

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**  
**ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА**

**СТЕЦЮК ОЛЕГ МИКОЛАЙОВИЧ**



УДК 546.302'73'74'77+547.884.9'574

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ГОМО- І**  
**ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНИХ КОМПЛЕКСІВ 3d- МЕТАЛІВ З**  
**N- ТА N,O-ДОНОРНИМИ ЛІГАНДАМИ**

02.00.01 – неорганічна хімія

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата хімічних наук

**КИЇВ – 2018**

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України та в лабораторії “Мольтек-Анжу” університету м. Анже (Франція) в рамках договору про спільну аспірантуру.

Наукові керівники: доктор хімічних наук, професор  
**Кокозей Володимир Миколайович**,  
Київський національний університет  
імені Тараса Шевченка МОН України  
провідний науковий співробітник.

хабілітований доктор  
**Нарцис Аварварі**  
університет м. Анже, Франція,  
директор по науковій роботі Французького національного  
центру наукових досліджень (CNRS)

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, старший науковий співробітник  
**Трунова Олена Костянтинівна**,  
Інститут загальної та неорганічної хімії  
імені В.І. Вернадського НАН України, м. Київ,  
завідувач відділу

кандидат хімічних наук  
**Потаскалов Вадим Анатолійович**,  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені І. Сікорського»  
МОН України,  
доцент кафедри загальної та неорганічної хімії

Захист відбудеться «10» грудня 2018 року о 14<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03 Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України за адресою: 01601, м. Київ, вул. Володимирська, 64/13, хімічний факультет, Велика хімічна аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці ім. М.О. Максимовича Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України за адресою: 01601, м. Київ, вул. Володимирська, 58, к. 12.

Автореферат розісланий «    » жовтня 2018 р.

В. о. вченого секретаря  
спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03  
доктор хімічних наук



А. К. Трохимчук

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Для координаційних сполук перехідних металів характерний широкий спектр функціональних властивостей (електрофізичні, магнітні, каталітичні та біологічні), що може бути основою для розробки нових матеріалів широкого призначення. Присутність в одній сполуці різних за природою металічних центрів дає можливість поєднати зазначені властивості в одному матеріалі, що відкриває перспективи для створення нових, так званих, поліфункціональних матеріалів.

Традиційні методи синтезу гетерометалічних комплексів, у більшості випадків, є досить складними та багатостадійними, і не завжди дають бажаний результат. Тому проблема пошуку та розробки ефективних альтернативних методів синтезу таких сполук не втрачає своєї актуальності. В цьому напрямку останнім часом активно досліджуються технологічно одностадійні методи прямого синтезу координаційних сполук, які дозволяють проводити синтез цільових продуктів в одному реакторі без виділення проміжних сполук. Не менш актуальним для створення сучасних поліфункціональних матеріалів є пошук нових лігандів та координаційних сполук на їх основі.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Вибраний напрямок досліджень пов'язаний з тематичним планом науково-дослідних робіт Київського національного університету імені Тараса Шевченка (КНУ): «Синтез неорганічних та координаційних сполук для створення функціоналізованих матеріалів» (№ Держреєстрації 0111U005046) та «Синтез та дослідження складнооксидних та різнометалічних координаційних сполук як основи нових поліфункціональних матеріалів» (№ Держреєстрації 0116U002560). Робота виконана в рамках договору з університетом м. Анже (Франція) про спільну аспірантуру.

**Мета і задачі дослідження.** Метою даної роботи було одержати нові гомо- і гетерометалічні комплекси  $3d$ -металів з N- і N,O-донорними лігандами та корисними для практичного застосування характеристиками, вивчити їх структуру, фізико-хімічні та функціональні властивості.

Для досягнення поставленої мети було необхідно вирішити такі задачі: синтезувати ліганди на основі тетразину; підібрати умови для модифікації основ Шиффа (ОШ) з метою введення інших функціональних груп; розробити методики синтезу гомо- та гетерометалічних комплексів; встановити склад і кристалічну структуру одержаних сполук, дослідити їх спектральні, магнітні та електрохімічні властивості; вивчити електрофізичні, каталітичні та біологічні властивості.

*Об'єкт дослідження:* реакції утворення гомо- та гетерометалічних комплексів  $3d$ -металів з ОШ та лігандами на основі тетразину.

*Предмет дослідження:* умови утворення, структура та властивості гомо- та гетерометалічних комплексів  $3d$ -металів з ОШ та лігандами на основі тетразину.

*Методи дослідження:* атомно-емісійний та елементний аналізи, інфрачервона та електронна спектроскопія, спектроскопія електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) та ядерного магнітного резонансу (ЯМР), рентгеноструктурний аналіз (РСА), циклічна вольтамперометрія (ЦВА),

магнетохімія, квантово-хімічні розрахунки.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Запропоновано методики синтезу, за якими одержано нові основи Шиффа з тетратіофульваленовим та дитіолоновим фрагментами ( $\text{H}_2\text{L}^{12}$ ,  $\text{H}_2\text{L}^{13}$ ) та ліганди на основі 1,2,4,5-тетразину та піколіламіну ( $\text{HL}^{14}$ ,  $\text{H}_2\text{L}^{15}$ ), відповідно. Комплекси з дитіолоновою основою Шиффа ( $\text{H}_2\text{L}^{13}$ ) є першими представниками сполук даного класу. З'ясовано, що ліганд  $\text{HL}^{14}$  при взаємодії із сполуками купруму депротонується з утворенням змішано-валентних  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}$  комплексів. Встановлено, що гетерометалічні комплекси  $\text{Cu}_3^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{III}}$  утворюються в умовах прямого амонійного синтезу в присутності оксидів лужноземельних металів як основних реагентів. За розробленими методиками одержано 16 гомо- та 14 гетерометалічних комплексів, будова яких встановлена методом РСА. З'ясовано, що сполука  $[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L}^1)_4(\text{CH}_3\text{OH})_3]_2[\text{Mn}(\text{NCS})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$  (**5**) містить подвійно-відкритий кубановий фрагмент  $\{\text{Cu}_3\text{Mn}(\mu\text{-O})_2(\mu_3\text{-O})_2\}$  і є першим представником гетерометалічних комплексів 3d-металів з молекулярно-структурним типом  $\{\text{M}_4(\mu\text{-X})_2(\mu_3\text{-X})_2\}$ . Гетерометалічні комплекси  $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{III}}$  (**7–12**) містять тетраядерний фрагмент  $\{\text{Co}_2\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_6\}$  ланцюгової будови і є першими представниками подібних сполук з молекулярно-структурним типом  $\{\text{M}_4(\mu\text{-X})_6\}$ . Різновалентні фрагменти  $\{\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{Cu}_2(\mu_3\text{-O})_4\}$  та  $\{\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu_2\text{-O})_8(\mu_3\text{-O})_2\}$  кристалографічно охарактеризовано вперше.

**Практичне значення одержаних результатів.** Результати дослідження сприяють розвитку методу прямого синтезу координаційних сполук і можуть бути використані для одержання гетерометалічних комплексів з іншими металами. Синтезовані сполуки каталізують фотохімічне окиснення води, проявляють антимікробні та напівпровідникові властивості, фотопровідні та фотовольтаїчні властивості у полімерних композитах і є придатними для розробки поліфункціональних матеріалів широкого призначення. Показано, що сполуки  $[\text{Co}(\text{Hfac})_2(\text{H}_2\text{L}^{15})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (**26**) та  $\{[\text{Co}(\text{Hfac})_2(\text{H}_2\text{L}^{15})] \cdot [\text{Co}(\text{Hfac})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]\}_n$  (**29**) мають властивості мономолекулярних магнетиків. Одержані в даній роботі результати досліджень можуть бути використані при підготовці лекційних курсів, підручників, посібників та практикумів з координаційної хімії.

**Особистий внесок здобувача.** Основний обсяг експериментальних результатів їх обробка та попередній аналіз виконані здобувачем особисто. Постановка мети і задач дослідження, заключний аналіз отриманих результатів та формулювання висновків виконані разом з науковими керівниками д.х.н., проф. Кокозеєм В. М. і проф. N. Avarvari (університет м. Анже, Франція) за участю к.х.н., ст.н.с. Петрусенко С. Р. (КНУ), якій належать основні ідеї синтезу гетерометалічних комплексів. В обговоренні одержаних результатів також брав участь Dr. A. El-Ghauougu (університет м. Анже, Франція). Дослідження магнітних властивостей проведені на хімічному факультеті Словацького технічного університету (м. Братислава, Словаччина), університеті м. Валенсія (Іспанія) та опубліковані у співавторстві з R. Vosa, V. Vranovicova, F. Lloret та M. Julve. ЕПР-спектральні дослідження виконано в університеті м. Флоренція (Італія) та опубліковано спільно з L. Sorace. Електрофізичні властивостей полімерних

композитів на основі синтезованих сполук досліджені на кафедрі хімії ВМС КНУ і опубліковані разом з Давиденком М. О., Давиденко І. І., Студзинським С. Л. Дослідження провідності було проведене в університеті м. Орсей (Франція) під керівництвом Р. Auban-Senzier. Фотокаталітичні властивості досліджені в університеті м. Уппсала (Швеція). Дослідження антимікробної активності проведено в Інституті епідеміології та інфекційних хвороб ім. Л.В Громашевського (м. Київ). Циклічні вольтамперометричні дослідження проведені в університеті м. Анже (Франція). Рентгеноструктурні дослідження виконані в НТК “Інститут монокристалів” (м. Харків) та університеті м. Анже (Франція) і опубліковані у співавторстві з Омельченко І. В. та Домасевичем К. В. Теоретичні розрахунки проводились в університеті м. Клуж-Напока (Румунія). В окремих дослідженнях брали участь Нестерова О. В., A. J. L. Pombeiro, М. В. Іщенко, В. М. Синиця.

**Апробація результатів дисертації.** Результати дисертаційної роботи були оприлюднені на: IV Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів “Хімічні Каразінські читання-2012” (Україна, 2012), XIV, XVI та XVIII Міжнародних конференціях студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, Україна, 2013, 2015, 2017), IX<sup>th</sup> International Chemistry Conference Toulouse-Kiev (Київ, Україна, 2017), Journées Scientifiques 2017 SCF (Le Mans, France, 2017), Journées de Chimie de Coordination de la SCF (Brest, France, 2018), Congress SCF18 (Montpellier, France, 2018), XX Українській конференції з неорганічної хімії (Дніпро, Україна, 2018).

**Публікації.** За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 6 статей та тези 9 доповідей, одержано 2 патенти України.

**Структура та об’єм дисертації.** Дисертація складається зі вступу, 5-ти розділів, висновків, списку цитованої літератури (162 найменування) та додатків. Робота викладена на 156 сторінках друкованого тексту і містить 148 рисунків, 15 таблиць та 4 додатки.

