux Y., Condanne H. // J. Am. Chem. Soc. – 1978. – Vol. 100, № 12. – P. 3931.
15. Kahn O., Galy G., Journaux Y., Morgenstern-Badarau I. // J. Am. Chem. Soc. – 1982. – Vol. 104, № 8. – P. 2165.
16. Leibel G., Demeshko S., Bauer-Siebenlist B. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2004. – P. 2413.
17. Magnetic Molecular Magnets-m / Eds. D. Gatteschi, O. Kahn, J.S. Miller, F. Palacio. – Dordrecht, 1985.
18. Magnetism: Molecular and Supramolecular Perspective / Ed. K.L. Thompson // Coord. Chem. Rev. – 2005. – Vol. 249. – P. 2549–2729.
19. Magnetism: Molecules to materials / Eds. J.S. Miller, M. Drillon. – Berlin, 2001–2004. – Vol. 1–5.
20. Miyasaka H., Leda H., Matsumoto N. et al. // Inorg. Chem. – 1998. – Vol. 37, № 2. – P. 255.
21. Mrozinski J. // Coord. Chem. Rev. – 2005. – Vol. 249. – P. 2534.
22. Romade I., Kahn O., Jeannine et al. // Inorg. Chem. – 1997. – Vol. 36, № 4. – P. 930.
23. Tuna F., Patron L., Journaux Y. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1999. – № 4. – P. 539.
24. Uraev A.I., Vasilenko I.S., Ikorski V.N. et al. // Mend. Commun. – 2005. – P. 133.
25. Verdager M. // Polyhedron. – 2001. – Vol. 20, № 11–14. – P. 1115.

Надійшла до редколегії 30.01.06

J. Jezierska, Prof., V. Kokozay, Prof., A. Ożarowski, Dr.

EPR IN MODERN COORDINATION CHEMISTRY.

Spin-Spin interactions within Cu(II) pairs of polynuclear complexes

На примерах поли- и гетерополиядерных комплексов рассмотрены особенности обменных взаимодействий между атомами меди (II). Показаны преимущества ЭПР-спектроскопии при исследовании слабых спин-спиновых взаимодействий.

The peculiarities of the exchange interactions between copper(II) atoms are considered for the case of poly- and heteropolynuclear complexes. EPR-spectroscopy has been shown to have advantages for the investigation of weak spin-spin interactions.

EPR spectroscopy is a much more sensitive technique than the measurements of static magnetic susceptibility for investigating the spin-spin interactions smaller than 1 cm^{-1} . Interactions weaker even by three orders of magnitude (of $10^{-2} - 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$) still lead to a characteristic EPR spectrum distinctly different than that for the individual paramagnetic centers.

The splitting of the $S = 1$ levels in zero magnetic field (ZFS) measured by parameter D , for the simplest case of two interacting Cu(II) centers with spins $S_1 = 1/2$ and $S_2 = 1/2$, is demonstrated schematically in fig. 1 for parallel orientation of molecular axis towards the magnetic field direction. Spectra of this kind, consisting of the so-called fine structure lines, are interpreted in terms of the spin Hamiltonian that includes the ZFS parameters D and E :

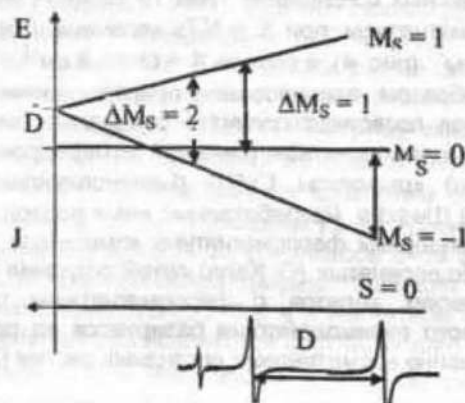


Fig. 1

$$H = \beta B \cdot g \cdot S + S \cdot A \cdot I + D \{ (S_z^2 - (1/3)S(S+1)) + E(S_x^2 - S_y^2) \},$$

$$\text{where } S = S_1 + S_2 = 1$$

$$D = D^{\text{dip}} + D^{\text{ex}};$$

$$D^{\text{ex}} = 1/32 \Delta g_x^2 / J_{x_2-y_2,xy} - 1/16 \Delta g_x^2 / J_{x_2-y_2,yz} - 1/16 \Delta g_y^2 / J_{x_2-y_2,xz}$$

$$D^{\text{dip}} = -(g_z^2 + 1/4g_y^2 + 1/4g_x^2) / \beta^2 r^3$$

When the isotropic exchange $H = JS_1 \cdot S_2$ between two Cu(II) ions is weak, D parameter is usually dominated by dipolar interactions and experimental D value allow to calculate Cu-Cu separation.

Unfortunately, the EPR measurements at common frequencies (corresponding to X- and Q-band) give often the line overlapping because the resonances are too close; some of them are not observed because of limited magnetic field range and ZFS being too large compared to the microwave quantum energy. Such effects, that are especially onerous for systems with $S > 1$, lead to ambiguous results of the experimental spectra simulation.

The aim of this report is to present our previous and recent results on application of X-band and modern HF (high field and high frequency) EPR spectroscopy to discriminate between separate Cu(II) ions and coupled pair of Cu(II) ions coordinated to the same ligands, to observe small differences in the interactions within the pairs of Cu(II) ions in dimeric or tetrameric (homo- and heteronuclear) compounds as well as to find unique structural characteristics of the coordination centers.

1. EPR DIFFERENTIATION OF Cu-Cu PAIRS FORMED BY $[\text{Cu}_2(\beta\text{-alanine})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ IN ONE UNIT CELL [4]

The unit cell of the title compound contains two different binuclear $[\text{Cu}_2(\beta\text{-alanine})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entities, (a) and (b) that have only slightly different coordination polyhedra; a shorter Cu-Cu distance of 2.6331(10) Å and Cu-Cl bond length of 2.4511(10) Å for (a) in comparison with 2.6608(10) Å and 2.4387(10) Å, respectively, for (b). No difference between isotropic exchange integrals in (a) and (b) can be revealed by magnetic susceptibility measurements. The carboxylate-type interactions are strongly antiferromagnetic with J value of 320 cm^{-1} . On other hand the complexes exhibit two distinct overlapping spin-triplet EPR spectra (fig. 2) with different Spin Hamiltonian parameters: $g_x = 2.061$, $g_y = 2.063$, $g_z = 2.352$, $D = 0.3389$, $E = 0.0027 \text{ cm}^{-1}$ for (a) and $g_x = 2.059$, $g_y = 2.061$, $g_z = 2.353$, $D = 0.3318$, $E = 0.0035 \text{ cm}^{-1}$ for (b) and very well resolved hyperfine splitting from two equivalent copper nuclei in each coupled pair with $A_z = 0.0067 \text{ cm}^{-1}$ for (a) and 0.0074 cm^{-1} for (b). Taking into account the Cu-Cu distances and g parameters for (a) and (b) dimers, the values of $D^{\text{dip}} = -0.182$ and -0.176 were calculated giving a rare possibility to determine the contribution of $D^{\text{ex}} = +0.521 \text{ cm}^{-1}$ and $+0.508 \text{ cm}^{-1}$, respectively, to total D values derived from the EPR spectra.

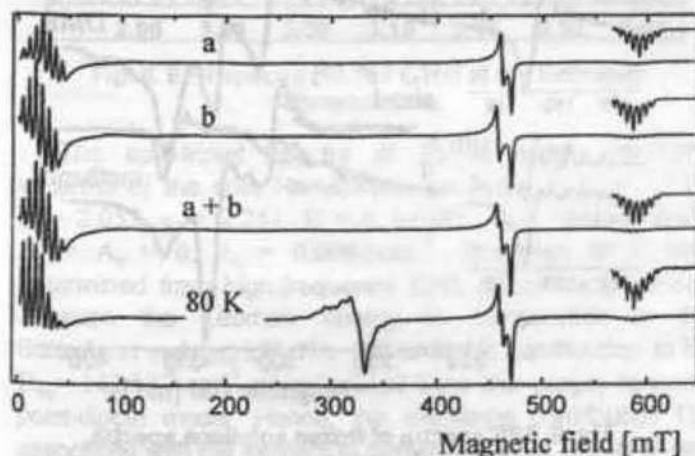
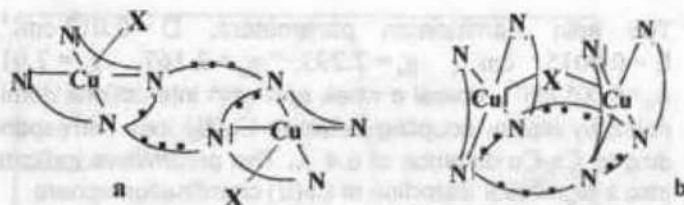


Fig. 2. EPR spectra: (a), (b), (a + b) dimers and measured for polycrystalline $[\text{Cu}_2(\beta\text{-alanine})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ at 80 K

Structural differences between the dimeric centres which exist only in case of chlorine derivative of Cu(II) dimer with β -alanine affect significantly the Zero - Field splitting parameter D .

2. EPR DETECTION OF Cu-Cu PAIRS FORMED IN SOLUTIONS [5]

The Cu(II) complexes with the ligand N,N',N'',N''' -Tetrakis(2-pyridyl-methyl)-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (tpmc), have various coordination modes: the chair-type (a) for $\text{Cu}_2(\text{tpmc})(\text{ClO}_4)_4$, $[\text{Cu}_2(\text{N}_3)_2(\text{tpmc})](\text{ClO}_4)_2$ and boat-type (b) for anion-bridged complexes $[\text{Cu}_2\text{X}(\text{tpmc})](\text{ClO}_4)_3 \cdot n$ with $\text{X} = \text{F}$, $n = 2\text{CH}_3\text{CN}$, $\text{X} = \text{NO}_2$, $\text{X} = \text{OH}$, $n = 2\text{H}_2\text{O}$. The Cu-Cu distance is 5.74 Å for complex (a) with $\text{X} = \text{Br}$ and 3.712 or 3.99 Å. for (b) with $\text{X} = \text{OH}$ or F .



The antiferromagnetic exchange is weak $J = 2.0$ and 3.4 cm^{-1} for $[\text{Cu}_2\text{N}_3(\text{tpmc})](\text{ClO}_4)_3$ and $[\text{Cu}_2(\text{N}_3)_2(\text{tpmc})](\text{ClO}_4)_2$, respectively and strong, $J = 80 \text{ cm}^{-1}$ for $[\text{Cu}_2\text{OH}(\text{tpmc})](\text{ClO}_4)_3$ [9].

The EPR spectra of frozen solutions of both type (a) and type (b) compounds in DMF and NMF are characteristic for ZFS caused mainly by dipolar interaction (fig. 3). The signals corresponding to $\Delta M_S = 1$ and $\Delta M_S = 2$ transitions are distinctly resolved due to hyperfine interaction with two weakly coupled Cu(II) nuclei. The D parameters, covering the range from 0.0318 to 0.0187 cm^{-1} , for these compounds in DMF solutions correspond to Cu-Cu distances between 4.6 and 5.5 Å. These distances may be correlated with the presence or absence of a bridge in the solid state complexes. For NMF solutions the D parameters (about 0.0250 cm^{-1}) are similar, suggesting that this solvent forces all compounds into the same boat conformation with copper ions separated by about 5 Å. The results indicate the loosening, removal or substitution of the anions in dimers of both types by solvent molecules, leading to a structure intermediate between (a)- and (b)-type.

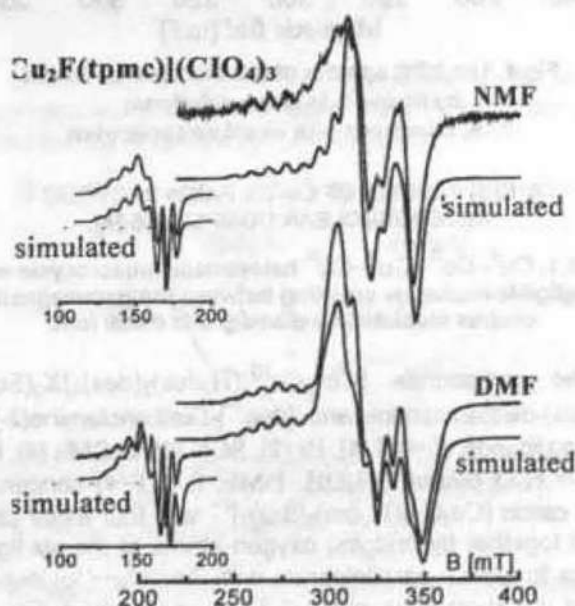


Fig. 3. EPR spectra of frozen solutions of $[\text{Cu}_2\text{F}(\text{tpmc})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (2) in NMF and DMF compared with simulated spectra

3. EPR IDENTIFICATION OF DIMERIC AND MONOMERIC Cu(II) COMPLEXES WITH POLYFUNCTIONAL LIGAND [3]

Observation of the changes in EPR spectra as a function of pH is an important method for structural identification of Cu(II) complexes formed by polyfunctional ligands; it allows to detect formation of different complexes and to observe equilibria between them.

For a Cu(II)-L system (where L=1-phenyl-1-hydroxymethylene bisphosphonate) the EPR spectra at pH lower than 5 or higher than 8 (fig.4) indicate the presence of monomeric Cu(II) complexes with tetragonal geometry. In the pH range 5 to 8 a very specific spectrum is observed with distinctly resolved hyperfine splitting due to two copper nuclei.

The spin Hamiltonian parameters, $D = 0.012 \text{ cm}^{-1}$, $E = 0.0015 \text{ cm}^{-1}$, $g_x = 2.293$, $g_y = 2.167$, $g_z = 2.01$, $A_z = 0.005 \text{ cm}^{-1}$, reveal a weak spin-spin interactions dominated by dipolar coupling between Cu(II) ions corresponding to Cu-Cu distance of 6.4 Å. The parameters indicate also a significant distortion of Cu(II) coordination sphere.