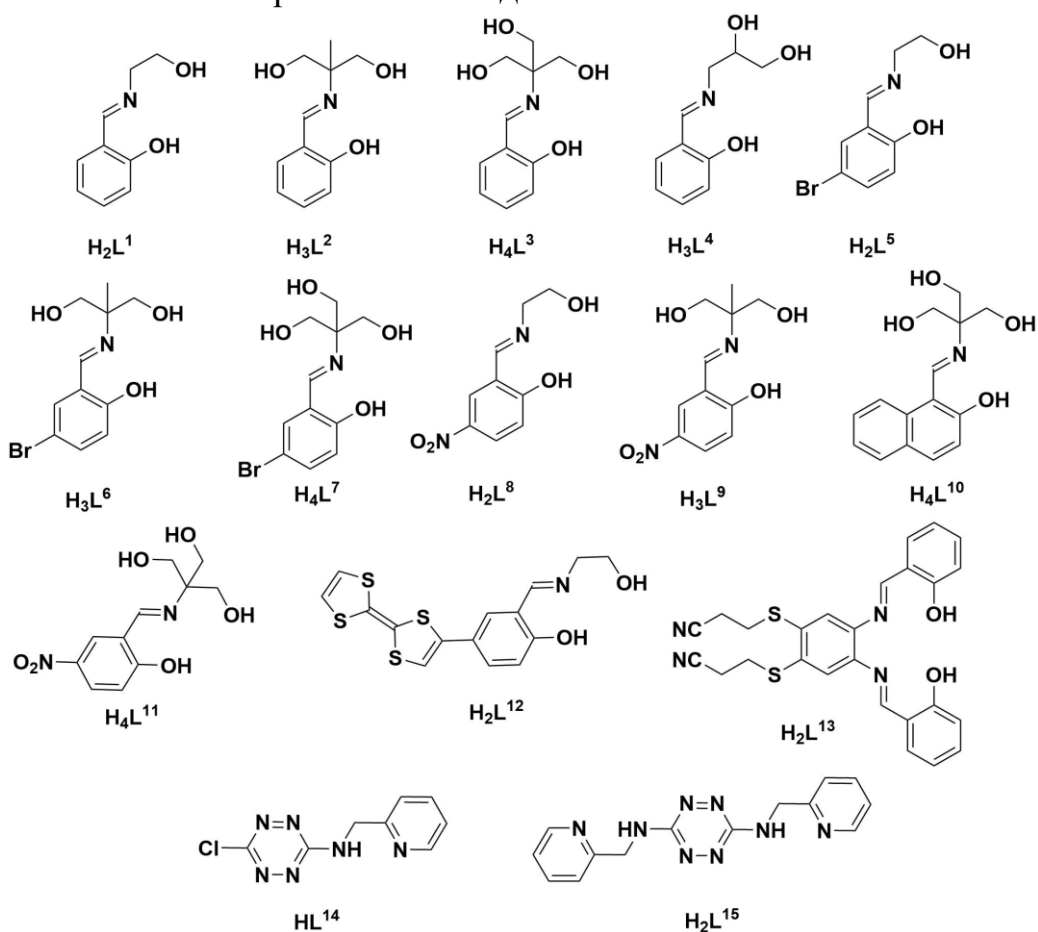
## **ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ**

Перший розділ ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД присвячено аналізу літератури за тематикою дослідження. Розглянуто основні молекулярно-структурні типи гетерометалічних комплексів Mn/Cu та Mn/Co із основами Шиффа. Запропоновано класифікацію лігандів на основі тетразину і розглянуто будову та властивості комплексів на їх основі. Наведено коротку характеристику дитіолоновим комплексам, методам їх синтезу та властивостям.

У другому розділі ВИХІДНІ РЕЧОВИНИ, МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ наведено інформацію про вихідні речовини, описано загальну методику експерименту та методи дослідження, які застосовані у роботі.

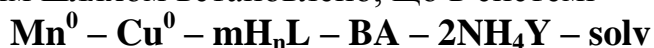
У третьому розділі ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНІ КОМПЛЕКСИ З ОСНОВАМИ ШИФФА наведено синтез, структуру та фізико-хімічні властивості гетерометалічних комплексів Mn/Cu та Mn/Co з ОШ (рис. 1) різної ядерності та просторової будови, показано можливість використання гомометалічного комплексу складу  $[\text{Cu}(\text{HL}^1)_2]$  як металоліганду при синтезі гетерометалічних

комплексів. Описано синтез нової ОШ, яка може бути використана для одержання поліядерних гомо- та гетерометалічних дитіолоєвих комплексів.



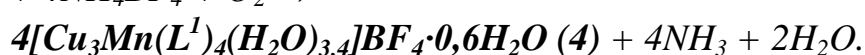
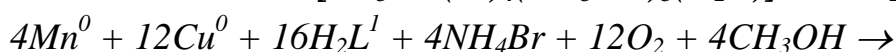
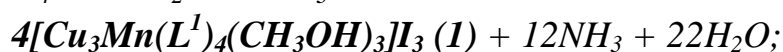
**Рис. 1. Ліганди, використані для синтезу гомо- та гетерометалічних комплексів.**

Експериментальним шляхом встановлено, що в системі



(Y = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, OAc<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; m = 1-3; H<sub>n</sub>L = загальна формула ОШ, наведених на рис. 1; BA = CaO, BaO; solv = ДМФА, ДМСО, CH<sub>3</sub>CN, CH<sub>3</sub>OH)

оптимальними умовами для утворення гетерометалічних комплексів виявилось співвідношення металів та ліганду як 1 : 1 : 3, а також присутність основних оксидів (CaO, BaO). Проведення контрольних синтезів без сполук основної природи приводило до утворення монометалічних комплексів купруму. Утворення комплексів можна пояснити такими схемами реакцій:



## Синтезовані сполуки

<b>Гетерометалічні Mn/Cu та Co/Cu комплекси з ОШ</b>	
1	$[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L}^1)_4(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{I}_3$
2	$[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L}^1)_4(\text{CH}_3\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]\text{NCS}\cdot\text{H}_2\text{O}$
3	$[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L}^1)_4(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{2,55}]\text{Br}\cdot 0,45\text{H}_2\text{O}$
4	$[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L}^1)_4(\text{H}_2\text{O})_{3,4}]\text{BF}_4\cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$
5	$[\text{Cu}^{\text{II}}_3\text{Mn}^{\text{III}}(\text{L}^1)_4(\text{CH}_3\text{OH})_3]_2[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{NCS})_4]\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$
6	$[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{L}^1)_3(\text{ea})(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})]$
<b>Гетерометалічні Mn/Co комплекси з ОШ</b>	
7	$[\text{Co}_2\text{Mn}_2(\text{HL}^3)_4(\text{ДМФА})_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
8	$[\text{Co}_2\text{Mn}_2(\text{HL}^7)_4(\text{ДМФА})_2]\cdot \text{ДМФА}\cdot \text{H}_2\text{O}$
9	$[\text{Co}_2\text{Mn}_2(\text{HL}^{11})_4(\text{ДМФА})_2]\cdot \text{ДМФА}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
10	$[\text{Co}_2\text{Mn}_2(\text{HL}^{10})_4(\text{ДМФА})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{ДМФА}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
11	$[\text{Co}_2\text{Mn}_2(\text{L}^6)_4(\text{ДМФА})_2]\cdot 2\text{ДМФА}$
12	$[\text{Co}_2\text{Mn}_2(\text{L}^9)_4(\text{ДМФА})_2]\cdot 2\text{ДМФА}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$
13	$[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{L}^4)_4\text{Cl}_2(\mu_3\text{-OH})_2(\text{ДМФА})_4]\cdot 2\text{ДМФА}$
<b>Гомо- та гетерометалічні комплекси з дитіолоновими ОШ</b>	
14	$[\text{CuL}^{13}]\cdot 0,5\text{CH}_3\text{OH}$
15	$[\text{TBA}]_2[\{\text{Cu}(\text{L}^{13})_2\}_2\text{Ni}]\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$
16	$[\text{TBA}]_2[\{\text{Ni}(\text{L}^{13})_2\}_2\text{Ni}]\cdot 6\text{CH}_2\text{Cl}_2$
17	$[\text{TBA}]_2[\{\text{Cu}(\text{L}^{13})_2\}_2\text{Cu}]\cdot 5\text{CH}_2\text{Cl}_2$
18	$[\text{PPh}_4][\{\text{Ni}(\text{L}^{13})_2\}_2\text{Ni}]\cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$
19	$[\text{PPh}_4][\{\text{Cu}(\text{L}^{13})_2\}_2\text{Cu}]\cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$
<b>Комплекси з лігандами на основі 1,2,4,5-тетразину</b>	
20	$[\text{Cu}(\text{Hfac})_2(\text{HL}^{14})]$
21	$[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-Cl})(\text{L}^{14})_2]$
22	$[\text{Cu}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{L}^{14})_2]$
23	$[\text{CuCl}_2(\text{HL}^{14})_2]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$
24	$[\text{Cu}(\text{Hfac})_2(\text{H}_2\text{L}^{15})]$
25	$[\text{Ni}(\text{Hfac})_2(\text{H}_2\text{L}^{15})]$
26	$[\text{Co}(\text{Hfac})_2(\text{H}_2\text{L}^{15})]\cdot \text{CH}_3\text{CN}$
27	$[\{\text{Cu}(\text{Hfac})_2\}_2(\text{H}_2\text{L}^{15})]\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$
28	$[\{\text{Ni}(\text{Hfac})_2\}_2(\text{H}_2\text{L}^{15})]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$
29	$\{\text{Co}(\text{Hfac})_2(\text{H}_2\text{L}^{15})\}\cdot [\text{Co}(\text{Hfac})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]\}_n$
<b>Сполуки з модифікованим тетратіофульваленовим фрагментом</b>	
30	$[\text{Cu}(\text{HL}^{12})_2]_n$
31	$(\text{TTF-Sal})_2\text{PF}_6$
32	$(\text{TTF-Sal})_2\text{AsF}_6$

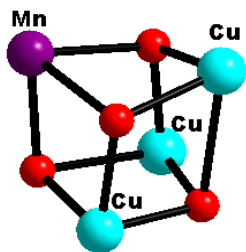


Рис. 2. Будова фрагмента  $\{Cu_3Mn(\mu_3-O)_4\}$  в комплексах 1-4.

Результати РСА показали, що кристалічна будова комплексів 1-4 є подібною і містить тетрадерний фрагмент кубанового типу  $\{Cu_3Mn(\mu_3-O)_4\}$  (рис. 2), де металічні центри поєднані між собою через  $\mu_3-O$  місткові атоми від ОШ. Результати магнетохімічних досліджень для комплексів 1-4 показали наявність антиферромагнітних обмінних взаємодій між металічними центрами (рис. 3).