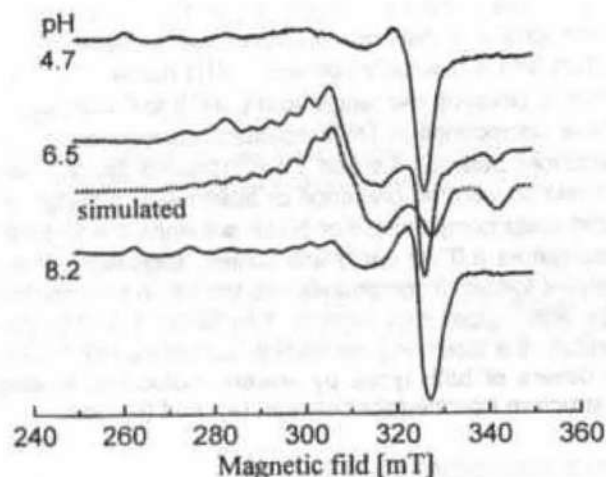
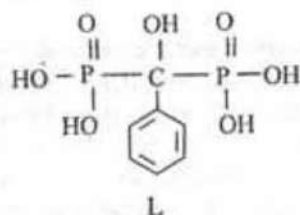


Fig 4. The EPR spectra of the complexes formed by ligand L in water solutions; 77 K compared with simulated spectrum

4. EPR STUDIES OF Cu-Cu PAIRS IN CYCLIC HETERONUCLEAR COMPLEXES [8]

4.1. $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Co}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}\text{-Co}^{\text{III}}$ heterometallic macrocycle with negligible exchange coupling between the paramagnetic centres mediated by diamagnetic metal ions

The compounds $[\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Co}^{\text{III}}_2(\text{H}_2\text{dea})_2(\text{dea})_4]\text{X}_2(\text{Solv})_n$ [(H_2dea) -diethanolamine and (dea) -Diethanolamine(2-) as bridging ligands, $\text{X} = \text{Cl}$ (1), Br (2), SCN (3), O_2CMe (4), I (5); $\text{Solv} = \text{H}_2\text{O}$ or/and CH_3OH , DMF , $n = 1-4$] contain the cyclic cation $[\text{Cu}_2\text{Co}_2(\text{H}_2\text{dea})_2(\text{dea})_4]^{2+}$ with four metal atoms linked together by bridging oxygen atoms of the six ligand groups to form a parallelogram with the $(\text{Cu}\cdots\text{Co})$ separation of the short edge about 2.83 Å and a short diagonal $(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$ distance about 3.23–3.29 Å. Variable-temperature magnetic susceptibility measurements show no significant exchange coupling between the copper centres.

The triplet state ($S = 1$) EPR spectra are observed at 77 K (fig. 5 and 6), with spin Hamiltonian parameters for the compounds in frozen-solutions and solid-state being similar, which proves that the structure remains unchanged under the polar solvent influence. The spectra were interpreted with the assumption of noncoaxiality between the g and D tensors of about 30° , and the ZFS parameters $D = 0.0560$ (2–5) and $D = 0.0710$, $E = 0.0028 \text{ cm}^{-1}$ (1) were obtained. The dominant contribution to the ZFS is presumed to be dipole-dipole in origin, and corresponds to Cu-Cu separations of 3.4 (2–5) and 3.2 Å (1), which are very close to those observed in crystal structures. The angle of noncoaxiality seems to be justified by the X-Ray structure studies; namely the plane of $\text{N}_2\text{O}_2\text{O}_2$ donor set around Cu(II) makes an angle of ca. 30° with the axis joining the two copper centers.

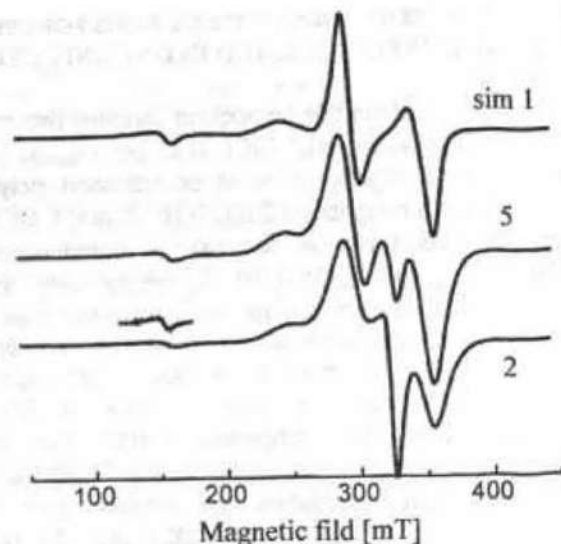


Fig. 5. EPR spectra of polycrystalline complexes, at 77 K, compared with the simulated (sim1) spectrum

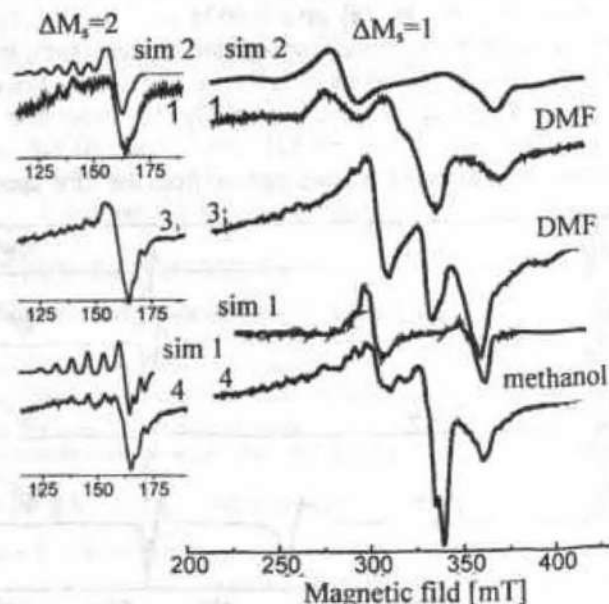


Fig. 6. EPR spectra of frozen solutions spectra, at 77 K, in comparison with the simulated (sim1 and sim2) spectra

4.2. Cu-Zn-Cu-Zn heterometallic macrocycle with significant antiferromagnetic coupling between paramagnetic centers mediated by diamagnetic metal [1]

An unprecedented antiferromagnetic exchange mediated by two $-\text{O-Zn-O}-$ bridges, with singlet-triplet splitting $J = 35.0 \text{ cm}^{-1}$ occurs between two copper centers separated by 5.7062 Å in $\text{Cu}_2\text{Zn}_2(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2(\text{Hdea})_4\text{Br}_2\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (1) complex with diethanolamine (H_2dea) as bridging ligand. The X-band EPR spectrum at 77 K do not provide any evidence of Cu-Cu interaction (fig. 7). Although, the temperature lowering to 10 K reveals a hyperfine splitting due to two coupled Cu(II) ions; its interpretation is not possible because of the extensive overlap of the 'parallel' and 'perpendicular' features (fig. 7). Fortunately, application of high-frequency EPR resolved that difficulty. At 10 K a spin-triplet spectrum appeared (fig. 8) with its 'parallel' part split into eight lines separated by about 85 Gauss. Below 4 K, the 8-line structure was replaced by a 4-line hyperfine pattern with a splitting of 174 Gauss, characteristic of a single-copper impurity.

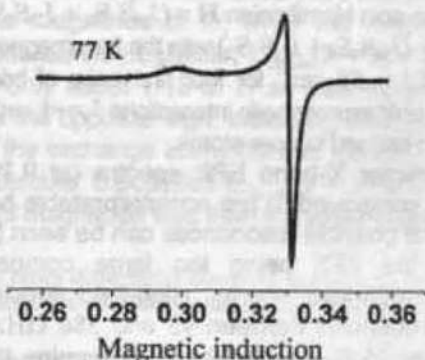


Fig. 7. X-band (9.5 GHz) EPR spectrum of polycrystalline compound (1) at 77 and 10 K

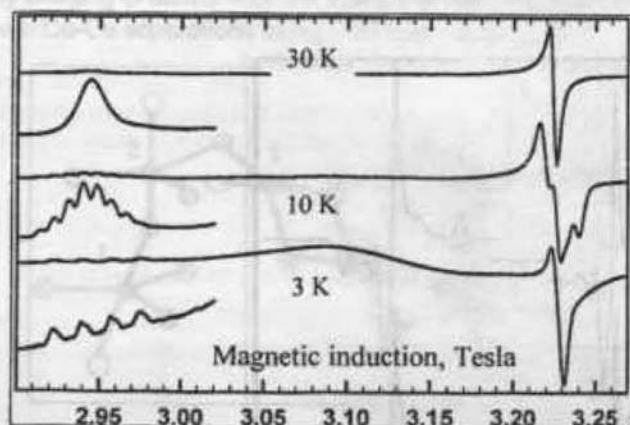
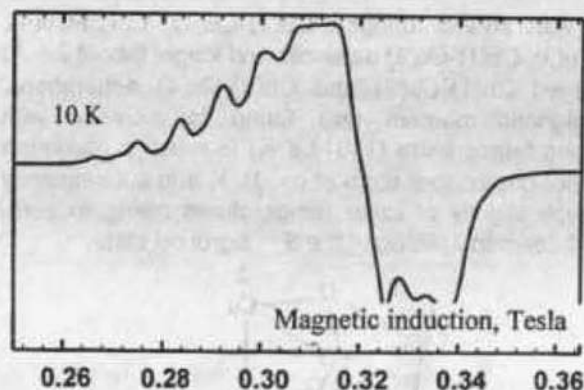


Fig. 8. EPR spectra (92.767 GHz) at the indicated temperatures

The spin-triplet spectra at 10 K were interpreted in terms of the spin Hamiltonian parameters: $g_x = 2.053$, $g_y = 2.055$, $g_z = 2.251$, $D = k 0.0101$, $E = -0.0006 \text{ cm}^{-1}$, $A_x = A_y = 0$, $A_z = 0.0094 \text{ cm}^{-1}$. The sign of D was determined from high-frequency EPR at low temperatures because the Zeeman energy is comparable to the Boltzmann energy, kT . The dipole-dipole contribution to D , $D_{dd} = 142 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ as calculated from the copper-centered point-dipole model. Hence, the exchange contribution D_{ex} associated with the interaction between a x^2-y^2 orbital of one copper atom and a xy orbital of another copper atom is about $-130 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Nevertheless, the interaction between x^2-y^2 orbitals of both copper ions, determining the magnitude of the isotropic exchange integral, J , seems to be transmitted through a system of bonds in the $\text{Cu}_2\text{Zn}_2\text{O}_4$ macrocycle. It appeared that the system of strong σ -bonds makes the $-\text{O}-\text{Zn}-\text{O}-$ bridges surprisingly efficient in enabling the communication between copper atoms.

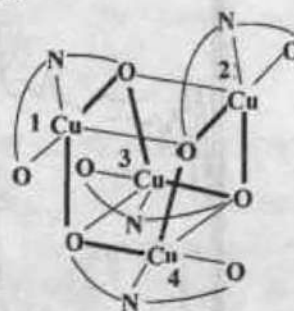
5. EPR STUDIES OF POLYNUCLEAR Cu(II) COMPLEXES

5.1. Cu_4O_4 cubane-like tetramer of Cu(II) complexes with tridentate Schiff bases [6]

In our previous magnetic susceptibility studies on tetrameric Cu(II) complexes with Schiff bases derived from two isomeric α -aminoalcohols, $[\text{Cu}(\text{acac-amino-2-propanol})_4]_n$ (a), $[\text{Cu}(\text{acac-DL-2-amino-1-propanol})_4]_n$ (b), the magnetic moments per one copper atom increased with temperature decrease (from about 2.20 BM at the room temperature to about 2.45 BM at 10 K) indicating the quintet ground state in the systems.

Similar magnetic behaviour was observed for β -form of $[\text{Cu}(\text{acac-ethanolamine})_4]_n$, a cubane-like tetramer built up

from two rectangle dimers whose planes are perpendicular to each other, with inter-dimer Cu(1)-Cu(2) and Cu(3)-Cu(4) distances longer by about 0.2 Å than the intra-dimer Cu-Cu distances.



Hence, the magnetic susceptibilities of (a) and (b) tetramers were analyzed using spin Hamiltonian appropriate for the simplified cubane structure:

$$H = J_1(S_1S_2 + S_3S_4) + J_2(S_1S_3 + S_1S_4 + S_2S_3 + S_2S_4).$$

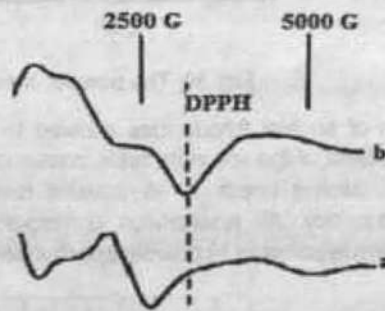


Fig. 9. X-band EPR spectra of (a) and (b) tetramers

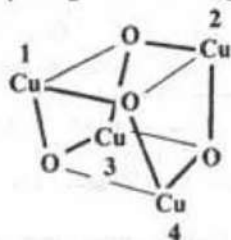
The results indicate domination of out-of plane ferromagnetic interactions between Cu(II) ions of different dimers, $J_2 = -63.2 \text{ cm}^{-1}$ (a), -136.6 cm^{-1} (b), and antiferromagnetic interactions in pairs of Cu(II) ions of each dimer, $J_1 = 23.6 \text{ cm}^{-1}$ (a), 62.2 cm^{-1} (b).

Application of X-band and Q-band frequency to EPR measurements gave highly overlapped signals, and in addition, many transitions expected within the $S=2$ state were not observed because of limited magnetic field range. These effects made practically impossible the analysis of the spectra.

5.2. Cu_4O_4 cubane-like tetramer of Cu(II) complexes with diethanolamine(-1) as bridging ligands [2]

A tetranuclear cubane-type cation $[\text{Cu}_4(\text{NH}_3)_4(\text{HL})_4]^{4+}$ is present in the heterometallic complex $[\text{Cu}_4(\text{NH}_3)_4(\text{HL})_4][\text{CdBr}_4]\text{Br} \cdot 3\text{dmf} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I). In the cation, four copper atoms occupy vertices of a distorted tetra-

hedron with shorter bridged Cu(1)-Cu(4), Cu(2)-Cu(4), Cu(2)-Cu(3), Cu(1)-Cu(3) distances and longer (about 2.5 Å) non-bridged Cu(1)-Cu(2) and Cu(3)-Cu(4) separations. The magnetic moment was found to increase with decreasing temperature (300–1.8 K) to reach a maximum of 2.60 per one copper atom at ca. 10 K and subsequently to diminish slightly at lower temperatures owing to zero-field and Zeeman splitting of the $S = 2$ ground state.



The temperature dependence of the magnetic susceptibility was fit to the spin Hamiltonian $\hat{H} = (J_{14}S_1S_4 + J_{24}S_2S_4 + J_{32}S_3S_2 + J_{13}S_1S_3) + (J_{34}S_3S_4 + J_{12}S_1S_2)$ with the ferromagnetic exchange integrals of $J_1 = -65 \text{ cm}^{-1}$ for four first pairs of bridged copper atoms and antiferromagnetic interactions $J_2 = +1 \text{ cm}^{-1}$ for last two pairs of non-bridged copper atoms.

The powder X-band EPR spectra (at 9.392 GHz) of tetrameric compound (I) are noninterpretable because only a part of the possible resonances can be seen (fig.10), as a result of the ZFS being too large compared to the microwave quantum energy. High-field spectra, taken at several frequencies between 95 and 380 GHz and at the temperature 15 K enabled us to determine that the only spin state observed was the quintet, $S = 2$.