Для інтерпретації магнітної поведінки було використано такий гамільтоніан

$$\begin{aligned} \hat{H}_a^{\text{ex}} = & -[J_2(\vec{S}_{\text{Mn}} \cdot \vec{S}_{\text{Cu1}}) + J'_2(\vec{S}_{\text{Cu2}} \cdot \vec{S}_{\text{Cu3}})]\hbar^{-2} \\ & + J_4[(\vec{S}_{\text{Cu1}} \cdot \vec{S}_{\text{Cu2}}) + (\vec{S}_{\text{Cu1}} \cdot \vec{S}_{\text{Cu3}}) + (\vec{S}_{\text{Cu2}} \cdot \vec{S}_{\text{Mn}}) + (\vec{S}_{\text{Cu3}} \cdot \vec{S}_{\text{Mn}})]\hbar^{-2} \\ & + D_{\text{Mn}}(\hat{S}_{\text{Mn},z}^2 - \hat{S}_{\text{Mn}}^2/3)\hbar^{-2} \\ & + \mu_B B_a (g_{\text{Mn}}\hat{S}_{\text{Mn},a} + g_{\text{Cu}}\hat{S}_{\text{Cu1},a} + g_{\text{Cu}}\hat{S}_{\text{Cu2},a} + g_{\text{Cu}}\hat{S}_{\text{Cu3},a})\hbar^{-1} \end{aligned}$$

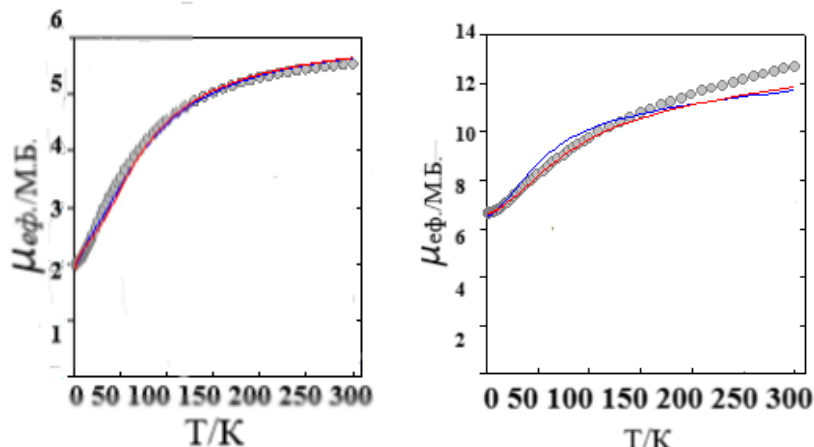
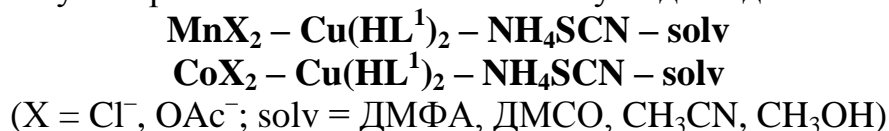


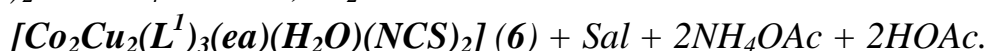
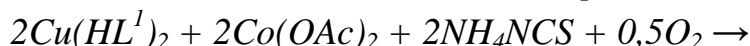
Рис. 3. Температурні залежності  $\mu_{\text{ef}}$  для комплексів 1 (зліва) та 5 (справа) (о – експериментальні значення, суцільна лінія – розраховані залежності).

У результаті оптимізації одержано параметри, які лежать в межах:  $J_2/hc = -54,8 - -45,0 \text{ см}^{-1}$ ,  $J_4/hc = -39,1 - -27,0 \text{ см}^{-1}$ ,  $g_{\text{Mn}} = 1,859 - 2,000$ ,  $g_{\text{Cu}} = 2,000 - 2,349$ .

Гомометалічний комплекс  $[Cu(HL^1)_2]$ , який утворювався в контрольних реакціях у відсутності оксидів основної природи, було використано як вихідну сполуку для синтезу гетерометалічних комплексів. Було досліджено такі системи:



Із метанольних розчинів виділено два нові гетерометалічні Mn/Cu (5) та Cu/Co (6) комплекси, утворення яких можна пояснити такими схемами реакцій:



РСА показує, що комплекс **5** складається із двох гетерометалічних  $[\text{Cu}_3\text{Mn}^{\text{III}}(\text{L}^1)_4(\text{CH}_3\text{OH})_3]^{2+}$  катіонів, які мають дещо різну геометрію, аніона  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{NCS})_4]^{2-}$  та двох некоординованих молекул метанолу.

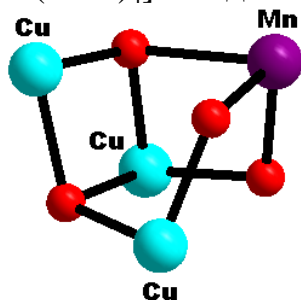
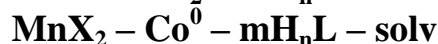
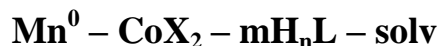


Рис. 4. Будова фрагмента  $\{\text{Cu}_3\text{Mn}(\mu\text{-O})_2(\mu_3\text{-O})_2\}$  в комплексі **5**.

В основі будови кожного катіона лежить гетерометалічний фрагмент  $\{\text{Cu}_3\text{Mn}(\mu\text{-O})_2(\mu_3\text{-O})_2\}$ , який може бути представлений як подвійно-відкритий кубан (рис. 4). Відповідно до Кембриджської бази структурних даних, сполука **5** є першим прикладом гетерометалічного комплексу з молекулярно-структурним типом  $\{M_4(\mu\text{-X})_2(\mu_3\text{-X})_2\}$ , що містить 3d-метали. Будова молекулярного комплексу  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{Cu}_2(\text{L}^1)_3(\text{ea})(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})]$  (**6**) базується на тетраядерному фрагменті  $\{\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{Cu}_2(\mu_3\text{-O})_4\}$  кубанового

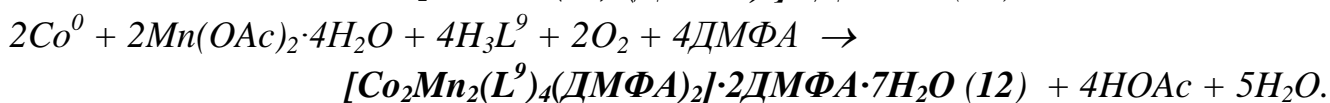
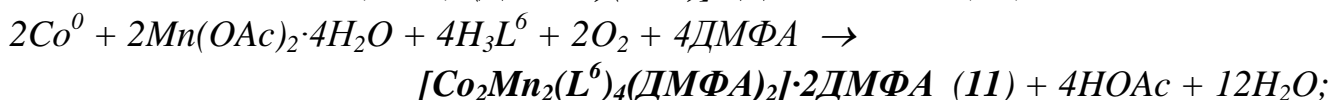
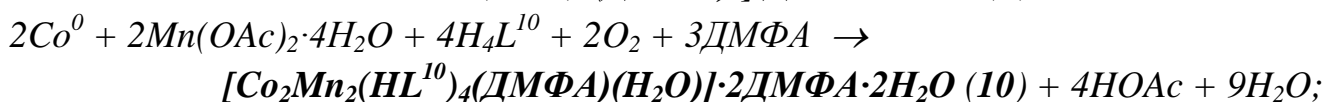
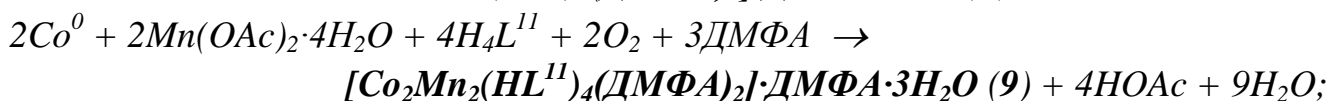
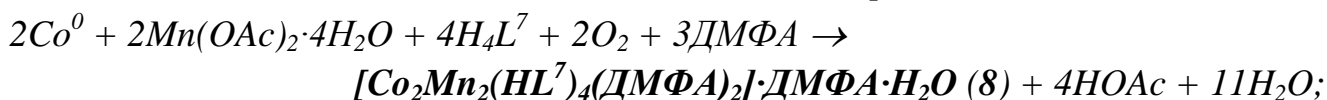
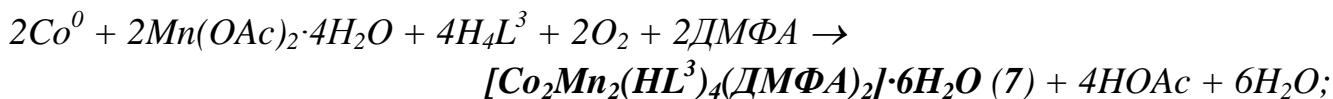
типу, який кристалографічно охарактеризовано вперше. Антиферромагнітну взаємодію між металічними центрами було виявлено для комплексу **5** із такими параметрами:  $g_{\text{Mn}} = 1,851$ ,  $g_{\text{Cu}} = 2,178$ ,  $J_2/hc = -22,7 \text{ см}^{-1}$ ,  $J_4/hc = -11,6 \text{ см}^{-1}$ ,  $D_{\text{Mn}}/hc = -23,4 \text{ см}^{-1}$ .

При синтезі гетерометалічних Mn/Co комплексів найбільш результативними були такі системи:



(X = Cl<sup>-</sup>, OAc<sup>-</sup>; m = 1–3; H<sub>n</sub>L = загальна формула ОШ (рис. 1); solv = ДМФА, ДМСО, CH<sub>3</sub>CN, CH<sub>3</sub>OH)

З досліджених систем виділено комплекси **7-12**. При цьому склад продуктів взаємодії для обох систем не відрізнявся. Схеми синтезу комплексів наведено нижче:



Комплекси **7-12** мають подібну будову, яка базується на тетраядерному фрагменті  $\{\text{Co}_2\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_6\}$  з нелінійною послідовною ланцюгоподібною організацією металічних центрів (Co<sup>II</sup>⋯Mn<sup>III</sup>⋯Mn<sup>III</sup>⋯Co<sup>II</sup>) (рис. 5), і є першими представниками сполук з молекулярно-структурним типом  $\{M_4(\mu\text{-X})_6\}$ .

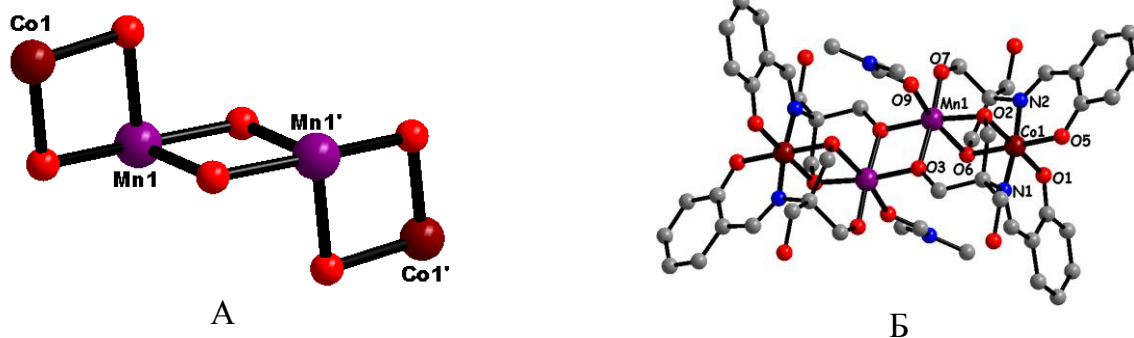


Рис. 5. Будова тетраєдного фрагмента  $\{Co_2Mn_2(\mu-O)_6\}$  в комплексах 7-12 (А) та кристалічна структура комплексу 7 (Б).

Для моделювання магнітної поведінки комплексів Co/Mn було використано гамільтоніан для біядерних систем, який передбачає взаємодію між двома йонами Mn(III):

$$\hat{H} = -J(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2)\hbar^{-2} + \mu_B B g(\hat{S}_{z1} + \hat{S}_{z2})\hbar^{-1}$$

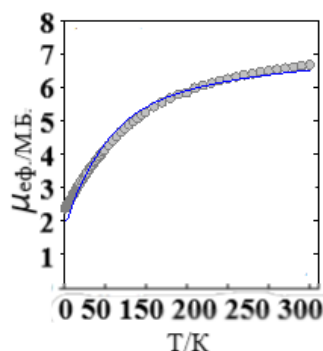
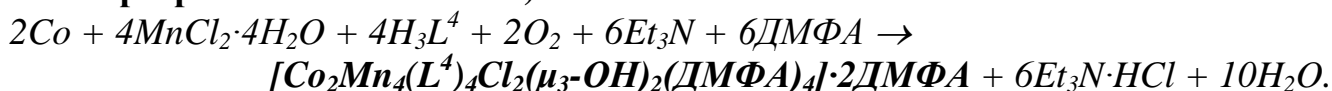


Рис. 6. Температурна залежність  $\mu_{\text{эф.}}$  для комплексу 12 (о – експериментальні значення, суцільна лінія – розрахована залежність).

Значення ефективного магнітного моменту для всіх сполук поступово зменшується із пониженням температури, що свідчить про присутність антиферомагнітних взаємодій між металічними центрами (рис. 6). В результаті оптимізації одержано параметри, які лежать в межах:  $J/\hbar c = -18,3 - -10,2 \text{ см}^{-1}$ ,  $g = 1,85 - 1,93$ .

Утворення гексаєдного гетерометалічного комплексу 13 можна пояснити протіканням реакції:



Кристалічна будова сполуки 13 базується на гексаєдному фрагменті  $\{Co_2Mn^{II}_2Mn^{III}_2(\mu_2-O)_8(\mu_3-O)_2\}$  (рис.7, А), в якому атоми мангану знаходяться в різних ступенях окиснення та який кристалографічно охарактеризовано вперше.

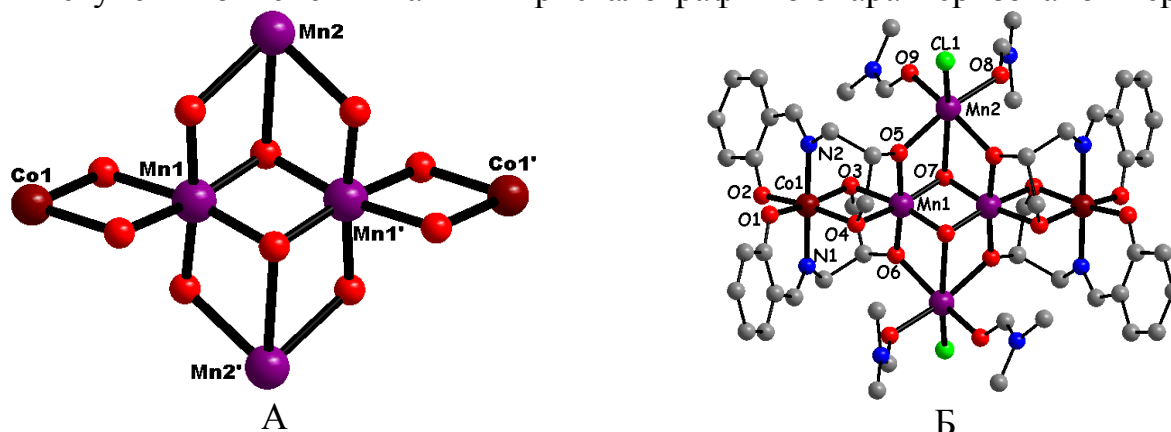


Рис. 7. Будова гексаєдного фрагмента  $\{Co_2Mn^{II}_2Mn^{III}_2(\mu_2-O)_8(\mu_3-O)_2\}$  в комплексі 13 (А) та кристалічна структура 13 (Б).

Координаційне оточення навколо атомів  $\text{Co}^{\text{III}}$  та  $\text{Mn}(1)$  сформовано виключно донорними атомами лігандів, в той час як до атома  $\text{Mn}(2)$  координуються хлоридні аніони та молекули розчинника (рис. 7, Б). Результати магнетохімічних досліджень показали наявність слабких антиферомагнітних взаємодій між двома йонами  $\text{Mn}^{\text{II}}$  через подвійний гідроксо-місток, а також слабку феромагнітну взаємодію між йонами  $\text{Mn}^{\text{III}}$  ( $d_z^2$  орбіталь) та  $\text{Mn}^{\text{II}}$  ( $d_{x^2-y^2}$  орбіталь). Для розрахунку параметрів обмінних взаємодій було використано такий гамільтоніан

$$H = -J(S_1S_2 + S_2S_3 + S_3S_4 + S_1S_4) - jS_2S_4 + D(S_{z2}^2 + S_{z4}^2 - 4) + \beta H[g_{\text{Mn(III)}}(S_2 + S_4) + g_{\text{Mn(II)}}(S_1 + S_3)].$$

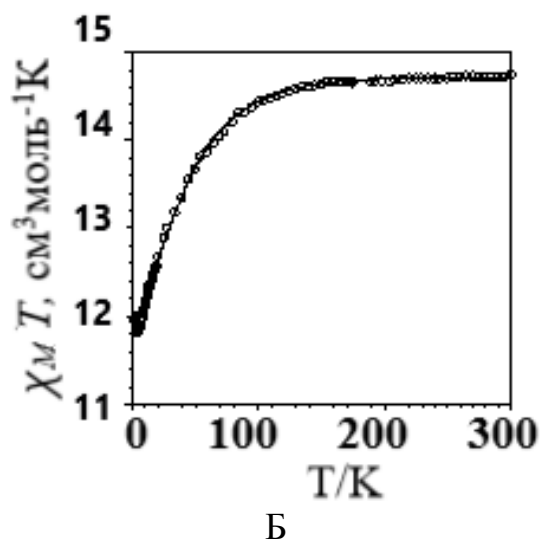
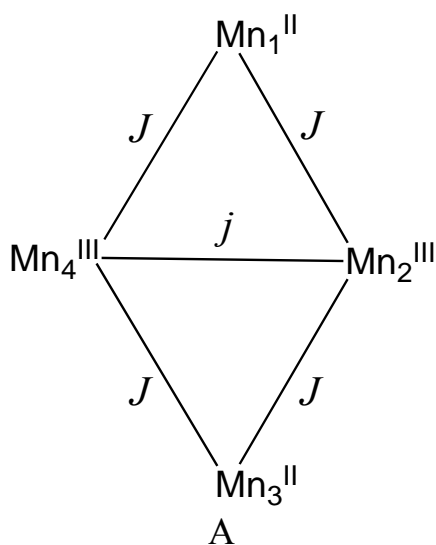


Рис. 8. Модель обмінних взаємодій (А) та температурна залежність  $\chi_{\text{M}}T$  для комплексу 13 (о – експериментальні значення, суцільна лінія – розрахована залежність).

При оптимізації функції температурної залежності  $\chi_{\text{M}}T$  (рис. 8) було отримано такі параметри:  $J = +3,55(2) \text{ cm}^{-1}$ ,  $j = -15,1(1) \text{ cm}^{-1}$ ,  $|D| = 3,92(2) \text{ cm}^{-1}$ ,  $g_{\text{Mn(II)}} = 2,01$ ,  $g_{\text{Mn(III)}} = 1,98$ .

Модифіковану ОШ  $\text{H}_2\text{L}^{13}$  було отримано за реакцією Стілліє в присутності паладієвого каталізатора при кип'ятінні в толуолі (рис. 9) і використано для синтезу гомометалічних комплексів купруму та нікелю.

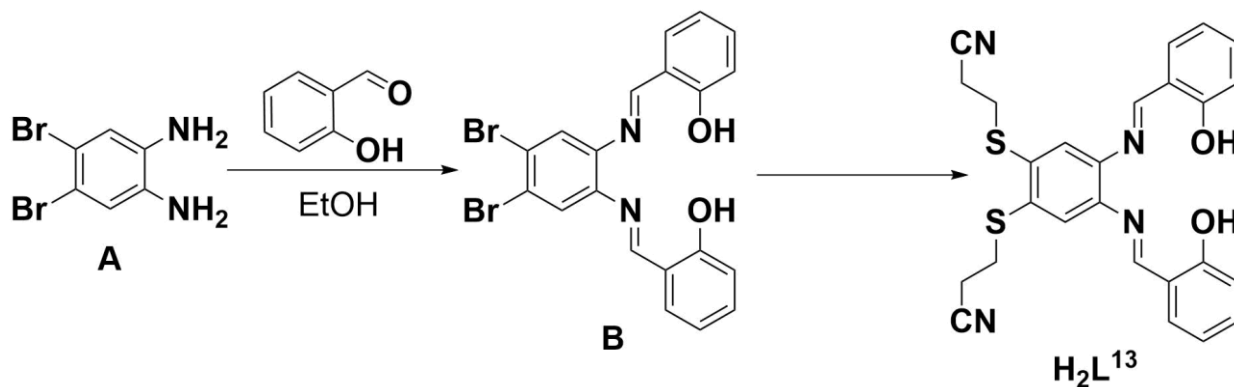


Рис. 9. Схема синтезу ліганду  $\text{H}_2\text{L}^{13}$ .

Гомометалічний комплекс купруму складу  $[\text{CuL}^{13}] \cdot 0,5\text{CH}_3\text{OH}$  (**14**) було використано як металоліганд для синтезу гетерометалічного дитіолонового гексаядерного комплексу  $[\text{TBA}]_2[\{\text{Cu}(\text{L}^{13})_2\}_2\text{Ni}]_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**15**) (рис. 10).