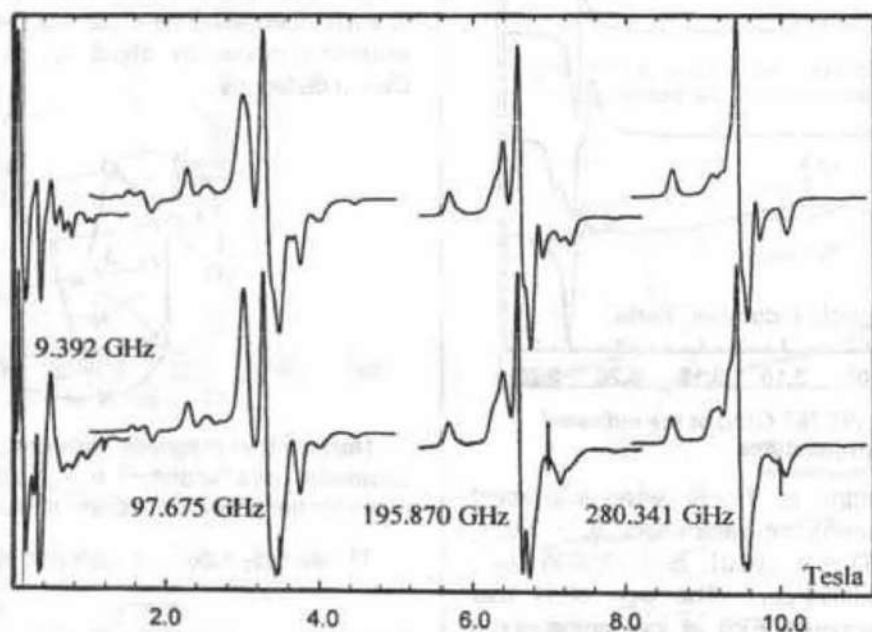


Fig. 10. The powder X-band and High-frequency EPR spectra of compound (I)

Application of several frequencies allowed to find a two-dimensional dataset of the resonant fields corresponding to the X, Y, and Z turning points in all powder spectra versus microwave frequency. All resonances corresponding to the X, Y, and Z turning points in all powder spectra were treated as

one dataset. Spin Hamiltonian parameters $g_x = 2.138$, $g_y = 2.142$, $g_z = 2.067$, $D = -0.3529 \text{ cm}^{-1}$, $E = -0.0469 \text{ cm}^{-1}$ were obtained by a simultaneous fit to all experimental points. Individual powder spectra are nicely simulated with these parameters (fig. 11).

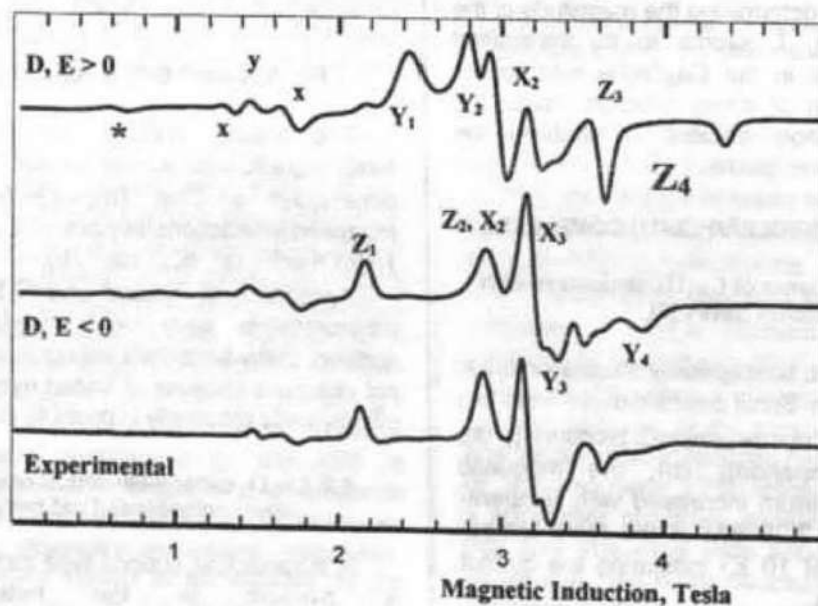


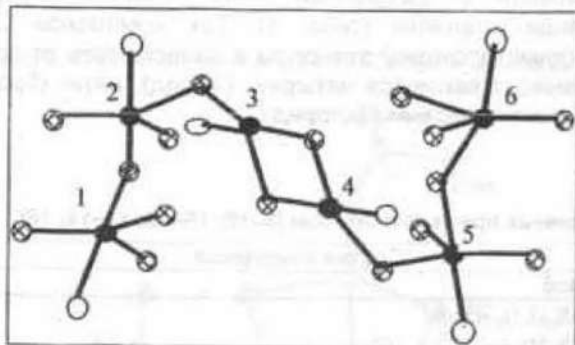
Fig. 11. Experimental powder EPR spectrum of compound (I) at 4.0 K and 93.654 GHz (bottom) and spectra simulated with either $D = -0.3529 \text{ cm}^{-1}$ and $E = -0.0469 \text{ cm}^{-1}$ (center) or $D = +0.3529 \text{ cm}^{-1}$ and $E = +0.0469 \text{ cm}^{-1}$ (top)

Anisotropic exchange interactions were found to contribute most to the magnitude of D , while the magnetic dipole-dipole contribution is negligible, $D_{\text{dipole}}(S=2) = 0.02 \text{ cm}^{-1}$.

This is only about 1/18 of D as determined from EPR and carries the opposite sign, indicating overwhelming contribution of the exchange interactions to the ZFS in the tetranuclear molecule. Calculated $E_{\text{dipole}}(S=2)$ is -0.005 cm^{-1} , one order of magnitude less than the experimental E value.

5.3. Cu(II) pairs differently coupled in hexa-copper complex with triethanolamine as bridging ligands [7]

The compound $[\text{Cu}_3\text{CdI}_2(\text{TeaH})_3]_2 \cdot 4\text{dmf}$ (H_3Tea – triethanolamine) has a peculiar topology with 6 copper atoms joined by bridging O atoms from the ligands to form a zig-zag chain with Cu-Cu separations being $2.937(2) - 2.405(2) \text{ \AA}$.



The molecular symmetry implies that there are only three different next-neighbor exchange integrals and other exchange interactions were neglected. The magnetic moments were fitted with $J_{12} = J_{56} = 68 \text{ cm}^{-1}$, $J_{23} = J_{45} = 20 \text{ cm}^{-1}$, $J_{34} = -61 \text{ cm}^{-1}$ according to spin Hamiltonian $H = \sum_i S_i J_{ij} S_j$. The relations between exchange integrals are in qualitative agreement with the structure. The ground state of the system is a triplet, $S=1$. This result is confirmed by the high-field, low temperature EPR spectra (fig. 12) in which a signal due to the triplet state was observed.

The EPR spectrum exhibits effects due to non-coaxiality of the g and zero-field splitting tensors and probably also due to the antisymmetric (Dzialoshinskii-Moriya) exchange interactions that are possible in the copper pairs 1-2, 2-3, 4-5 and 5-6 where the copper atoms are not symmetry-related. The work on full interpretation of the EPR spectra is in progress.

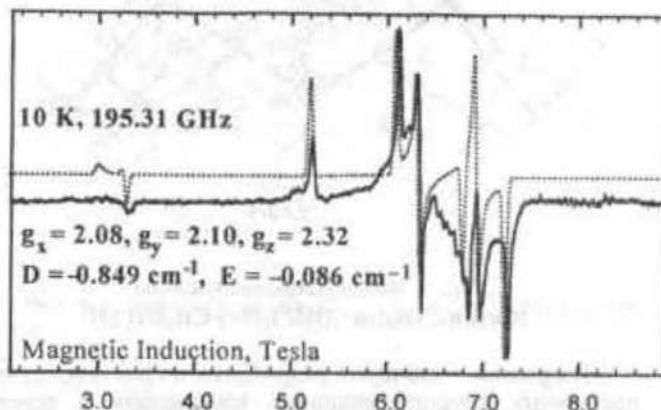


Fig. 12. Spectra of $[\text{Cu}_3\text{CdI}_2(\text{TeaH})_3]_2 \cdot 4\text{dmf}$ at 10 K and 195.31 GHz; experimental (broad) and the simulated triplet state spectrum (narrow)

1. Buvaylo E.A., Kokozay V.N., Vassilyeva O.Yu. et al. // Chem. Commun. – 2005. – P. 4876.
2. Buvaylo E.A., Kokozay V.N., Vassilyeva O.Yu. et al. // Inorg. Chem. – 2005. – Vol. 44. – P. 206–216.
3. Gumienna-Kontecka E., Jezierska J., Lecouvey M. et al. // J. Inorg. Biochem. – 2002. – Vol. 89. – P. 13.
4. Jezierska J., Glowacki T., Ozarowski A. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 1998. – Vol. 28. – P. 275.
5. Jezierska J., Ozarowski A., Vučković G. // Nukleonika. – 1997. Vol. 42. – P. 475.
6. Jezowska-Trzebiatowska B., Jezierska J., Baranowski J., Ozarowski A. // J. Mol. Structure. – 1980. – Vol. 61. – P. 337.
7. Kokozay V.N., Ozarowski A. – prepared for publication.
8. Makhankova V.G., Vassilyeva O.Yu., Kokozay V.N. et al. // Europ. J. Inorg. Chem. – 2002. – P. 2163.
9. Voronkova V.K., Vučković G., Jezierska J. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 1997. – Vol. 262. – P. 147.

Надійшла до редакції 16.02.06

В. Скопенко, д-р хим. наук, В. Кокозей, д-р хим. наук

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ГЕТЕРОПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Идея прямого синтеза – использование металлов или их оксидов как исходных веществ для получения координационных соединений – получила дальнейшее развитие в виде "солевого", "аммонийного", "прямого темплатного" и "прямого перманганатного" методов синтеза гетерополиядерных комплексов переходных металлов. На примере комплексов с аминспиртами, этилендиамином и их производными показаны преимущества предлагаемого подхода при получении гетерополиядерных комплексов переходных металлов. Приведены результаты рентгеноструктурного анализа наиболее интересных соединений. Обсуждаются возможные направления дальнейшего развития методов прямого синтеза гетерополиядерных комплексов.

The idea of direct synthesis of coordination compounds – use of elemental metals or their oxides as starting materials – has been developed into "salt route", "ammonium salt route", "direct template synthesis" and "direct permanganate" methods to synthesize heteropolynuclear complexes of transition metals. The advantages of this approach in obtaining of heteropolynuclear complexes are shown taking complexes of transition metals with aminoalcohols ligands, ethylenediamine and their derivatives as an example. The results of the X-ray crystal structure analysis of the most interesting complexes are presented. The perspectives of the development of the direct synthesis methods for preparation of heteropolynuclear complexes are discussed.

Гетерополиядерные комплексы в последнее время привлекают все большее внимание своими магнитными, электрохимическими и биологическими свойствами [6; 7; 23]. В качестве одного из наиболее интересных примеров гетерополиядерных комплексов можно привести соединение с диэтаноламином $[\text{Cu}_2\text{Zn}_2(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2(\text{HL}^3)]\text{Br}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ [3], содержащее макроциклический фрагмент Cu_2Zn_2 (рис. 1).

Из-за довольно большого расстояния между атомами меди ($\sim 5,7 \text{ \AA}$) трудно было предположить наличие между ними обменных взаимодействий. Тем не менее, атомы меди, связанные мостиком $-\text{O}-\text{Zn}-\text{O}-$, проявляют существенное антиферромагнитное взаимодействие ($J = -35,0 \text{ cm}^{-1}$), которое может передаваться через d-орбитали диамагнитных атомов цинка.

ходится атом меди. Молекулы dmsu, в отличие от иодидного комплекса, координируются только к атомам кадмия.

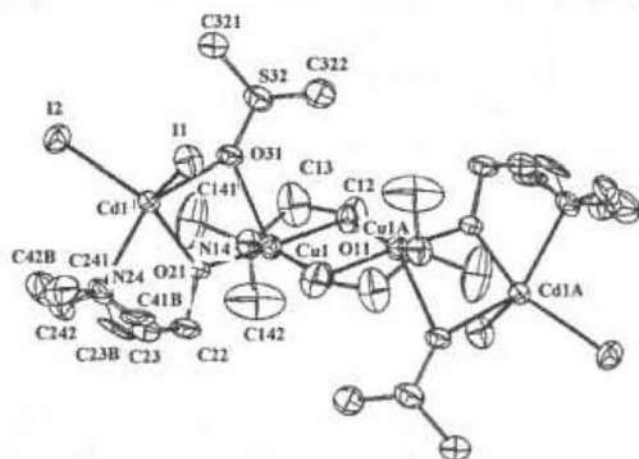


Рис. 2. Строение комплекса $[\text{Cd}_2\text{Cu}_2\text{I}_4(\text{L}^2)_4(\text{dmsu})_2]$ [22]

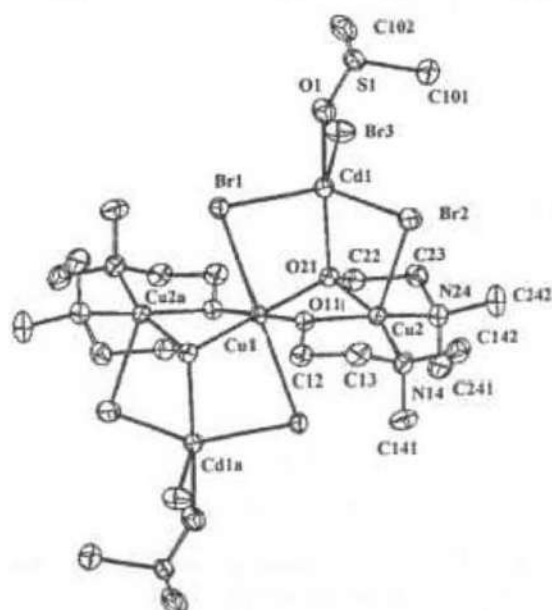
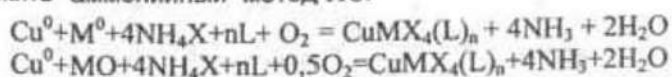


Рис. 3. Строение комплекса $[\text{Cd}_2\text{Cu}_3\text{Br}_6(\text{L}^2)_4(\text{dmsu})_2]$ [22]

Шестиядерный комплекс $[\text{Cd}_4\text{Cu}_2\text{Cl}_6(\text{L}^2)_6(\text{H}_2\text{O})_2]$ состоит из двух симметрично связанных мостиковыми атомами кислорода 2-(диметиламино)-этанольных групп триядерных фрагментов CuCd_2 (рис. 4), в которых атомы металлов расположены по вершинам треугольника. Два кристаллографически независимые атомы кадмия имеют различное координационное окружение, но оба образуют координационные полиэдры в виде искаженного октаэдра.

Для случая апротонных лигандов можно предложить "аммонийный" метод ПС:



При таком подходе довольно легко создавать общий дефицит лиганда в системе, что вынуждает присутствующие анионы проявлять свои мостиковые свойства и объединять атомы различных металлов. Возможности этого подхода можно продемонстрировать на примере комплексов с этилендиамином, для которого не характерна мостиковая функция (табл. 1). Поэтому мостиковую функцию выполняют присутствующие анионы. Такое изменение природы мостикового лиганда приводит к образованию комплексов преимущественно полимерного строения. Так, комплекс $[\text{Ni}(\text{en})_3][\text{ZnCl}_4]$ построен из ионов $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ и $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$, которые посредством водородных связей формируют трехмерный каркас (рис. 5).