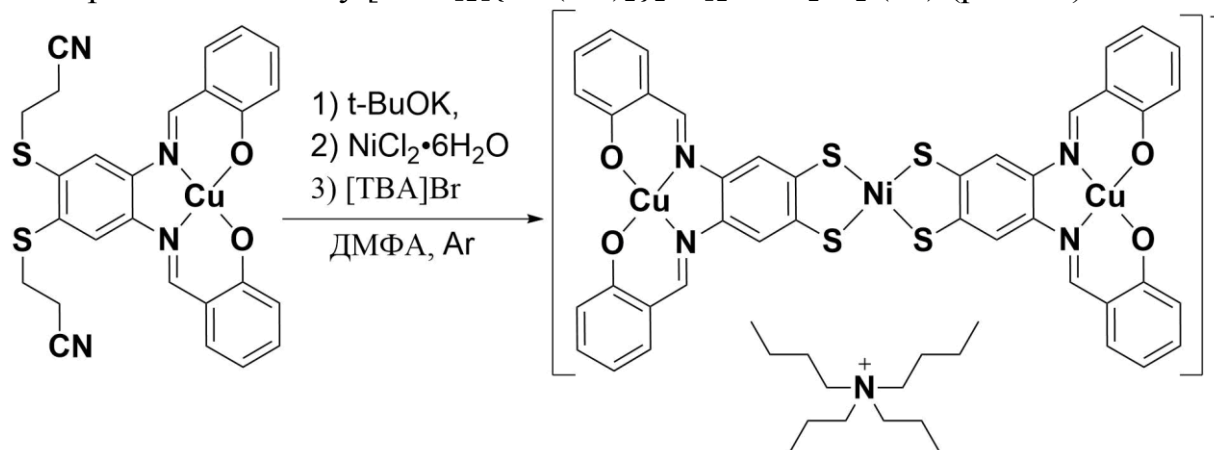


Рис. 10. Схема синтезу гетерометалічного комплексу **15**.

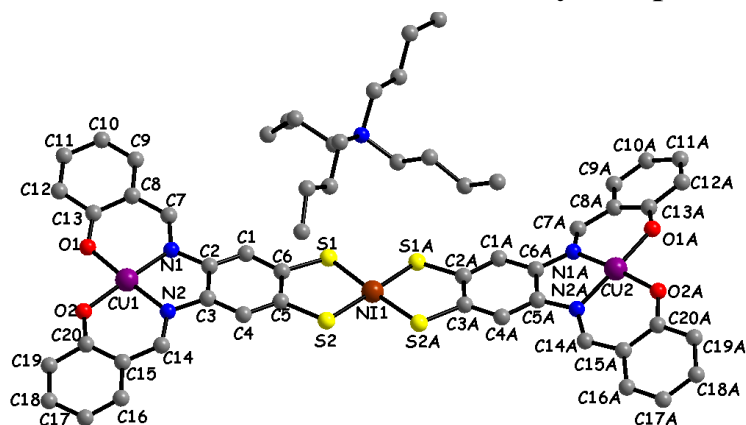


Рис. 11. Будова комплексу **15**.

Геометрія комплексного аніона  $[\{\text{Cu}(\text{L}^{13})_2\}_2\text{Ni}]^-$  є майже плоскою (рис. 11), що характерно для дитіолонових комплексів. Однак при більш детальному аналізі було помічено, що один із фрагментів  $\{\text{Cu}(\text{L}^{13})_2\}$  виходить за межі площини через взаємодію із депротонованим фенолятним атомом оксигену від сусіднього аніона (рис. 12).

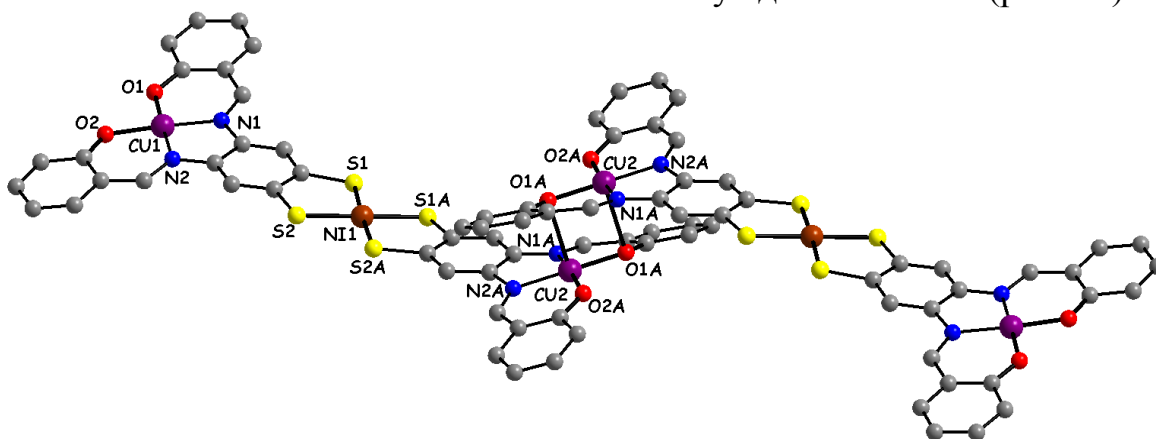


Рис. 12. Будова димерного фрагмента в комплексі **15**.

Таким чином, структуру комплексу **15** можна розглядати як димерну через додаткову взаємодію одного з атомів купруму із сусіднім фрагментом.

За подібною методикою було одержано гомометалічні триядерні комплекси нікелю складу  $[\text{TBA}]_2[\{\text{Ni}(\text{L}^{13})_2\}_2\text{Ni}] \cdot 6\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**16**)  $[\text{PPh}_4][\{\text{Ni}(\text{L}^{13})_2\}_2\text{Ni}] \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**18**) та купруму складу  $[\text{TBA}]_2[\{\text{Cu}(\text{L}^{13})_2\}_2\text{Cu}] \cdot 5\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**17**) і  $[\text{PPh}_4][\{\text{Cu}(\text{L}^{13})_2\}_2\text{Cu}] \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**19**).

Встановлено, що геометрія та розмір катіона значним чином впливають на склад та структуру комплексів. Так, у випадку катіона тетрафенілфосфонію комплекси **18** та **19** є ізоструктурними. Заміна катіона тетрафенілфосфонію на тетрабутиламоній призвела до утворення комплексів **16** та **17**, які не є ізоструктурними та для яких встановлено присутність дизарядженого аніона  $[\{\text{Ni}(\text{L}^{13})_2\}_2\text{Ni}]^{2-}$ . Така форма існування даного класу сполук зустрічається дуже рідко. Найбільш характерним для дитіолатних комплексів *3d*-металів є наявність монозарядженого аніону, що було встановлено для решти сполук (комплекси **15**, **18**, **19**).

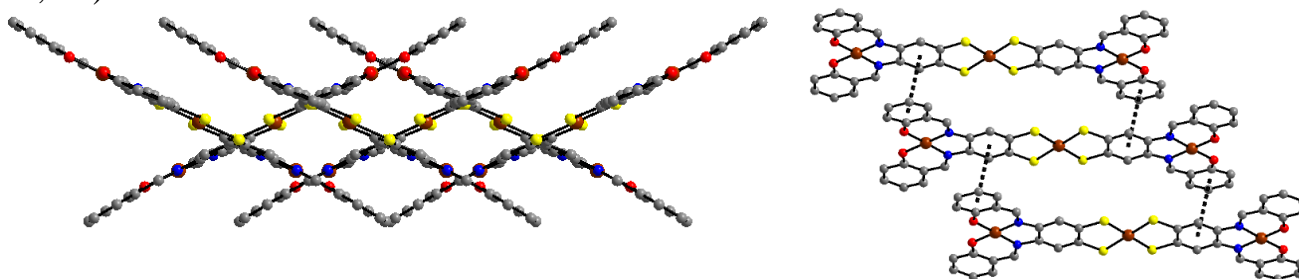


Рис. 13. Розташування триядерних аніонів (зліва) та  $\pi \cdots \pi$  стекингові взаємодії (справа) в комплексі **18**.

У кристалічній упаковці сполук **18** та **19** триядерні аніони лежать паралельно один до одного, утворюючи два типи шарів (рис. 13). Також було знайдено міжаніонні  $\pi \cdots \pi$  стекингові взаємодії. Довжини таких контактів для комплексу нікелю **18** та його мідного аналога **19** складають 3,685 та 3,668 Å, відповідно.

У четвертому розділі КОМПЛЕКСИ З ЛІГАНДАМИ НА ОСНОВІ 1,2,4,5-ТЕТРАЗИНУ описано методики синтезу двох нових лігандів, похідних піколіламіну, та координаційні сполуки на їх основі. Ліганди було отримано за реакцією нуклеофільного заміщення із використанням 3,6-дихлоро-1,2,4,5-тетразину (рис. 14). Для ліганду **HL**<sup>14</sup> встановлено можливість депротонування з утворенням рідкісних змішано-валентних комплексів купруму. З лігандом **H<sub>2</sub>L**<sup>15</sup> синтезовано ряд моно- та біядерних сполук, крім того досліджено магнітну поведінку комплексів кобальту (II).

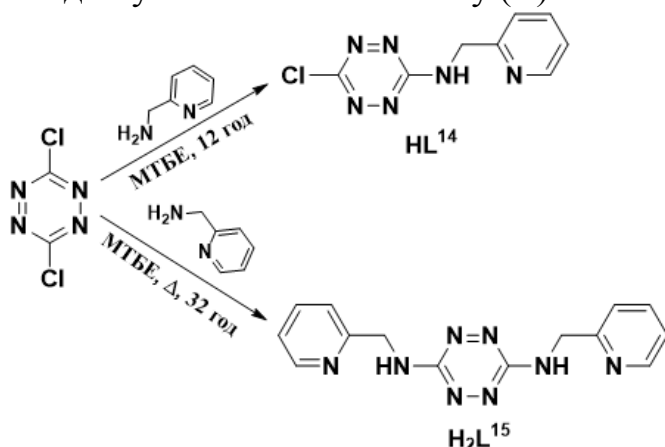


Рис. 14. Схема синтезу лігандів на основі тетразину (МТБЕ – метил-трет-бутиловий етер).

сполука –  $[\text{Cu}(\text{Hfac})_2(\text{HL}^{14})]$  (**20**), (рис. 15).

Взаємодія за участю ліганду **HL**<sup>14</sup>, який містить один хелатний центр, вивчалася при мольному співвідношенні метал : ліганд = 1 : 1. Було виявлено принциповий вплив розчинника на склад продукту взаємодії. Так, взаємодія **HL**<sup>14</sup> із гексафлуороацетилацетонатом купруму (1:1) в суміші метанолу і дихлорометану (DCM) приводить до утворення комплексу складу  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-Cl})(\text{L}^{14})_2]$  (**21**), тоді як в чистому дихлорметані утворюється інша

Присутність метанолу є необхідною умовою для синтезу комплексу **21**, оскільки при заміні метанолу на ацетонітрил або в чистому ацетонітрилі, сполука **21** не утворюється, натомість утворюється сполука **20**. При використанні інших солей купруму, а саме хлориду або трифторметансульфонату (трифлату) було виділено комплекси складу  $[\text{CuCl}_2(\text{HL}^{14})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  (**23**) або суміш комплексів **21** та  $[\text{Cu}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{L}^{14})_2]$  (**22**).