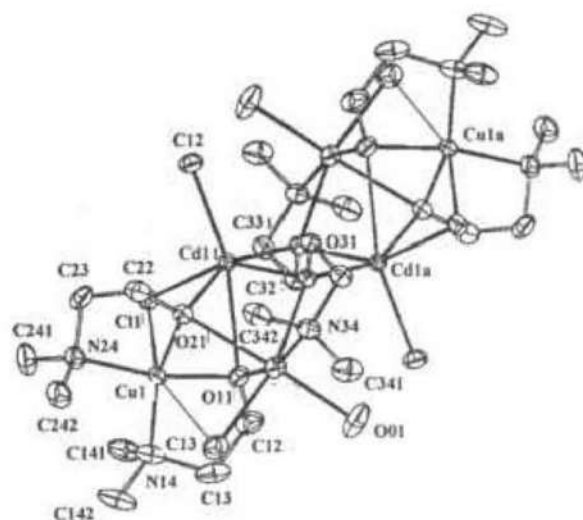


Рис. 4. Строение комплекса $[\text{Cd}_4\text{Cu}_2\text{Cl}_6(\text{L}^2)_6(\text{H}_2\text{O})_2]$ [22]

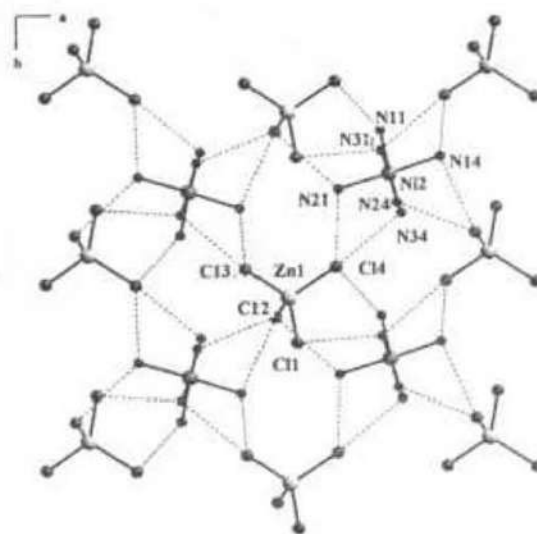


Рис. 5. Каркасное строение комплекса $[\text{Ni}(\text{en})_3][\text{ZnCl}_4]$ [12]

При этом каждый катион $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ образует водородные связи с пятью анионами $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$. Соединение $[\text{Ni}(\text{en})_3][\text{ZnCl}_4] \cdot 2\text{dmsu}$ содержит те же строительные блоки, однако присутствие двух некоординированных молекул диметилсульфоксида приводит к существенному изменению пространственного строения (рис. 6). Последние препятствуют образованию водородных связей между соседними полимерными слоями. Поэтому образование каркаса не наблюдается.

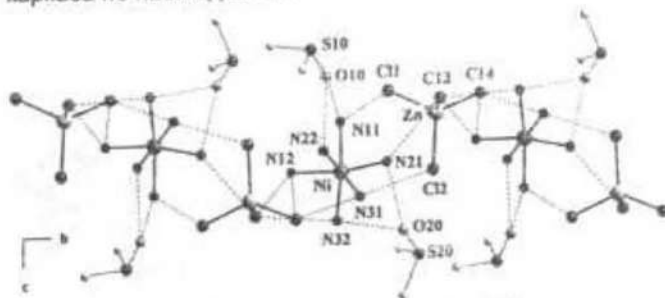


Рис. 6. Сетчатое строение комплекса $[\text{Ni}(\text{en})_3][\text{ZnCl}_4] \cdot 2\text{dmsu}$ [12]

В отличие от диметилсульфоксида присутствие молекул некоординированного ацетонитрила в комплексе $[\text{Ni}(\text{en})_3][\text{Zn}(\text{NCS})_4] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ не препятствует образованию каркасной структуры. При этом каждый катион $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ с помощью водородных связей связан с пятью анионами $[\text{Zn}(\text{NCS})_4]^{2-}$ и одной молекулой ацетонитрила (рис. 7), расположенной в пустотах кристаллической решетки.

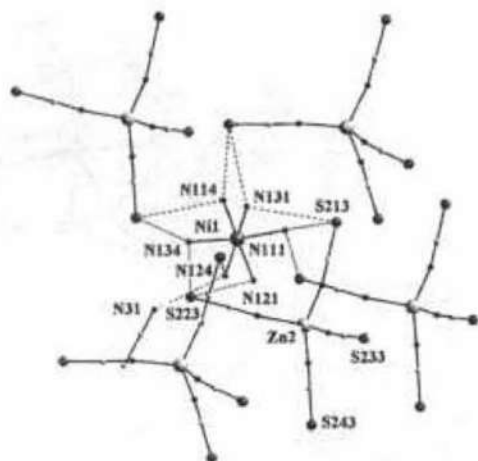
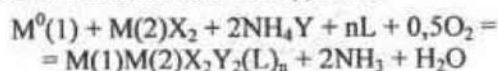


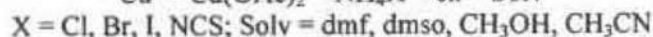
Рис. 7. Окружение катиона $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ в комплексе $[\text{Ni}(\text{en})_3][\text{Zn}(\text{NCS})_4] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ [12]

Существенное влияние природы аниона на ядерность и координационную топологию может быть использовано для регулируемого изменения строения гетерополиядерного комплекса путем получения соединений с необ-

ходимой комбинацией анионов. Интересные возможности синтеза гетерополиядерных комплексов с определенным набором различных по природе анионов дает комбинация "солевого" и "аммонийного" методов ПС:



Для синтеза разноанионных гетерополиядерных координационных полимеров были использованы модельные системы [11]:



Сетчатый полимер на водородных связях $[\text{Cu}(\text{en})_2\text{Cd}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-OAc})\text{Cl}(\text{OAc})]_n$ содержит спиралеподобные цепочки, построенные из структурных фрагментов $\text{Cu}(\text{en})_2^{2+}$ и $\text{Cd}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-OAc})\text{Cl}(\text{OAc})^{2-}$, которые связаны между собой мостиковым атомом хлора и атомом кислорода ацетатной группы, которая одновременно выполняет бидентатно-хелатную и монодентатно-мостиковую функции (рис. 8).

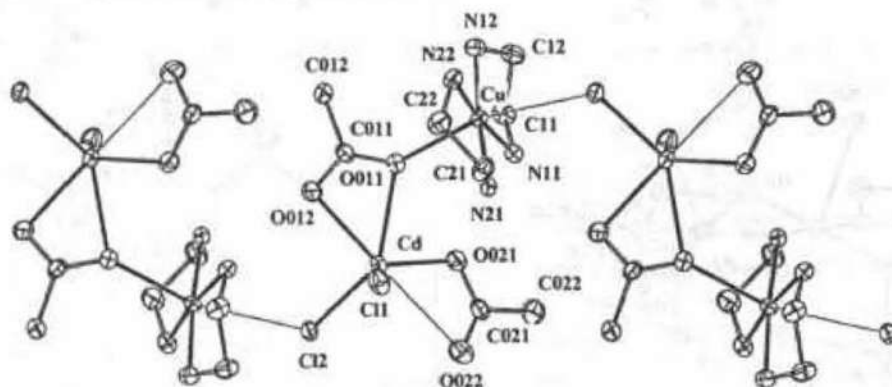


Рис. 8. Строение цепочки в сетчатом полимере $[\text{Cu}(\text{en})_2\text{Cd}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-OAc})\text{Cl}(\text{OAc})]_n$ [11]

Спиралеподобные цепочки подобного строения содержит и сетчатый полимер на водородных связях $[\text{Cu}(\text{en})_2\text{CdI}_{1,64}(\text{OAc})_{2,36}]_n$ (рис. 9). По результатам РСА было установлено, что в структуре обе мостиковые ацетатные группы частично замещены иодидными анионами. Таким образом, кроме основного структурного фрагмента $\text{Cd}(\mu\text{-OAc})_2\text{I}(\text{OAc})^{2-}$ в комплексе также присутствует фрагмент $\text{Cd}(\mu\text{-OAc})(\mu\text{-I})\text{I}(\text{OAc})^{2-}$. Поэтому формулу комплекса можно записать в виде

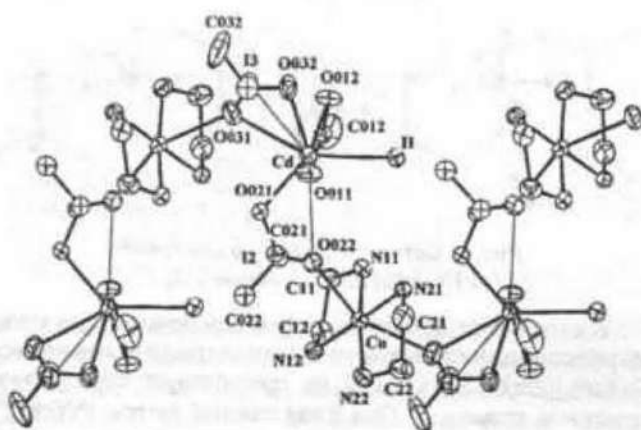
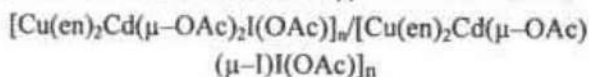


Рис. 9. Строение цепочки в сетчатом полимере $[\text{Cu}(\text{en})_2\text{CdI}_{1,64}(\text{OAc})_{2,36}]_n$ [11]

с различной статистической вероятностью обеих компонентов в кристаллической решетке.

В отличие от предыдущих комплексов, комплекс $[\text{Cu}_2(\text{en})_4\text{Cd}_2(\text{NCS})_2(\text{NCS})_4(\text{OAc})_2]_n$ является сетчатым полимером на ковалентных связях и содержит структурные фрагменты $\text{Cu}(\text{en})_2^{2+}$ и $[\text{Cd}_2(\text{NCS})_6(\text{OAc})_2]^{4-}$, связанные между собой мостиковыми тиоцианатными группами (рис. 10). Полимерные разноанионные цепочки $-\text{NCS}-\text{Cd}(\text{NCS})_2(\text{OAc})-\text{SCN}-\text{Cd}(\text{NCS})_2(\text{OAc})-\text{NCS}$ – практически линейны. Сетчатый полимер состоит из 18-членных колец $[\text{Cd}_3(\mu_{1,3}-\text{NCS})_4\text{Cu}_2\text{S}_{\text{NCS}}]_n$.

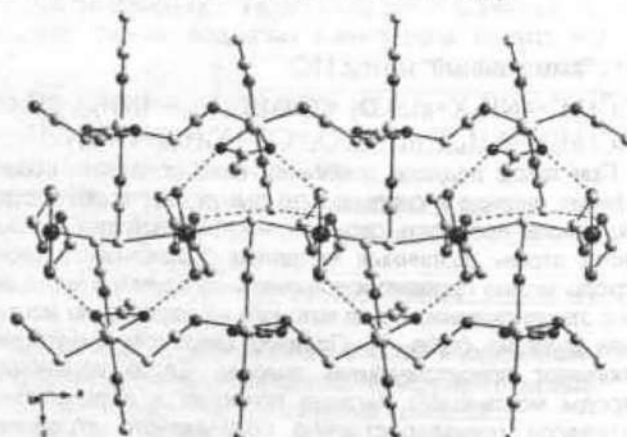
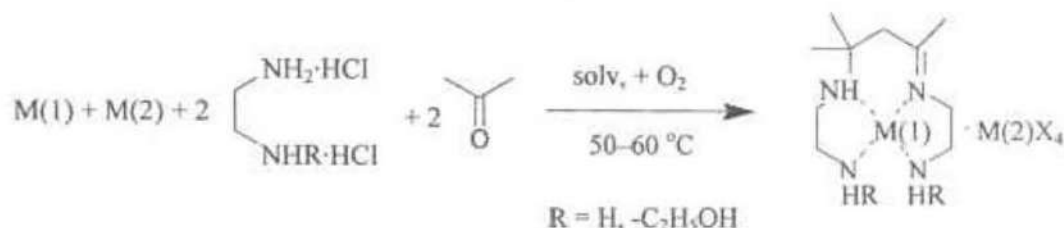


Рис. 10. Сетчатое строение комплекса $[\text{Cu}_2(\text{en})_4\text{Cd}_2(\text{NCS})_2(\text{NCS})_4(\text{OAc})_2]_n$ [11]

Одним из путей избежания сложного синтеза органических лигандов может быть совокупность подходов и методов, которые названы "метод возникающих лигандов". Если лиганд образуется в процессе получения комплекса, то отпадает необходимость в его сложном органическом синтезе. Как оказалось, хорошо извест-

ные темплатные реакции [4] могут протекать и в условиях прямого синтеза гетерополиядерных комплексов, но в отличие от классических макроциклических лигандов приводят к образованию открытоцепочечных оснований Шиффа [1]:



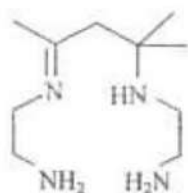
Используя таким путем простые и доступные органические вещества (этилендиамин и его производные, ацетон, формальдегид) можно в одну стадию получить

гетерополиядерные комплексы с лигандами, приведенными в табл. 2.

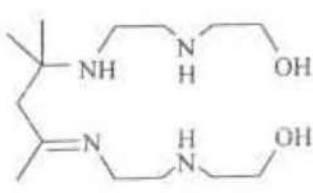
Таблица 2. Гетерополиядерные комплексы, полученные "прямым темплатным" синтезом

Исходная система	Состав комплекса
$M^1 - M^2 - en \cdot 2HX - (\text{CH}_3)_2\text{CO} - \text{Solv}$ $M^1 - M^2 - en - \text{NH}_4X - (\text{CH}_3)_2\text{CO} - \text{Solv}$ $M^1 - \text{ZnO} - en \cdot 2HX - (\text{CH}_3)_2\text{CO} - \text{Solv}$ $M^1 - \text{ZnO} - en - \text{NH}_4X - (\text{CH}_3)_2\text{CO} - \text{Solv}$ $M^1 = \text{Cu}, \text{Ni}; M^2 = \text{Zn}, \text{Mn}; X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NCS};$ $\text{Solv} = \text{CH}_3\text{OH}, \text{CH}_3\text{CN}, \text{dmf}, \text{dmsO}$	$[\text{NiL}^5][\text{M}^2\text{X}_4]$ $[\text{CuL}^5\text{XM}^2\text{X}_3]$
$\text{Co} - \text{ZnO} - en \cdot 2\text{HCl} - (\text{CH}_3)_2\text{CO} - \text{dmf}$ $\text{Co} - \text{ZnO} - en \cdot 2\text{HCl} - \text{NH}_4\text{Cl} - (\text{CH}_3)_2\text{CO} - \text{dmf}$ $\text{Co} - \text{ZnO} - \text{ZnCl}_2 - en \cdot 2\text{HCl} - (\text{CH}_3)_2\text{CO} - \text{dmf}$	$[\text{CoL}^5\text{Cl}_2][\text{ZnCl}_3(\text{dmf})]$ $[\text{Co}(\text{en})_3]_2[\text{ZnCl}_4]\text{Cl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
$M^1 - M^2 - ena \cdot 2\text{HCl} - (\text{CH}_3)_2\text{CO} - \text{Solv}$ $M^1 - M^2 - ena - \text{NH}_4\text{Cl} - (\text{CH}_3)_2\text{CO} - \text{Solv}$ $M^1 - \text{ZnO} - ena \cdot 2\text{HCl} - (\text{CH}_3)_2\text{CO} - \text{Solv}$ $M^1 - \text{ZnO} - ena - \text{NH}_4\text{Cl} - (\text{CH}_3)_2\text{CO} - \text{Solv}$ $M^1 = \text{Cu}, \text{Ni}; M^2 = \text{Zn}, \text{Mn};$ $\text{Solv} = \text{CH}_3\text{OH}, \text{CH}_3\text{CN}, \text{dmf}, \text{dmsO}$	$[\text{M}^1\text{L}^6][\text{M}^2\text{Cl}_4]$
$\text{Ni} - \text{ZnO} - en \cdot 2\text{HX} - \text{NH}_4\text{X} - \text{CH}_2\text{O} - \text{Solv}$ $\text{Ni} - \text{ZnO} - en - \text{NH}_4\text{X} - \text{CH}_2\text{O} - \text{Solv}$ $X = \text{Cl}, \text{Br}; \text{Solv} = \text{CH}_3\text{OH}, \text{dmf}, \text{dmsO}$	$[\text{NiL}^7][\text{ZnX}_4]$
$\text{Cu} - \text{ZnO} - \text{Hea} \cdot \text{HCl} - (\text{CH}_3)_2\text{CO} - \text{CH}_3\text{CN}$ $\text{Cu} - \text{ZnO} - \text{Hea} \cdot \text{HCl} - \text{NH}_4\text{Cl} - (\text{CH}_3)_2\text{CO} - \text{CH}_3\text{CN}$ $\text{Cu} - \text{ZnCl}_2 - \text{Hea} \cdot \text{HCl} - \text{Hea} - (\text{CH}_3)_2\text{CO} - \text{CH}_3\text{CN}$	$[\text{CuL}^8\text{ZnCl}_3]_2$
$\text{Cu} - \text{ZnO} - en - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5 - \text{CH}_3\text{OH}$ $\text{Cu} - \text{ZnO} - en - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5 - \text{CH}_2\text{O} - \text{dmsO}$	$[\text{CuL}^9\text{ClZnCl}_3]$

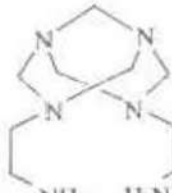
en – этилендиамин; ena – N-(2-гидроксиэтил)-этилендиамин; Hea – 2-аминотанол



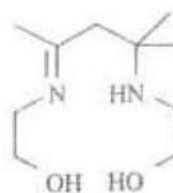
L^5



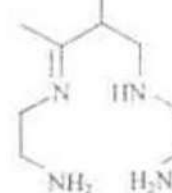
L^6



L^7



L^8



L^9

Комплексы с лигандом, образующимся при конденсации этилендиамина и ацетона, в большинстве случаев, являются анионно-катионными. В основе их строения

лежат комплексные катионы $[\text{M}^1\text{L}^5]^{2+}$ ($\text{M}^1 = \text{Cu}, \text{Ni}$) и анионы $[\text{M}^2\text{X}_4]^{2-}$ ($\text{M}^2 = \text{Zn}, \text{Mn}; X = \text{Cl}, \text{Br}$), связанные многочисленными водородными связями (рис. 11).

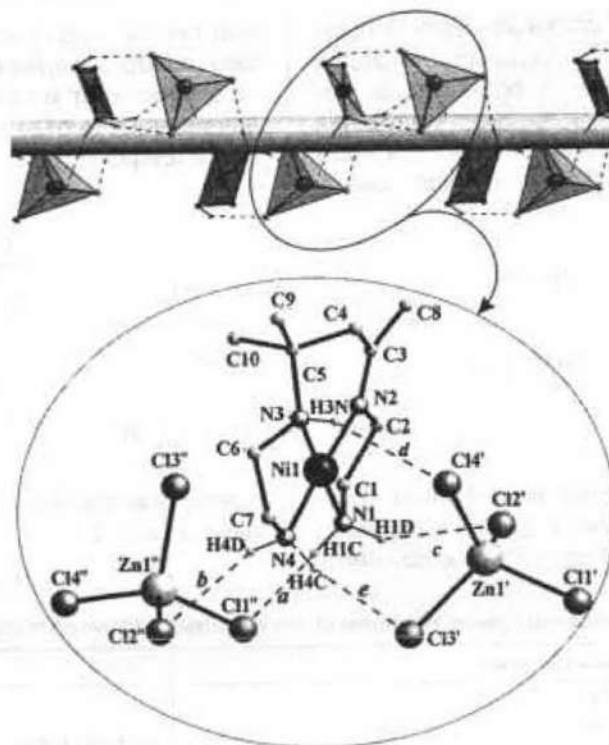
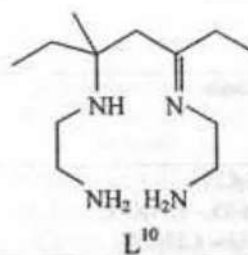
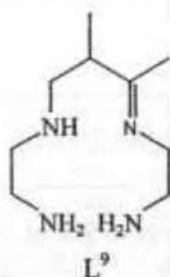
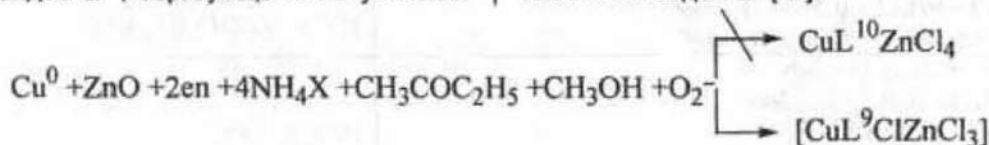


Рис. 11. Система водородных связей между катионами и анионами в комплексе $[\text{NiL}^9][\text{ZnCl}_4]$ и их спиралеподобная упаковка [18]

При замене ацетона на метилэтилкетон вместо комплекса с лигандом L^{10} , образующегося в условиях

традиционного темплатного синтеза [5], получен комплекс с лигандом L^9 [17]:



Было показано [17], что в условиях прямого синтеза метанол окисляется до формальдегида, который затем вступает во взаимодействие с этилендиамином и метилэтилкетон по реакции Манниха.

В комплексе $[\text{CuL}^9\text{ClZnCl}_3]$ катионные $\text{Cu}(\text{L}^9)^{2+}$ и анионные фрагменты ZnCl_4^{2-} связаны между собой как координационными $\text{Cu}-\text{Cl}$, так и водородными связями, образуя полимерные цепочки (рис. 12).

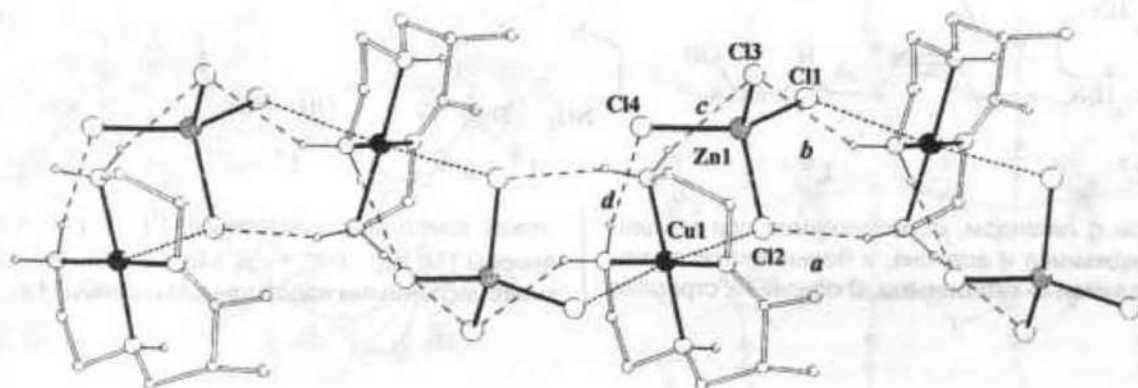


Рис. 12. Строение цепочки в комплексе $[\text{CuL}^9\text{ClZnCl}_3]$ [17]

Другие разновидности реакции Манниха также могут протекать в условиях прямого синтеза, например, конденсация этилендиамина с формальдегидом и аммиаком (табл. 2). Катионы $[\text{NiL}^7]^{2+}$ в комплексе $[\text{NiL}^7][\text{ZnCl}_4]$ при помощи сильной водородной связи

N-H...N объединяются в цепочки, которые связаны водородными связями N-H...Cl с анионами $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$, образуя сетчатый полимер (рис. 13).

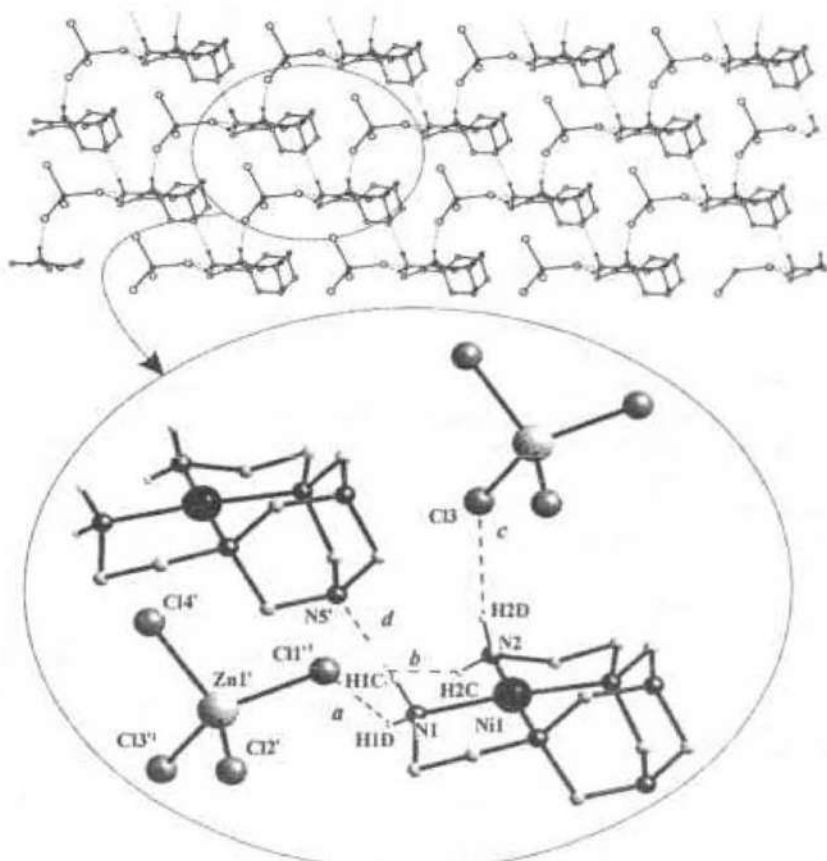


Рис. 13. Сетчатое строение комплекса $[\text{NiL}^7][\text{ZnCl}_4]$ [18]

В качестве разрабатываемых в настоящее время новых методов получения гетерополиядерных комплексов можно упомянуть использование анионных комплексов в ПС как источников строительных блоков, а также "прямой перманганатный" синтез. Первый метод можно продемонстрировать на примере соли Рейнеке (табл. 3), анион которой способен образовывать как ковалентные, так и водородные связи. Для

синтеза гетерополиядерных комплексов могут быть использованы системы



Кроме солей аммония возможно использование и солей щелочных металлов, содержащих комплексный анион, например, нитропруссид натрия (табл. 3):

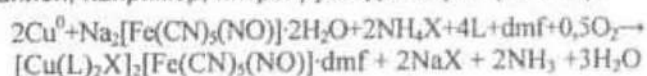


Таблица 3. Гетерополиядерные комплексы, образующиеся в условиях прямого синтеза при использовании в качестве источников строительных блоков соли Рейнеке $(\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4[\text{R}])$ или нитропруссид натрия $(\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2[\text{NP}])$

Исходная система	Состав комплекса
$\text{Co}^0 - \text{NH}_4[\text{R}] - \text{dmso}$	$[\text{Co}(\text{dmso})_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot 6\text{dmso} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{Cu}^0 - \text{NH}_4[\text{R}] - \text{en} - \text{dmf}$	$[\{\text{Cu}(\text{en})_2\}_3\{\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2\}_2(\text{NCS})_2][\text{NCS}]_2$ $[\text{Cu}(\text{en})_2\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot 2\text{dmf}$
$\text{Cu}^0 - \text{NH}_4[\text{R}] - \text{Me}_2\text{en} - \text{dmf}$	$[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{en})_2(\text{dmf})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot 2\text{dmf}$ $[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{en})_2(\text{NCS})][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$
$\text{Cu}^0 - \text{NH}_4\text{X} - \text{Na}_2[\text{NP}] - \text{phen} - \text{dmf}$	$[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{X}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot \text{dmf}$ $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OAc}$
$\text{Cu}^0 - \text{NH}_4\text{NCS} - \text{Na}_2[\text{NP}] - \text{phen} - \text{dmf}$	$[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{Cu}^0 - (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{Na}_2[\text{NP}] - \text{phen} - \text{dmf}$	$[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{dmf}$ $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{CN})]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot \text{dmf}$
$\text{Cu}^0 - \text{NH}_4\text{NCS} - \text{Na}_2[\text{NP}] - \text{dipy} - \text{CH}_3\text{CN}$	$[\text{Cu}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_4(\text{dipy})_6(\text{NCS})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})](\text{NCS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

dipy – 2,2'-дипиридил; phen – 1,10-фенантролин

Таблица 4. Гетерополиядерные комплексы марганца, полученные "прямым перманганатным" синтезом

Исходная система	Состав комплекса
$\text{Cu}^0 - \text{KMnO}_4 - \text{en} \cdot 2\text{HCl} - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{CH}_3\text{OH} - \text{dmf}$	$[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{MnCl}_4] \cdot \text{dmf}$
$\text{Cu}^0 - \text{KMnO}_4 - \text{phen} \cdot \text{HCl} - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{CH}_3\text{OH} - \text{dmf}$	$[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}_2][\text{MnCl}_4] \cdot 2\text{dmf}$
$\text{Cu}^0 - \text{KMnO}_4 - \text{en} \cdot 2\text{HCl} - (\text{NH}_4)_2\text{Ox} - \text{CH}_3\text{OH}$	$[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Mn}_2\text{Ox}_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{Cu}^0 - \text{NBu}_4\text{MnO}_4 - \text{Me}_2\text{en} - (\text{NH}_4)_2\text{Ox} - \text{CH}_3\text{OH}$	$[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{en})_2][\text{Mn}_2\text{Ox}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{Co}^0 - \text{KMnO}_4 - \text{en} \cdot 2\text{HCl} - (\text{NH}_4)_2\text{Ox} - \text{CH}_3\text{OH} - \text{dmf}$	$[\text{Co}(\text{en})_2][\text{Mn}_2\text{Ox}_3]$
$\text{Cu}^0 - \text{KMnO}_4 - \text{en} \cdot 2\text{HCl} - \text{H}_2\text{succ} - \text{CH}_3\text{OH} - \text{dmf}$	$[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Mn}_2(\text{succ})_2\text{Cl}_2]$
$\text{Ni}^0 - \text{KMnO}_4 - \text{H}_3\text{L}^4\text{HCl} - \text{PhCOOH} - \text{CH}_3\text{OH}$	$\text{MnNi}_2(\text{H}_3\text{L}^4)(\text{HL}^4)(\text{PhCOO})_4\text{PhCOOH} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$

$\text{Me}_2\text{en} - \text{N,N}$ -диметиленэтилендиамин, $(\text{NH}_4)_2\text{Ox} -$ оксалат аммония, $\text{H}_2\text{succ} -$ янтарная кислота, $\text{PhCOOH} -$ бензойная кислота.