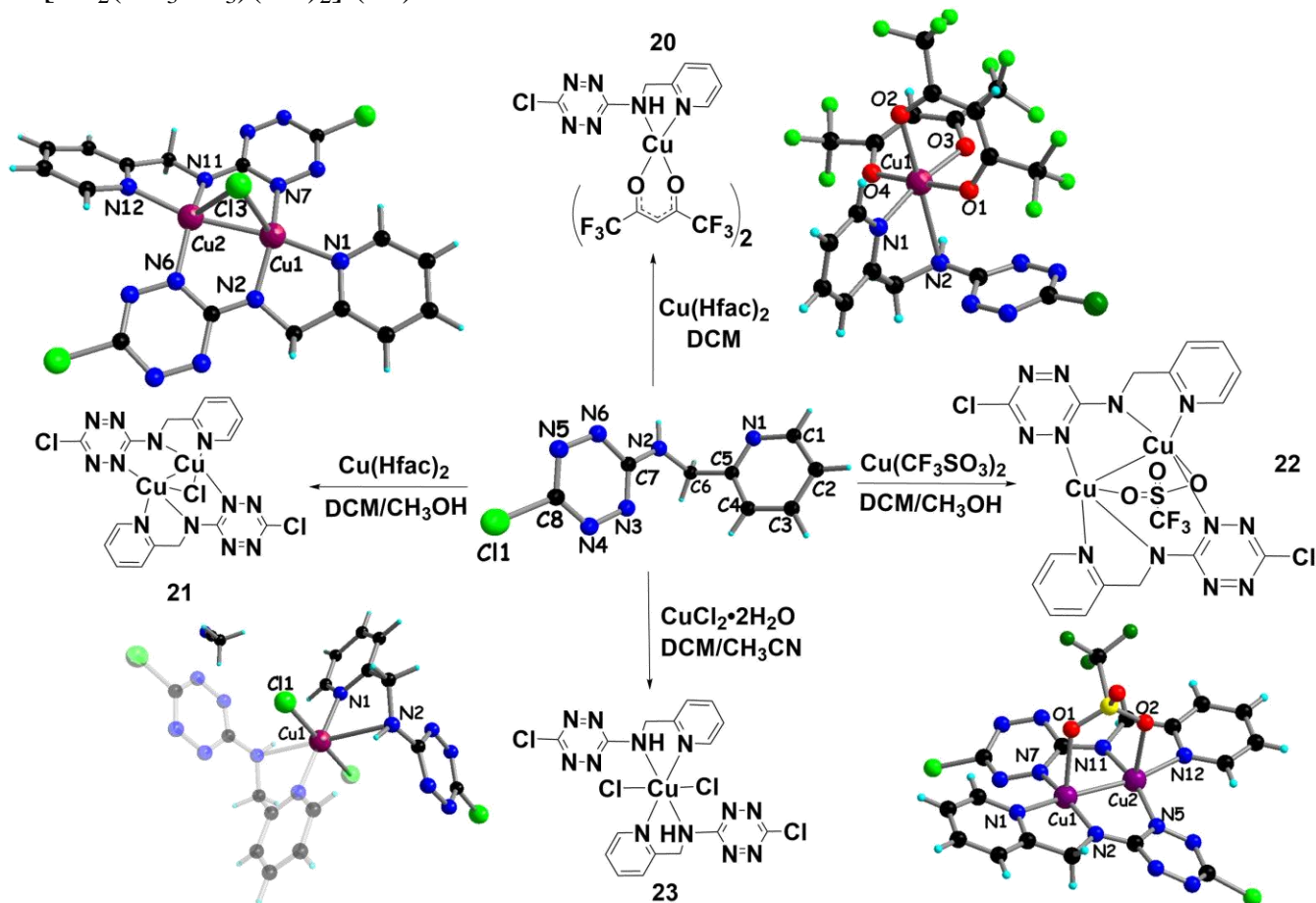
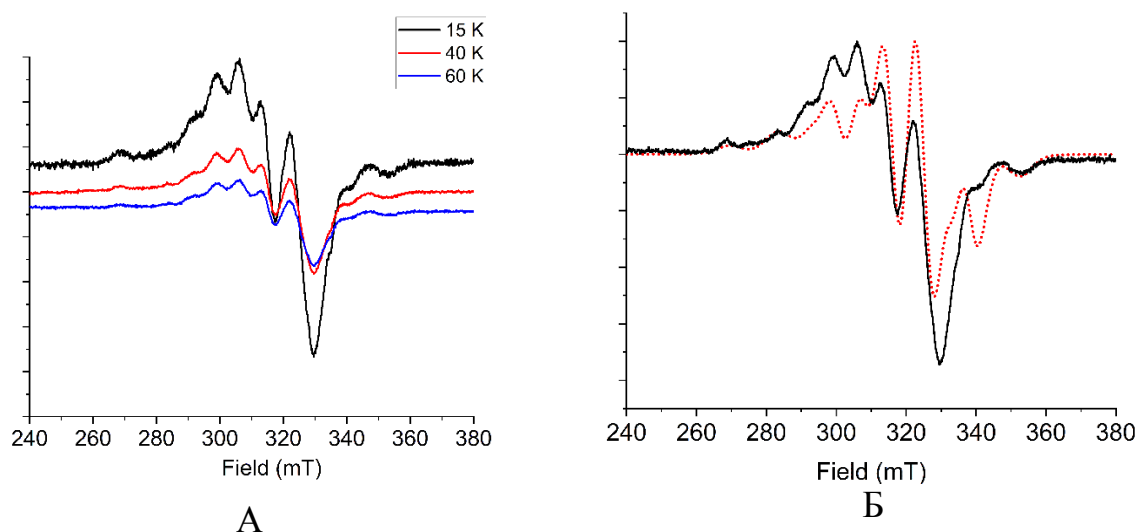


Рис. 15. Схеми синтезу комплексів із лігандом HL<sup>14</sup>.

Комплекси **21** та **22** є біядерними із подібними відстанями Cu1...Cu2, які складають 2,4314(4) (**21**) та 2,5198(10) Å (**22**), відповідно. При більш детальному аналізі будови даних комплексів стає зрозумілим, що ліганд є депротонованим і формальний позитивний заряд, який припадає на два атоми купруму, становить +3. Тому комплекси **21**, **22** можна розглядати як змішано-валентні із делокалізацією неспареного електрона між двома атомами купруму, які легко ідентифікувати за характерним спектром ЕПР.

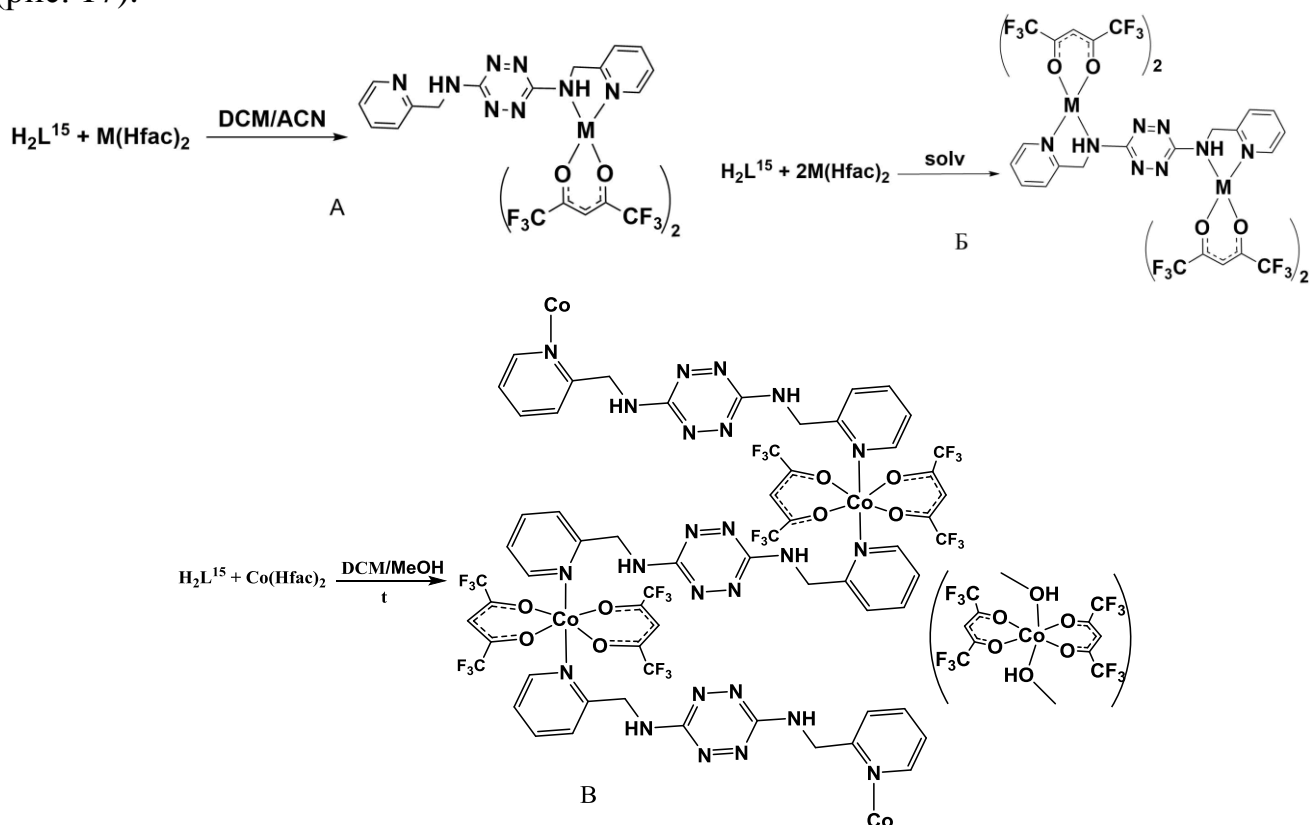
На рис. 16 наведено спектри для **21**, які містять по 7 ліній надтонкої структури взаємодії одного неспареного електрона із двома атомами купруму ( $I_{\text{Cu}} = 3/2$ ). Результати ЕПР-спектральних досліджень дозволяють стверджувати про наявність делокалізованого між двома атомами металу електрона при різних температурах. У результаті моделювання спектру при 60 К було одержано такі параметри:  $g_x = 2,050 \pm 0,005$ ,  $g_y = 2,120 \pm 0,005$ ,  $g_z = 2,158 \pm 0,002$ , з відповідними константами надтонкої взаємодії:  $A_x = 30 \pm 5$  МГц,  $A_y = 222 \pm 3$  МГц,  $A_z = 420 \pm 5$  МГц. Ці величини вказують на значну ромбічність оточення

парамагнітних центрів, що узгоджується з результатами рентгеноструктурного аналізу.



**Рис. 16.** Спектри ЕПР заморожених розчинів ДМСО/СН<sub>3</sub>ОН комплексу **21** при різних температурах (А) та порівняння експериментально отриманого спектру при 60 К (суцільна лінія) із змодельованим (пунктирна лінія, Б).

Наявність у ліганді **H<sub>2</sub>L<sup>15</sup>** двох хелатних центрів може приводити до утворення моно- та біядерних комплексів в залежності від співвідношення реагентів та від координаційно-хімічних властивостей металу. Так, взаємодія **H<sub>2</sub>L<sup>15</sup>** із гексафлуороацетилацетонатами купруму(II), кобальту(II) або нікелю(II) приводить до утворення моноядерних **24-26** або біядерних **27-28** комплексів (рис. 17).



**Рис. 17.** Схеми синтезу комплексів **24–26** (А); **27, 28** (Б) та **29** (В).

Спроби отримати біядерний комплекс кобальту, подібного складу до **27** або **28** були невдалими. Натомість виділено комплекс **29** полімерної будови, яка реалізується через атом нітрогену піридинового кільця органічного ліганду.