Метод "прямого перманганатного" синтеза основан на использовании перманганатов для получения гетерополиядерных комплексов марганца. Он может быть реализован в виде нескольких вариантов (табл. 4). Его интересной особенностью является то, что восстановителем перманганата выступает не металл, а метанол. Металл, как в предыдущих случаях, окисляется кислородом воздуха.

Для получения гетерополиядерных комплексов хрома может быть предложен "прямой бихроматный" метод:



Таким образом, развитие координационной химии от моно- к полиядерным, а затем к гетерополиядерным комплексам можно считать закономерным, а химия гетерополиядерных комплексов обещает много новых и интересных результатов.

1. Козак В.М., Шевченко Д.В., Прима О.В., Петрушенко С.Р. Пат. № 51007 А, МПК C01G 1/00 (Украина). Способ прямого темплатного синтеза гетерометаллических комплексов. – Опубл. 15.11. 02. – Бюл. № 11. 2. Прямой синтез координационных соединений / Под ред. В.В. Скопенко. – Киев, 1997. 3. Byvaylo E.A., Kokozay V.N., Vassilyeva O.Yu. et al. // Chem. Commun. – 2005. – P. 4978–4978. 4. Gerbelev N.V., Arion V.B., Burgess J. Template Synthesis of Macrocyclic Compounds – Weinheim: Wiley-VCH, 1999. 5. House D.A., Curtis N.F. // J. Am. Chem. Soc. – 1964. – Vol. 86. – P. 1331. 6. Kahn O. Molecular Magnetism.

– N. Y., 1993. 7. Kaim W., Schwederski B. Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life. – Chichester, 1995. 8. Kovbasyuk L.A., Vassilyeva O.Yu., Kokozay V.N. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1998. – P. 2735. 9. Makhankova V.G., Vassilyeva O.Yu., Kokozay V.N. et al. // New J. Chem. – 2001. – Vol. 25. – P. 685. 10. Makhankova V.G., Vassilyeva O.Yu., Kokozay V.N. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2002. – P. 4253. 11. Nesterova O.V., Lipetskaya A.V., Petrusenko S.R. et al. // Polyhedron. – 2005. – Vol. 24. – P. 1425–1434. 12. Nesterova O.V., Petrusenko S.R., Kokozay V.N. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 2005. – Vol. 358. – P. 2725–2738. 13. Pryma O.V., Petrusenko S.R., Kokozay V.N. et al. // Inorg. Chem. Commun. – 2003. – Vol. 6. – P. 896. 14. Pryma O.V., Petrusenko S.R., Kokozay V.N. et al. // Z. Naturforsch., B. – 2003. – Vol. 58. – P. 1117. 15. Pryma O.V., Petrusenko S.R., Kokozay V.N., Skelton B.W. // Inorg. Chem. Commun. – 2000. – Vol. 47. – P. 450. 16. Pryma O.V., Petrusenko S.R., Kokozay V.N. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2003. – P. 1426. 17. Shevchenko D.V., Petrusenko S.R., Kokozay V.N. et al. // Inorg. Chem. Commun. – 2005. – Vol. 8. – P. 665–668. 18. Shevchenko D.V., Petrusenko S.R., Kokozay V.N. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 2005. – Vol. 358. – P. 3889–3904. 19. Vassilyeva O.Yu., Kokozay V.N., Zhukova N.I., Kovbasyuk L.A. // Polyhedron. – 1997. – Vol. 16. – P. 263. 20. Vassilyeva O.Yu., Kovbasyuk L.A., Kokozay V.N., Linert W. // Z. Kristallogr. NCS. – 1998. – Vol. 213. – P. 437. 21. Vinogradova E.A., Vassilyeva O.Yu., Kokozay V.N. et al. // New J. Chem. – 2001. – Vol. 25. – P. 949. 22. Vinogradova E.A., Vassilyeva O.Yu., Kokozay V.N. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2002. – Vol. 22. – P. 4248–4252. 23. Zanelli P., Tamburini S., Vigano P.A., Mazzocchi G.A. // Coord. Chem. Rev. – 1987. – Vol. 77. – P. 165–273.

Надійшла до редколегії 10.02.06

Г. Цинцадзе, д-р хим. наук, М. Цинцадзе, д-р хим. наук

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ МЕТАЛЛОВ С АМИНАМИ, АМИДАМИ, ГИДРАЗИДАМИ И ГИДРАЗОНАМИ

Кратко изложены результаты синтеза и исследования физико-химических свойств и строения координационных комплексов с аминами (орто-, мета-, парааминопиридин и метилпроизводные ортоаминопиридина), амидами пиридиновых кислот (орто-, мета-, параизомеры и их производные), гидразидами и гидразонами пиридинкарбоновых и других кислот). Строения синтезированных соединений установлены методами рентгеноструктурных, спектроскопических (ИК, КР, электронные спектры) исследований и другими физико-химическими методами. Приведены также результаты биологических исследований некоторых из исследуемых комплексов.

The present work describes briefly the results of the synthesis and investigation of physicochemical properties and structures of coordination compounds of metals with amines (ortho-, meta-, para-aminopyridines and methyl derivatives of ortho-aminopyridine), amides of pyridine acids (ortho-, meta-, para-isomers and their derivatives), hydrazides and hydrazone amine pyridine carboxylic acids and other acids. The structures of the compounds synthesized were determined with x-ray crystallography, spectroscopy (IR, Raman, electronic) and other physicochemical methods. The results of biological investigations of some of the compounds are also given.

На основании квантово-химических исследований (методами MINDO/3, AM1 и PM3) [59; 61; 62] можно заключить, что ОАП, МАП, ПАП и метилпроизводные ОАП (рис. 1) могут координироваться с металлами (независимо от природы металлов) через атомы азота. Это обстоятельство вызвано тем, что избыточный отрицательный заряд локализован на атоме азота гетероцикла.

Кроме того, результаты расчётов указывают на то, что МАП в некоторых случаях может координироваться с металлами через атомы азота гетероцикла, а в некоторых случаях через атомы азота аминногрупп. Это зависит от разности энергий между НЗО металла и ВЗО МАП. Если эта разность очень мала, то координация

осуществляется через атомы азота гетероцикла, если достаточно велика, то – через атомы азота аминногрупп. Таким образом, комплексообразующие свойства аминов зависят от расположения групп NH_2 в гетероцикле.

Расчёты показали также, что в ПАП на атоме азота гетероцикла больший отрицательный заряд, чем в ОАП. Самый высокий отрицательный заряд локализован на атоме азота гетероцикла для МАП (по сравнению с другими аминопиридинами). Следовательно, по возрастанию отрицательного заряда на атомах азота гетероцикла в молекулах аминопиридинов можно расположить в следующий ряд: ОАП < ПАП < МАП.

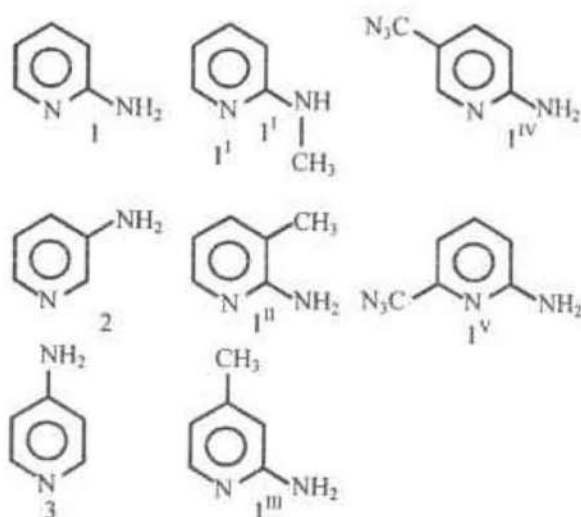


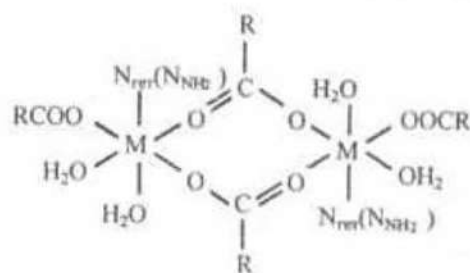
Рис. 1. 1-3 – орто-, мета-, парааминопиридины (О-, М-, ПАП); 1^I-1^{IV} – орто-амино(п)метилпиридины (ОА(п)МП – п = 2, 3, 4, 5, 6)

Квантовохимическое исследование монометилпроизводных ОАП показало, что при замещении метильных групп распределение электронных зарядов между электронодонорными центрами качественно не меняется. Как в ОАП, так и в монометилпроизводных молекулах, избыточный отрицательный заряд (как фронтальных σ -орбиталей, так и полных) локализован на атоме азота гетероцикла и поэтому координация этих молекул с атомами (ионами) металлов осуществляется через атомы азота гетероцикла. Реакции комплексообразования (при прочих равных условиях) наиболее быстрее протекает для ОА6МП, далее (с одинаковой скоростью) для ОАП, ОА3МП и ОА4МП. С меньшей скоростью – для ОА5МП и ОА2МП. Таким образом, замещение метильных групп в ОАП меняет скорость комплексообразования. По скорости образования комплексов лиганды можно расположить в ряд:



Полученные результаты квантово-химическими расчетами демонстрировались на примерах получения и исследования физико-химических свойств и строения комплексов кобальта(II), никеля(II), меди(II), цинка и кадмия. Синтезированы комплексные соединения: $2\text{MX}_2\text{L}_m \cdot \text{mHA}$, где М и L – перечисленные металлы и амины, $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{SCN}^-, \text{SeCN}^-, \text{NO}_3^-, \frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$, R-COO^- ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$), а $\text{A} = \text{H}_2\text{O}, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Установлено, что n всегда равно 1 или 2.

По данным рентгеноструктурных, ИК, КР и электронной спектроскопии, термогравиметрии и других исследований были установлены строения синтезированных комплексов. Установлено, что в галогенидных и псевдогалогенидных комплексах кобальт(II), никель(II) и цинк имеют тетраэдрическое $[\text{MX}_2\text{L}_2]$ или октаэдрическое $[\text{MX}_2\text{L}_2\text{A}_2]$ окружения [5–7; 25–29; 41; 42; 46; 63]. Такие же строения имеют комплексы с карбоксилатными группами (монодентатные R-COO^- -группы): комплексы состава $2\text{M}(\text{RCOO})_2\text{L}_n\text{A}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) имеют строение



Была изучена токсичность на тест-микроорганизмах: *Pseudomonas tumefactions*, *Pseudomonas fluorescens*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *E. coli* *Sacharomyces cerevisiac*.

Анализ показал, что исследуемые комплексы не токсичны, не вызывают роста и торможения тест-микроорганизмов. Синтезированные вещества безопасны и возможно их дальнейшее исследование с целью выявления их бактерицидных и др. свойств.

Исследуя амиды пиридинкарбоновых кислот (рис. 2, 1-3 пикотин-, никотин-, изоникотинамиды и диамида) квантово-химическими методами (MINDO/3, AM1, PM3) показано, что (как по контролю зарядов на атомах, так и по заселению электронов на атомных орбиталях атомов), эти молекулы с металлами могут координироваться как через атомы азота гетероцикла и кислорода карбонильных групп (монодентатные или бидентатно-мостиковые лиганды в случае 2, 3 и 2', 3' или пятичленные металлоциклы в случае 1 и 1') [3; 10; 11; 14–17; 20–22; 24; 30; 36–40; 43; 53–55; 57; 58; 62].

Демонстрируя на примерах данные, полученные квантово-химическими расчетами молекул амидов пиридинкарбоновых кислот и их производных, нами первоначально были проанализированы данные синтеза координационных соединений металлов с перечисленными амидами и исследованы их строение и свойства.

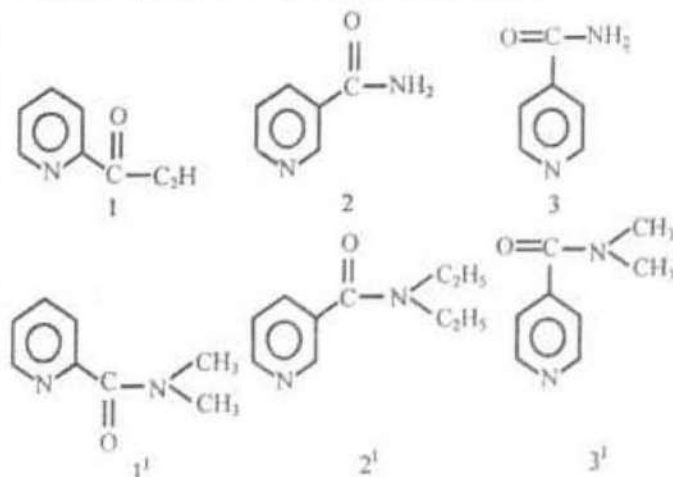


Рис. 2. 1-3 – пикотин-, никотин- и изоникотинамиды (ПА, НА, ИНА) 1^I-3^I – диэтилпикотин-, никотин- и изоникотинамиды (ДЭПА, ДЭНА, ДЭИНА)

Синтезированы и исследованы координационные соединения состава: $\text{MX}_2\text{L}_m \cdot \text{mH}_2\text{O}$ и $2\text{MX}_2\text{L}_m \cdot \text{mH}_2\text{O}$, где $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$; $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{OCN}^-, \text{SCN}^-, \text{SeCN}^-, \text{R-COO}^-$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$); L – перечисленные амиды; n = 1, 2, 4; m = 0 ÷ 3. Из этих данных видно, что рентгеноструктурные, спектральные (ИК, КР) и другие (в некоторых случаях данные электронных спектров и спектров ЭПР) исследования показали, что полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с квантово-химическими расчетами [3; 10; 11;

14–17; 20–22; 24; 30; 36–40; 43; 53–55]. Действительно, рентгеноструктурные исследования комплексов металлов с пиколиномидом показали, что последние с металлами координируются бидентатно, образуя пятичленные металлоциклы (рис. 3, а, б). Кристаллическая структура формиатного комплекса построена из дискретных молекул $[\text{Cd}(\text{HCOO})_2(\text{ПА})_2]$, в которых атом кадмия имеет сильно искажённую *цис*-октаэдрическую координацию за счёт монодентатных формиатных лигандов и двух хелатных ПА-лигандов, координированных гетероатомом азота и амидным атомом азота (рис. 3, а).

Кристаллическая структура нитритного комплекса кадмия состоит также из дискретных молекул $[\text{Cd}(\text{NO}_2)(\text{ПА})_2]$ в которых координационный полиэдр кадмия – двухшпалочная тригональная призма. "Шапками" являются более удалённые от атома кадмия атомы кислорода NO_2^- -групп, расположенные над треугольными основаниями призмы, превращая последние в пирамиды. Надо отметить, что координационное число кадмия в этой структуре равно восьми (рис. 3, б).

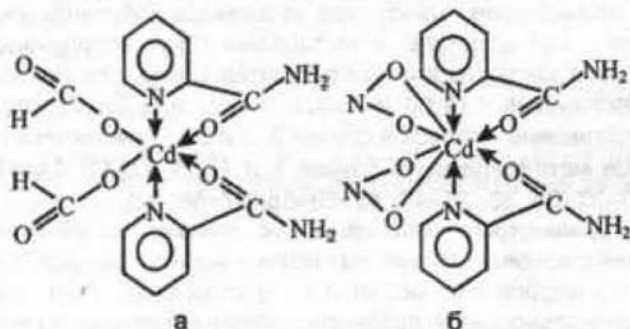


Рис. 3. Структура комплексов: а – $\text{Cd}(\text{HCOO})_2(\text{ПА})_2$; б – $[\text{Cd}(\text{NO}_2)(\text{ПА})_2]$

Анализируя данные структурных и синтетических данных, можно заключить, что в комплексах кадмия высокие координационные числа достигаются за счёт увеличения дентатности кислотных остатков, а не за счёт координирования большого числа ПА при кристаллизации (максимальное число координированных лигандов ПА равно двум).

Монодентатная функция НА и ИНА и их производных реализуются во многих структурах $[\text{MX}_2\text{L}_4]$, где $\text{M} = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$; $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{NCS}^-, \text{NCSe}^-$. В этих структурах молекулы амидов координируются только через атомы азота гетероцикла.

Любопытно отметить, что даже в кристаллической структуре $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{НА})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, несмотря на существование двух независимых комплексов, молекулы органического лиганда координируются монодентатно через атомы азота гетероцикла (рис. 4).

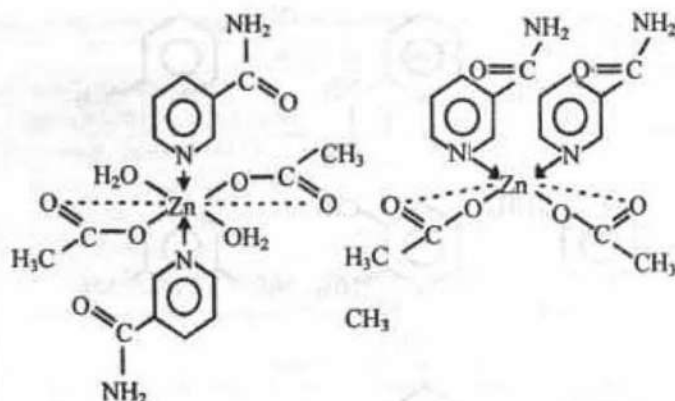


Рис. 4. Структура комплекса: $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{НА})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 - ([\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{НА})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{НА})_2(\text{H}_2\text{O})_2])$

Бидентатно-мостиковый характер ДЭНА выявлен в кристаллической структуре комплексного соединения $\text{Zn}(\text{NCSe})_2(\text{ДЭНА})_2$. Координационный полиэдр атома цинка (октаэдр) образован двумя атомами кислорода двух ДЭНА – лигандов и двумя атомами азота гетероцикла ДЭНА молекул. Линейные SeCN^- -группы координированы с металлом-комплексобразователем через атомы азота (изоселеноцианатная структура) (рис. 5).

Такое многообразие функционального характера амидов пиридиннокарбоновых кислот и, следовательно, многообразие структурных (кристаллохимических и стереохимических) характеристик комплексов металлов на их основе, естественно вызывает их различные физикохимические и биологические свойства.

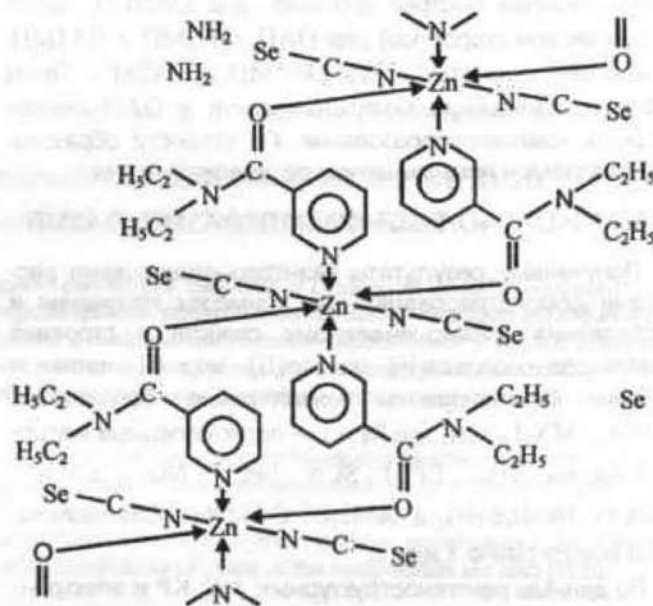


Рис. 5. Структура комплекса $[\text{Zn}(\text{NCSe})_2(\text{ДЭНА})_2]$

Было проведено биологическое исследование амидов и координационных соединений карбоксилатов металлов на их основе. Установлено, что влияние лигандов на текучесть крови, уменьшается в ряду: $\text{АПК} > \text{ДЭАНК} > \text{АНК} > \text{АИНК}$. АИНК увеличивает потребление кислорода тканями, т. е. больше всего увеличивает артериовенозную разницу оксигемоглобина; АПК не влияет, АНК слегка уменьшает, а ДЭАНК резко уменьшает потребление кислорода тканями. Наибольшее накопление перекиси водорода в тканях вызывает кардинамин, судя по наибольшему увеличению каталазного показателя (КП). Несколько меньше

действует АПК и АНК; АИНК уменьшает КП, т. е. уменьшает накопление перекиси водорода в тканях. Электрическая систола остаётся нормальной после применения АНК и АПК, а уменьшается в одинаковой степени после АИНК и ДЭАНК, что указывает на улучшение метаболизма миокарда [39].

Координационные соединения кобальта увеличивают цветной показатель эритроцитов, КП эритроцитов, т. е. не обладают антиоксидантными свойствами, как это описано после применения витамина В₁₂. Важно отметить, что среди соединений кобальта больше всех увеличивает потребление кислорода тканями $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (\text{АИНК})_2(\text{H}_2\text{O})_2$. Все соединения кобальта нормализуют метаболизм миокарда, укорачивая удлинённую электрическую систолу, что может найти применение в терапии кардиомиопатии [4; 47].

Координационные соединения меди увеличивают КП эритроцитов, т. е. ведут накопление перекиси водорода, снижают артериовенозную разницу оксигемоглобина. Формиаток комплексы меди вызывают гипергликемию, в то время как ацетаток комплексы снимают её. Поэтому указанные координационные соединения не могут быть рекомендованы при диабете.

Ацетатные координационные соединения меди с АНК и АИНК нормализуют электрическую систолу сердца и снимают явления ишемии миокарда на электрокардиограмме.

Координационные соединения цинка характеризуются нормализацией всех показателей по сравнению с лигандами и изученными формиатами и ацетатными координационными соединениями.

Как в углеводородах, так и пиридине зафиксирована связь С5–С6, т. е. так называемый индекс биоактивности Δ_k , который характеризуется энергией орто-локализации этой связи [62].

По корреляциям, построенным Пульманом [62], канцерогенность симбатно растёт в мета- Δ_k . Для производных пиридина аналогичная корреляция не наблюдается. Но надо сказать, что для орто-производных, которые не канцерогенны, величина Δ_k соответственно низка (–0,90), а для мета- и парапроизводных значение Δ_k колеблется в пределах 2,96–3,01 [59].

Исследовано влияния координационного соединения $\text{Co}(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на сердечно-сосудистую систему в норме и при патологии. Препарат обнаруживает кратковременный гипотензивный (вызывает снижение артериального кровяного давления на 40–60 мм Нг продолжительностью в 3 мин.) и явно выраженный кардиотонический эффект (при острой сердечной недостаточности снимает дефект сокращения миокарда на 40–50 мин.). Он успешно может быть использован в клинике при лечении сердечной недостаточности и гипертонической болезни [4].

Гидразиды и гидразоны. Совокупность синтетических, рентгеноструктурных, спектральных (ИК, КР, электронные) и других исследований дали возможность установить состав, строение, физикохимические, биологические свойства координационных соединений металлов с гидразидами и гидразонами, которые представлены на рис. 6.

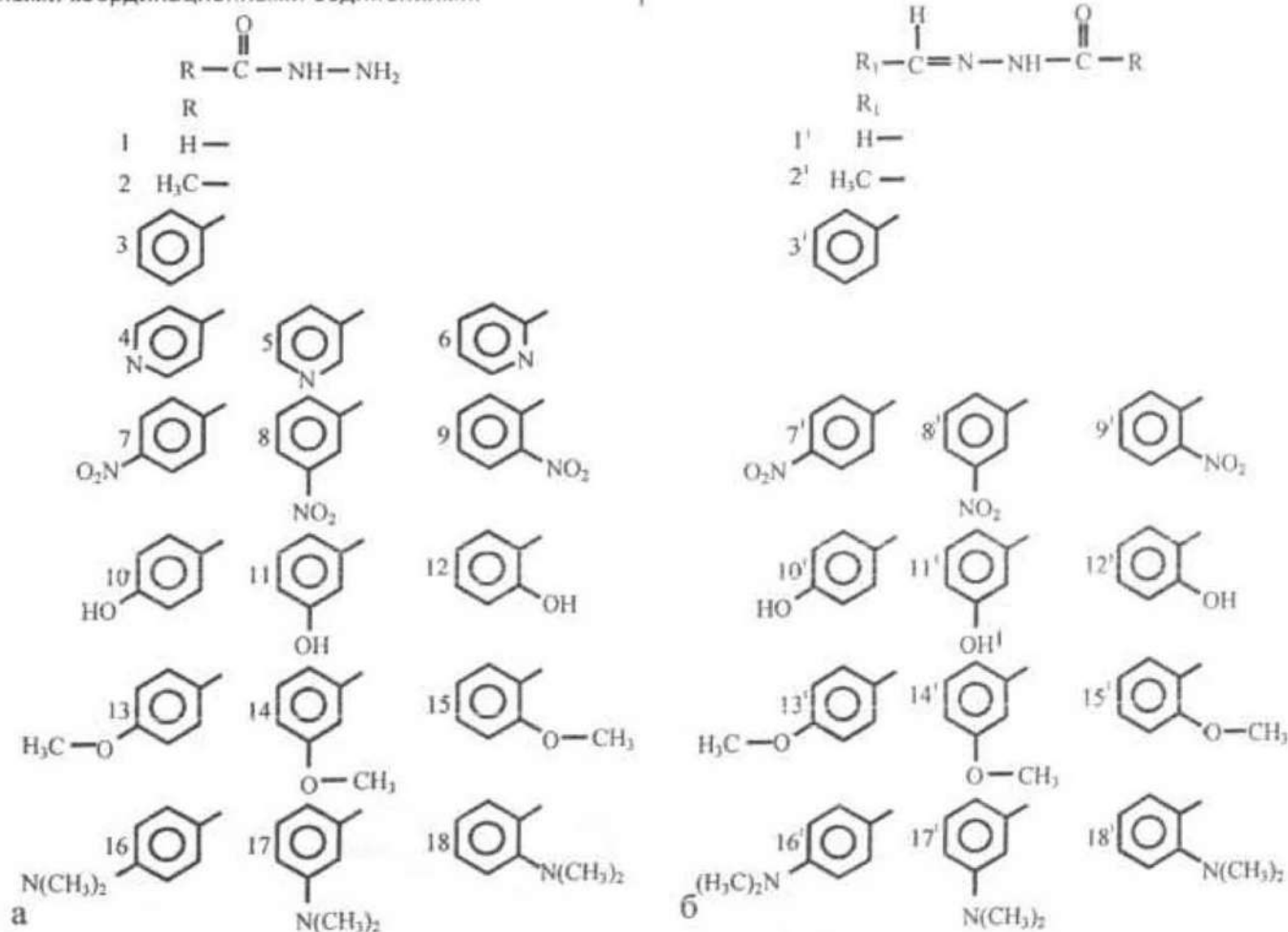
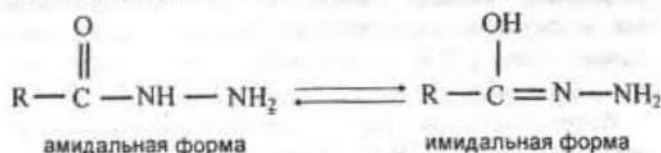
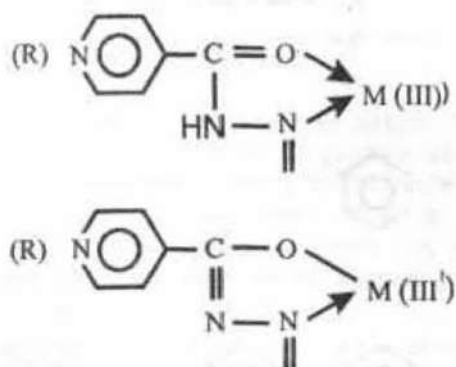


Рис. 6. а – формил-, ацетил- и бензоил- (1–3), изоникотин-, никотин- и пикотин- (4–6), орто-, мета-, пара-, нитро- (7–9), окси- (10–12), метокси- (13–15), диэтиламино-бензоил- (16–18) гидразинов; б – гидразоны формил-, ацетил- и бензоил- (1'–3'), окси- (10'–12'), метокси- (13'–15'), диэтиламино-бензальдегидов

Отметим, что исследования координационных соединений металлов были изучены М.В. Гогоришвили, Ю.Я. Харитоновым и Р.И. Мачхошвили, которые установили условия синтеза, строения и свойства этих соединений [8]. Кроме того, ими экспериментально было доказано, что гидразиды способны к таутомерным превращениям, например, по схеме



По рентгеноструктурным и спектральным данным [11] установлено, что гидразиды и гидразоны могут координироваться с металлами следующим образом:



(R в кольце содержит N и другие донорные атомы)

Следует особо отметить, что у атома иминного азота электронная пара расположена на 2p_x-орбитали, которая может участвовать в образовании π-связей, а не образовывать σ-связи с металлами-комплексобразователями, т.е. наличие неподелённой электронной пары π-типа у этого атома азота исключает возникновение σ-связи M-N.

Таким образом, реальным становится образование вышеперечисленных типов структур для гидразидов и гидразонов [1; 2; 9; 12; 13; 18; 19; 23; 31-35; 44; 45; 48-51; 60; 64; 66].

В поисках создания более эффективных средств по сравнению с существующими противотуберкулёзными препаратами проведены испытания координационных соединений — [CoX₂L₂] и [NiX₂L₂], где X = Cl⁻, SCN⁻, а L — гидразид изоникотиновой кислоты тубазид (ГИНК). В результате лечения ГИНК и его координа-

ционными соединениями был получен хороший эффект. Наиболее эффективными при лечении оказались тиоцианатный и хлоридный комплексы кобальта(II) с ГИНК. Лечение ларусаном и его координационными соединениями CoCl(Лар-и)Лар-C₂H₅ОН(I), Co(NCS)₂(Лар)₂·3H₂O(II) и Zn[(NCS)₂(Лар)₂](III) дало заметный положительный эффект. В испытываемых группах ни одно животное не погибло спонтанно. Оказалось, что соединение I даёт лучший эффект, чем ларусан, по общему индексу поражения.

Изучены также бактерицидные, мутагенные, стимулирующие, эмбриотоксические и канцерогенные свойства координационных соединений с тубазидом (ГИНК) и фтивазидом CoCl₂(ГИНК)₃(I), NiCl₂(ГИНК)₂(II), Co(NCS)₂(ГИНК)₂(III), которые были выбраны по результатам исследования *in vitro* и приделались *in vivo* на цыплятах, белых мышах, морских свинках, кроликах и др.

Показана перспективность применения некоторых соединений в качестве лекарственных препаратов и стимуляторов в птицеводстве и животноводстве [47; 56; 59; 65].

- Базгадзе И.Г., Нариманидзе А.П., Харитонов Ю.Я. // Тр. Груз. политехн. ин-та. — 1980. — № 11 (232). — С. 21-25.
- Батиашвили О.Г., Шилакадзе К.М., Цинцадзе Г.В. и др. // Изв. АН ГССР. — 1979. — Т. 5, № 3. — С. 277-281.
- Бацанов А.С., Мацаберидзе М.И., Стручков Ю.Т. и др. // Журн. координац. хим. — 1986. — Т. 12, № 11. — С. 1555-1558.
- Гамбашидзе И.Б., Цинцадзе Г.В., Чавашидзе Т.М. и др. А.с. 10009484 (СССР). Средство обладающее антиаритмической способностью. — Опубл. в Б.И. — 1982.
- Кипуани Т.И., Гулбани Д.Б., Куртанидзе Р.Ш. и др. // Georg. engineer. news. — 1999. — № 2. — С. 74-77.
- Кипуани Т.И., Гулбани Д.Б., Цинцадзе Г.В. и др. // Georg. engineer. news. — 1999. — № 3. — С. 75-77.
- Кипуани Т.И., Гулбани Д.Б., Цинцадзе Г.В. и др. // Georg. engineer. news. — 1999. — № 3. — С. 72-73.
- Мачхошвили Р.И. Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. — М.: ИОНХ АН СССР, 1985.
- Петриашвили Ж.Д., Цивадзе А.Ю. // Тр. Груз. политехн. ин-та. — 1975. — 4 (177). — С. 39-42.
- Харитонов Ю.Я., Цивадзе А.Ю., Смирнов А.Н., Цинцадзе Г.В. // Координац. хим. — 1975. — Т. 1, № 5. — С. 641-655.
- Цивадзе А.Ю., Харитонов Ю.А., Смирнов А.Н. и др. // Журн. неорганич. хим. — 1979. — Т. 24, вып. 5. — С. 1269-1278.
- Цивадзе А.Ю., Харитонов Ю.Я., Цинцадзе Г.В., Петриашвили Ж.Д. // Координац. хим. — 1975. — Т. 1, № 4. — С. 525-530.
- Цивадзе А.Ю., Харитонов Ю.Я., Цинцадзе Г.В., Петриашвили Ж.Д. // Координац. хим. — 1977. — Т. 3, № 8. — С. 1164-1169.
- Цивадзе А.Ю., Цинцадзе Г.В., Гонгадзе Н.П., Харитонов Ю.Я. // Координац. хим. — 1975. — Т. 1, № 9. — С. 1212-1220.
- Цивадзе А.Ю., Цинцадзе Г.В., Гонгадзе Н.П., Харитонов Ю.Я. // Координац. хим. — 1975. — Т. 1, № 9. — С. 1221-1225.
- Цивадзе А.Ю., Цинцадзе Г.В., Гонгадзе Н.П., Харитонов Ю.Я. // Координац. хим. — 1975. — Т. 1, № 10. — С. 1385-1393.
- Цивадзе А.Ю., Цинцадзе Г.В., Петриашвили Ж.Д., Харитонов Ю.Я. // Координац. хим. — 1975. — Т. 1, № 11. — С. 1472-1478.
- Цивадзе А.Ю., Цинцадзе Г.В., Петриашвили Ж.Д., Харитонов Ю.Я. // Координац. хим. — 1977. — Т. 3, № 7. — С. 1062.
- Цивадзе А.Ю., Цинцадзе Г.В., Харитонов Ю.Я., Гевердцители Л.В. // Журн. неорганич. хим. — 1978. — Т. 23, № 2. — С. 447-453.
- Цивадзе А.Ю., Цинцадзе Г.В., Харитонов Ю.Я., Гевердцители Л.В. // Журн. неорганич. хим. — 1978. — Т. 23, № 2. — С. 447-453.
- Цивадзе А.Ю., Цинцадзе Г.В., Харитонов Ю.Я., Гевердцители Л.В. // Журн. неорганич. хим. — 1978. — Т. 23, № 2. — С. 447-453.
- Цивадзе А.Ю., Цинцадзе Г.В., Харитонов Ю.Я., Гевердцители Л.В., Шателадзе М.В., Чихладзе Л.Г. // Науч. тр. Груз. политехн. ин-та. — 1982. — № 12 (257). — С. 5-14.
- Цивадзе А.Ю., Цинцадзе Г.В., Джашишвили Т.К., Мамулашвили А.М., Схиртладзе Л.И. // Тр. Груз. политехн. ин-та. — 1979. — № 2 (212). — С. 28-31.
- Цивадзе А.Ю., Цинцадзе Г.В., Джашишвили Т.К., Схиртладзе Л.И., Джапаридзе А.В. // Тез. докл. XIV Всесоюз. Чугаев. совещ. по химии комплекс. соед. — Иваново, 1981. — С. 55.
- Цивадзе А.Ю., Джашишвили Т.К., Схиртладзе Л.И., Иашвили З.А. // Матер. IV Всесоюз. конф. "Синтез и исследование координационных соединений в неводных средах. — Иваново, 1980. — С. 113.
- Цивадзе А.Ю., Джашишвили Т.К., Схиртладзе Л.И. и др. // Сообщения АН ГССР. — 1982. — Т. 108, № 3. — С. 549-551.
- Цивадзе А.Ю., Джорбенадзе Р.П., Схиртладзе Л.И. // Тез. докл. VI Всесоюз. совещ. по химии неводных растворов неорганич. и комплекс. соед. — Ростов н/Д. — 1987. — С. 96.
- Цивадзе А.Ю., Кизурадзе Р.А., Шнулин А.Н. и др. // Журн. структур. хим. — 1986. — Т. 27, № 2. — С. 123-131.
- Цивадзе А.Ю., Кур-

танидзе Р.Ш., Бахтадзе Д.Д. // Сб. науч. тр. Груз. техн. ун-та. – 1992. – № 1 (387). – С. 24–28. 32. Цинцадзе Г.В., Майсурадзе Н.А. // Сообщ. АН ГССР. – 1974. – Т. 73, № 2. – С. 349–352. 33. Цинцадзе Г.В., Майсурадзе Н.А. // Сообщ. АН ГССР. – 1976. – Т. 81, № 1. – С. 97–100. 34. Цинцадзе Г.В., Манвелидзе Г.М., Мдивани М.А. и др. // Тр. Груз. политехн. ин-та. – 1975. – Т. 4. – С. 5–9. 35. Цинцадзе Г.В., Манвелидзе Г.М., Мдивани М.А. и др. // Научн. тр. Груз. политехн. ин-та. – 1975. – Т. 4. – С. 8–10. 36. Цинцадзе Г.В., Мацаберидзе М.И., Баца-нов А.С. и др. // Изв. АН ГССР. Сер. хим. – 1987. – Т. 13, № 1. – С. 20–25. 37. Цинцадзе Г.В., Микелашвили З.В., Ибрагимов Е.Т., Цивцадзе Т.И. // Сообщ. АН ГССР. – 1979. – Т. 93, № 3. – С. 597–600. 38. Цинцадзе Г.В., Микелашвили З.В., Цивцадзе Т.И. // Сообщ. АН ГССР. – 1981. – Т. 102, № 3. – С. 601–604. 39. Цинцадзе Г.В., Микелашвили З.В., Цивцадзе Т.И. // Сообщ. АН ГССР. – 1981. – Т. 103, № 1. – С. 69–72. 40. Цинцадзе Г.В., Микелашвили З.В., Цивцадзе Т.И., Сергивенко В.С. // Сооб. АН ГССР. – 1979. – Т. 96, № 1. – С. 85–88. 41. Цинцадзе Г.В., Харитонов Ю.Я., Джашиашвили Т.К., Схирт-ладзе Л.И. // Координац. хим. – 1982. – Т. 8, вып. II. – С. 1493–1496. 42. Цинцадзе Г.В., Харитонов Ю.Я., Марченкова Т.Г. и др. // Коорди-нац. хим. – 1987. – Т. 13, вып. 2. – С. 215–216. 43. Цинцадзе Г.В., Церетели К.И., Кузнецов С.Л. // Тр. Груз. техн. ун-та. – 1991. – № 9. – С. 28–33. 44. Цинцадзе Г.В., Цивадзе А.Ю., Базгадзе И.Г., Курта-нидзе Р.Ш. // Координац. хим. – 1985. – Т. 11, № 8. – С. 1068–1073. 45. Цинцадзе Г.В., Цивадзе А.Ю., Базгадзе И.Г., Нариманидзе А.П. // Журн. неорган. хим. – 1980. – Т. 25, № 3. – С. 705–709. 46. Цинцадзе Г.В., Цивадзе А.Ю., Харитонов Ю.Я. и др. // Тез. докл. X Всесоюз. совещ. по применен. колебат. спектров к исслед. неорган. и координац. соед. – М., 1985. – С. 98. 47. Цинцадзе Г.В., Цивадзе А.Ю., Чигогидзе Н.Ш. и др. // Тез. докл. выезд. сессии науч. сов. АН СССР, посвященной пробл. бионеорганич. хим. – Краснодар, 1976. – С. 11. 48. Цинцадзе Г.В., Цивцадзе Т.И., Квиташвили А.И., Туриаш-вили Т.Н. // ДАН СССР. – 1981. – Т. 260, № 5. – С. 1136–1139.

49. Цинцадзе Г.В., Цивцадзе Т.И., Мацаберидзе М.И., Туриашвили Т.Н. // Науч. тр. Груз. политехн. ин-та. – 1987. – № 17 (329). – С. 5–10. 50. Цинцадзе Г.В., Цивцадзе Т.И., Туриашвили Т.Н. и др. // Сообщ. АН ГССР. – 1983. – Т. 111, № 1. – С. 65–68. 51. Цинцадзе Г.В., Цив-цадзе Т.И., Туриашвили Т.Н. и др. // Сообщ. АН ГССР. – 1984. – Т. 115, № 3. – С. 537–540. 52. Цинцадзе Г.В., Цинцадзе К.И., Георд-цители Л.В. и др. // Тр. Груз. техн. ун-та. – 1992. – №1 (384). – С. 16–18. 53. Цинцадзе Г.В., Цулукидзе Л.А., Гонгадзе Н.П. и др. // Тр. Груз. политехн. ин-та. – 1974. – 3 (167). – С. 5–9. 54. Цинцадзе Г.В., Цулу-кидзе Л.А., Цивадзе А.Ю., Гонгадзе Н.П. // Тр. Груз. политехн. ин-та. – 1974. – 4 (177). – С. 23–26. 55. Цинцадзе Г.В., Цулукидзе Л.А., Цивад-зе А.Ю., Гонгадзе Н.П. // Тр. Груз. политехн. ин-та. – 1975. – Т. 177, № 4. – С. 23–26. 56. Цинцадзе М.Г., Нариманидзе А.П., Шилакад-зе Е.М. и др. // Сообщ. АН Республики Грузия. – 1995. – Т. 152, № 2. – С. 287–289. 57. Цинцадзе Т.Г., Тусиашвили Т.Н., Кереселидзе Дж.А. и др. // Грузинский хим. журн. – 2005. – № 5(1). – С. 59–61. 58. Цинцадзе Т.Г., Тусиашвили Т.Н., Цинцадзе М.Г. и др. // Изв. АН Грузии. Сер. хим. – 2005. – Т. 1, № 3–4. – С. 207–211. 59. Цинцадзе М.Г. Дис. ... д-ра хим. наук. – Тбилиси, 1997. 60. Цинцадзе М.Г. // Тр. Груз. техн. ун-та. – 2005. – № 1 (455). – С. 13–20. 61. Цинцадзе М.Г., Ме-ладзе М.А. // Тр. Груз. техн. ун-та. – 1993. – № 6 (399). – С. 9–21. 62. Цинцадзе Т.Г., Тусиашвили Т.Н. // Тр. Груз. техн. ун-та. – 2005. – № 1 (455). – С. 37–42. 63. Цинцадзе М.Г., Чантурия М.М., Гулба-ни Д.В. и др. // Georgian Engineering News. – 2003. – № 2. – С. 122–125. 64. Шапиро Н.И., Стукан Р.А., Мдивани М.А., Цинцадзе Г.В. // Коор-динац. хим. – 1980. – Т. 6, № 9. – С. 1429–1436. 65. Шилакадзе Е.М., Баишашвили О.Г., Нариманидзе А.П. и др. // Сообщ. АН ГССР. – 1976. – Т. 82, № 1. – С. 185–189. 66. Шилакадзе Е.М., Баишашвили О.Г., Цин-цадзе Г.В. и др. // Сообщ. АН ГССР. – 1976. – Т. 82, № 3. – С. 713–719.

Надійшла до редакції 17.02.06