У п'ятому розділі ОБЛАСТІ МОЖЛИВОГО ЗАСТОСУВАННЯ ОДЕРЖАНИХ КОМПЛЕКСІВ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ПОДАЛЬШИХ ДОСЛІДЖЕНЬ наведено результати дослідження функціональних властивостей синтезованих сполук. Показано їх придатність для розробки поліфункціональних матеріалів широкого призначення, а також зазначено перспективи подальших досліджень. Так, комплекси **1–4** одночасно є активними в реакціях каталітичного розкладу води, проявляють антимікробну активність та фотопровідні властивості в полімерних композитах.

При дослідженнях антимікробної активності використовували тест-культури грам-позитивних та грам-негативних еталонних штамів (*Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853), а також клінічних штамів з високим рівнем резистентності до антибіотиків: *Acinetobacter baumannii* (M $\beta$ L) – продуцент метало-бета-лактамаз; *Klebsiella pneumoniae* – продуцент бета-лактамаз розширеного спектру, ампіциліназ С та карбапенемаз; *Pseudomonas aeruginosa* (M $\beta$ L) – продуцент метало-бета-лактамаз; *Staphylococcus aureus* ( $\beta$ L) – продуцент бета-лактамаз; *Staphylococcus aureus* (MRSA) – метицилін-резистентний; *Staphylococcus haemolyticus* (MRCNS) – метицилін-резистентний. Найкращі результати показали сполуки **1** та **3**, які проявили активність щодо грам-позитивних (*S. aureus* 25923, *S. aureus* ( $\beta$ L), *S. aureus* (MRSA), *S. haemolyticus* (MRCNS)) та грам-негативних (*E. coli* 25922, *P. aeruginosa* 27853, *K. pneumoniae*, *A. baumannii* (M $\beta$ L), *P. aeruginosa* (M $\beta$ L)) штамів. Найвищу активність сполуки **1** та **3** проявили щодо клінічного штаму *A. baumannii* (M $\beta$ L) (МІК = 156,2 мкг/мл).

Показано, що подальші дослідження можна проводити в напрямку синтезу комплексів як металолігандів для одержання різнометалічних сполук та синтезу модифікованих ТТФ як органічних провідників. Описано синтез та будову комплексу  $[\text{Cu}(\text{HL}^{12})_2]_n$ , який може бути використаний для одержання різнометалічних сполук

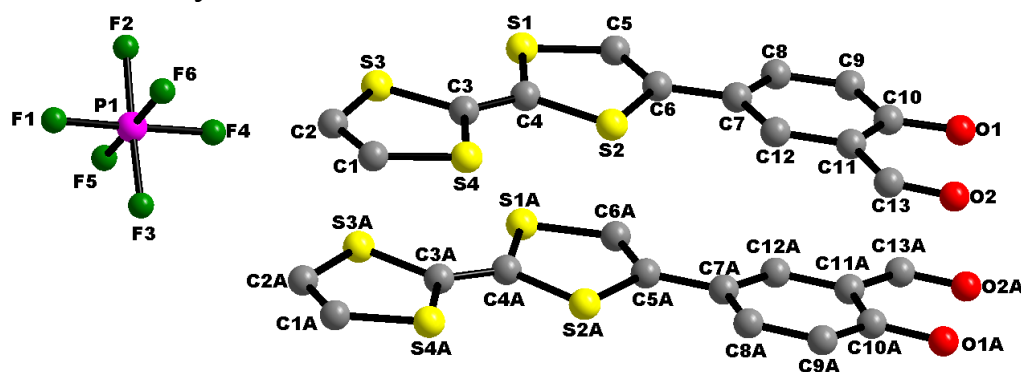


Рис. 18. Кристалічна будова солі катіон-радикала **31**. Атоми гідрогену не наведено.

5-Тетратіофульваленіл-2-гідроксибензальдегід (ТТФ-Sal), використаний для синтезу комплексу  $[\text{Cu}(\text{HL}^{12})_2]_n$  (**30**), був електрохімічно окиснений, а будову солей катіон-радикала із аніонами  $\text{PF}_6^-$  та  $\text{AsF}_6^-$  встановлено за допомогою РСА.

Так, сполуки  $(\text{TTF-Sal})_2\text{PF}_6$  (**31**) та  $(\text{TTF-Sal})_2\text{AsF}_6$  (**32**) (рис. 18), побудовані із двох кристалографічно незалежних молекул TTF-Sal та одного аніона, кристалізуються в моноклінній сингонії та є ізоструктурними.

Характер залежності питомого опору від температури (рис. 19) вказує, що обидві досліджувані сполуки  $(\text{TTF-Sal})_2\text{PF}_6$  (**31**) та  $(\text{TTF-Sal})_2\text{AsF}_6$  (**32**) мають напівпровідникові властивості із значенням провідності при кімнатній температурі  $\sigma \approx 10 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ .

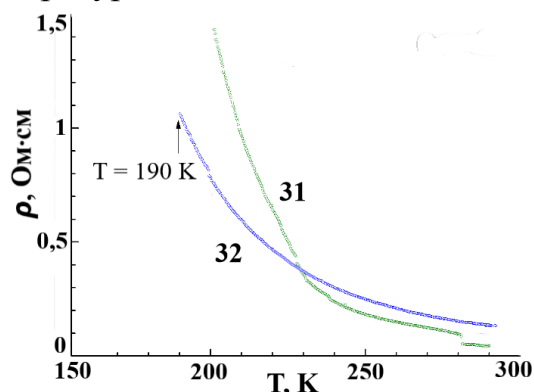


Рис. 19. Залежності питомого опору від температури для **31** та **32**.

Під час експерименту для обох сполук було виявлено фазовий перехід першого роду при температурі 160 К (для **31**) та 190 К (для **32**), який унеможливив подальші низько-температурні вимірювання, внаслідок руйнування кристалу. Однак форма залежностей для обох сполук в дослідженому інтервалі температур є характеристичною і чітко вказує на їх напівпровідникові властивості.

У Додатку 1 наведено основні кристалографічні параметри синтезованих сполук. Додаток 2 містить методики синтезу лігандів та комплексних сполук. У Додатку 3 наведено основні довжини зв'язків та значення кутів для отриманих сполук. У Додатку 4 наведено список публікацій здобувача за темою дисертації.

## ВИСНОВКИ

1. Запропоновано методики синтезу, за якими одержано 4 нових ліганди, 16 гомо- та 14 гетерометалічних комплексів. Комплекси з дитіолоеновою основою Шиффа ( $\text{H}_2\text{L}^{13}$ ) є першими представниками даного класу сполук. З'ясовано можливість депротонування ліганду  $\text{HL}^{14}$  з утворенням різновалентних  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}$  комплексів із делокалізацією неспареного електрону між металічними центрами. Встановлено, що гетерометалічні комплекси  $\text{Cu}_3^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{III}}$  з ОШ утворюються в умовах прямого синтезу в присутності оксиду лужноземельного металу ( $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ), який сприяє повному депротонуванню ліганду.

2. Методом РСА досліджено будову 16 нових гомо- та 14 гетерометалічних сполук і показано, що:

- гетерометалічні комплекси  $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Cu}^{\text{II}}$  (**1–4**) містять тетраядерний фрагмент  $\{\text{Cu}_3\text{Mn}(\mu_3\text{-O})_4\}$  кубанового типу, а комплекс **5** – подвійно-відкритий кубановий фрагмент  $\{\text{Cu}_3\text{Mn}(\mu\text{-O})_2(\mu_3\text{-O})_2\}$ , і є першим представником гетерометалічних комплексів 3d-металів з молекулярно-структурним типом  $\{M_4(\mu\text{-X})_2(\mu_3\text{-X})_2\}$ ;

- гетерометалічні комплекси  $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{III}}$  (**7–12**) містять тетраядерний фрагмент  $\{\text{Co}_2\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_6\}$  ланцюгової будови і є першими представниками гетерометалічних сполук Mn/Co з молекулярно-структурним типом  $\{M_4(\mu\text{-X})_6\}$ ;

- будова сполук  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{L}^1)_3(\text{ea})(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})]$  і  $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{L}^4)_4\text{Cl}_2(\mu_3\text{-OH})_2(\text{ДМФА})_4]\cdot 2\text{ДМФА}$  базується на змішано-

валентних тетра- та гексаядерному фрагментах  $\{Co^{II}Co^{III}Cu^{II}_2(\mu_3-O)_4\}$  і  $\{Co^{III}_2Mn^{II}_2Mn^{III}_2(\mu_2-O)_8(\mu_3-O)_2\}$ , які кристалографічно охарактеризовані вперше;  
 - в основі будови сполуки **29** лежить полімерний фрагмент  $\{[Co(Hfac)_2(H_2L^{15})]\}_n$  ланцюгової будови, в якому ліганд  $H_2L^{15}$  виконує місткову функцію.

3. Результати дослідження магнітних властивостей показали:

- наявність антиферромагнітних обмінних взаємодій між парамагнітними центрами  $Mn^{III}-Cu^{II}$ ,  $Cu^{II}-Cu^{II}$  (**1–5**) та  $Mn^{III}-Mn^{III}$  (**7–9, 11,12**);

- присутність в гексаядерному комплексі **13** антиферромагнітної обмінної взаємодії між парамагнітними центрами  $Mn^{II}$  та ферромагнітної взаємодії між  $Mn^{II}$  та  $Mn^{III}$ ;

- повільну релаксацію намагніченості при низьких температурах (2 – 8 К) для комплексів  $Co^{II}$  (**26, 29**), що дозволяє розглядати їх як мономолекулярні магнетики.

4. На прикладі комплексів **1–5**, які одночасно проявляють антимікробну активність, фотопровідні та фотовольтаїчні властивості в полімерних композитах, а також активність у реакціях фотокаталітичного окиснення води з виділенням  $O_2$ , показано можливість розробки поліфункціональних матеріалів широкого призначення. На прикладі сполуки TTF-Sal показано можливість синтезу ОШ та комплексів із провідними властивостями.

### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Davidenko N. A.; Kokozay V. N.; Petrusenko S. R.; **Stetsyuk O. N.**; Studzinsky S. L.; Davidenko I. I. Photoconductivity of Polymer Composite Films Containing an Mn(III)/Cu(II) Complex. *J. Appl. Spectrosc.* **2013**, *80*, pp 783-785. (Особистий внесок здобувача: синтез речовини, приготування плівкових полімерних композитів, написання статті).
2. Davidenko N. A.; Kokozay V. N.; Davidenko I. I.; Studzinskii S. L.; Petrusenko S. R.; **Stetsyuk O. M.** Photovoltaic properties of film composites based on poly(vinyl butyral) with Cu/Mn heterometallic complex and a cationic organic dye. *High Energ. Chem.* **2014**, *48*, pp 266-268. (Особистий внесок здобувача: синтез речовини, приготування плівкових полімерних композитів, написання статті).
3. **Stetsiuk O.**; Nesterova O. V.; Kokozay V. N.; Domasevitch K. V.; Omelchenko I. V.; Vranovičová B.; Voča R., Pombeiro A. J. L. and Petrusenko S. R. Details make the difference: a family of tetranuclear  $Cu^{II}Mn^{III}$  complexes with cube-like and double open cube-like cores. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, pp 7480-7494. (Особистий внесок здобувача: синтез та ідентифікація комплексів, вирощування монокристалів, обробка та попередній аналіз експериментальних даних, написання статті).
4. **Stetsiuk O.**; Petrusenko S. R.; El-Ghayoury A.; Kokozay V. N.; Avarvari N. Tetrathiafulvalene Schiff base Cu(II) 1D coordination polymer upon a metallo-ligand approach. *Inorg. Chim. Acta* **2018**, *475*, pp 172–176. (Особистий внесок здобувача: синтез та ідентифікація комплексів, вирощування

- монокристалів, проведення рентгеноструктурного аналізу та вирішення структури, написання статті).
5. **Stetsiuk O.**; El-Ghayoury A.; Kokozay V. N; Avarvari N. and Petrusenko S. R. Heterometallic mixed-valence complex with a  $\{\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{Cu}_2\text{O}_4\}$  core as a new type of cobalt-based oxide cubane. *J. Coord. Chem.* **2018**, *71*, pp 68-77. (Особистий внесок здобувача: синтез та ідентифікація комплексу, вирощування монокристалів, проведення рентгеноструктурного аналізу та вирішення структури, написання статті).
  6. **Stetsiuk O.**; El-Ghayoury A.; Lloret F.; Julve M. and Avarvari N. Mononuclear and One-Dimensional Cobalt(II) Complexes with the 3,6-Bis(picolylamino)-1,2,4,5-tetrazine Ligand. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *3-4*, pp 449–457. (Особистий внесок здобувача: синтез та ідентифікація комплексів, вирощування монокристалів, проведення рентгеноструктурного аналізу та вирішення структур, написання статті).
  7. Кокозей В.М., Давиденко М.О., Петрусенко С.Р., Студзинський С.Л., Давиденко І.І., **Стецюк О.М.** (Київський національний університет імені Тараса Шевченка). Гетерометалічний комплекс формули  $[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L})_4(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Br}$ , де L – депротонований залишок від  $\text{H}_2\text{L}$  – продукту конденсації саліцилового альдегіду і моноетаноламіну, як речовина, що має фотопровідність в полімерному композиті. Патент України 105858, Черв 25, 2014. (Особистий внесок здобувача: синтез та ідентифікація комплексу, обговорення результатів, підготовка заявки на патент).
  8. Кокозей В.М., Давиденко М.О., Петрусенко С.Р., Студзинський С.Л., Давиденко І.І., **Стецюк О.М.** (Київський національний університет імені Тараса Шевченка). Гетерометалічний комплекс формули  $[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L})_4(\text{CH}_3\text{OH})_3]_2[\text{Mn}(\text{NCS})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ , де L – депротонований залишок від  $\text{H}_2\text{L}$  – продукту конденсації саліцилового альдегіду і моноетаноламіну, як речовина, що має фотовольтаїчні властивості. Патент України 105873, Черв 25, 2014. (Особистий внесок здобувача: синтез та ідентифікація комплексу, обговорення результатів, підготовка заявки на патент).
  9. **Стецюк, О.М.**; Петрусенко, С.Р. Прямий синтез гетеротетраядерних  $\text{Cu}^{\text{II}}_3\text{Mn}^{\text{III}}$  комплексів кубанового типу, Тези доповідей Четвертої Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання-2012», Харків, Україна, Квіт 23-26, 2012; ХНУ імені В. Н. Каразіна; Харків 2012; с 73.
  10. **Стецюк, О.М.**; Петрусенко, С.Р. Комплекси марганцю та міді з основами Шиффа, похідними саліцилового альдегіду та аміноспиртів, Тези доповідей XIV міжнародної конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», Київ, Україна, Трав 15-17, 2013; с 52.
  11. **Стецюк, О.М.**; Петрусенко, С.Р. Гетерометалічні комплекси мангану та міді з основами Шиффа: синтез, будова та властивості, Тези доповідей XVI міжнародної конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії»,

- Київ, Україна, Трав 20-22, 2015; с 31.
12. Синиця, В.М.; **Стецюк, О.М.**; Петрусенко, С.Р. Синтез та кристалічна будова нових комплексів мангану з основами Шиффа, Тези доповідей XVIII міжнародної конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», Київ, Україна, Трав 17-19, 2017; с 68.
  13. Synytsa, V.; **Stetsiuk, O.**; Petrusenko, S. R.; Kokozay, V. N. The New Complexes of Manganese with Schiff Base Ligand: Synthesis and Crystal Structure, Materials of reports and performances, IXth International Chemistry Conference «Kiev-Toulouse» dedicated to 100th anniversary of Fedir Babichev, Kiev, Ukraine, June 4-9, 2017; p 226.
  14. **Стецюк, О.М.**; Синиця, В.М.; Петрусенко, С.Р.; Кокозей, В.М. Гетерометалічні комплекси мангану та кобальту із основами Шиффа: синтез, будова та властивості, XX Українська конференція з неорганічної хімії до 100-річчя заснування Національної академії наук України, Дніпро, Україна, Вер 17-20, 2018; с 75.
  15. **Stetsiuk, O.**; Petrusenko, S. R.; Kokozay, V. N; El-Ghayoury, A.; Avarvari, N. Series of Complexes with New Ligands Based on 1,2,4,5-Tetrazine: Synthesis, Crystal Structures and Physical Properties, Journées Scientifiques 2017 SCF, Le Mans, France, May 2-4 2017; p 39.
  16. **Stetsiuk, O.**; El-Ghayoury, A.; Avarvari, N. 1,2,4,5-tetrazine picolylamine based ligands and complexes, Journées de Chimie de Coordination de la SCF, Brest, France, 8-9 Février 2018; p 35.
  17. **Stetsiuk, O.**; El-Ghayoury, A.; Avarvari, N. Tetrazine Picolylamine Based Ligands and Complexes: Crystal Structure and Physical Properties, Congress SCF18, Montpellier, France, July 2-4, 2018; p 178.

## АНОТАЦІЯ

**Стецюк О.М.** Синтез, структура та властивості гомо- та гетерометалічних комплексів 3d-металів з N- та N,O-донорними лігандами. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія. – Київський національний університет імені Тараса Шевченка МОН України, м. Київ, 2018.

Дисертація присвячена синтезу гомо- та гетерометалічних комплексів 3d-металів із основами Шиффа та лігандами, похідними 1,2,4,5-тетразину, дослідженню їх будови, фізико-хімічних та функціональних властивостей. За розробленими методиками одержано нові основи Шиффа з тетратіофульваленовим та дитіолоеновим фрагментами ( $H_2L^{12}$ ,  $H_2L^{13}$ ) та ліганди на основі 1,2,4,5-тетразину та піколіламіну ( $HL^{14}$ ,  $H_2L^{15}$ ). Встановлено, що завдяки міжмолекулярним водневим зв'язкам у випадку  $HL^{14}$  утворюється 2D сітка, а для  $H_2L^{15}$  – асоціат типу  $R_2^2(10)$ . Для лігандів на основі тетразіну синтезовано моно- та біядерні комплекси, встановлено можливість депротонування  $HL^{14}$  при взаємодії із сполуками купруму з утворенням різновалентних комплексів  $Cu^I Cu^{II}$ . Вивчено умови утворення гетерометалічних комплексів і встановлено, що комплекси  $Mn^{III}/Cu^{II}$  утворюються в умовах прямого амонійного синтезу в

присутності оксидів лужноземельних металів (СаО, ВаО). Запропоновано методики синтезу 30 нових гомо- та гетерометалічних комплексів, які досліджено методами РСА, ІЧ та ЕПР спектроскопій, мас-спектрометрії та магнетохімії. Встановлено утворення моно-, бі-, три-, тетра- та гексаядерних сполук та комплексів полімерної будови. Різновалентні фрагменти  $\{Co^{II}Co^{III}Cu_2(\mu_3-O)_4\}$  та  $\{Co^{III}_2Mn^{II}_2Mn^{III}_2(\mu_2-O)_8(\mu_3-O)_2\}$  кристалографічно охарактеризовано вперше. Показано, що синтезовані сполуки каталізують фотохімічне окиснення води, проявляють антимікробні та напівпровідникові властивості, фотопровідні та фотовольтаїчні властивості у полімерних композитах і можуть бути застосовані для розробки поліфункціональних матеріалів широкого призначення.

**Ключові слова:** 3d-метали, N- та N,O-донорні ліганди, гомометалічні комплекси, гетерометалічні комплекси, фізико-хімічні властивості, кристалічна будова, каталітична активність, антимікробна активність, фотофізичні властивості.

### АННОТАЦИЯ

**Стецюк О.Н.** Синтез, структура и свойства гомо- и гетерометаллических комплексов 3d-металлов с N- и N,O-донорными лигандами. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия. – Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, МОН Украины, г. Киев, 2018.

Диссертация посвящена синтезу гомо- и гетерометаллических комплексов 3d-металлов с основаниями Шиффа и лигандами, производными 1,2,4,5-тетразина, исследованию их строения, физико-химических и функциональных свойств. По разработанным методикам получены новые основания Шиффа с тетратиофульваленовым и дитиоленовым фрагментами ( $H_2L^{12}$ ,  $H_2L^{13}$ ) и лиганды, производные 1,2,4,5-тетразина и пиколиламина ( $HL^{14}$ ,  $H_2L^{15}$ ). Установлено, что благодаря межмолекулярным водородным связям в случае  $HL^{14}$  формируется 2D сетка, а для  $H_2L^{15}$  – асоциат типа  $R^2_2(10)$ . Для лигандов, производных тетразина, синтезировано моно- и биядерные комплексы, установлено возможность депротонирования  $HL^{14}$  при взаимодействии с соединениями меди с образованием разновалентных комплексов  $Cu^I Cu^{II}$ . Изучены условия формирования гетерометаллических комплексов и установлено, что комплексы  $Mn^{III}/Cu^{II}$  образуются в условиях прямого аммонийного синтеза в присутствии оксидов щелочноземельных металлов (СаО, ВаО). Предложено методики синтеза 30 новых гомо- и гетеро-металлических комплексов, которые исследованы методами РСА, ИК, ЭПР спектроскопий, масс-спектрометрии и магнетохимии. Установлено формирование моно-, би-, три-, тетра- и гексаядерных комплексов и комплексов полимерного строения. Показано, что соединение **5** содержит открытый кубановый фрагмент  $\{Cu_3Mn(\mu-O)_2(\mu_3-O)_2\}$  и является первым представителем гетерометаллических комплексов 3d-металлов с молекулярно-структурным типом  $\{M_4(\mu-X)_2(\mu_3-X)_2\}$ . Гетерометаллические комплексы  $Mn^{III}/Co^{III}$  (**7–12**) содержат тетраядерный фрагмент  $\{Co_2Mn_2(\mu-O)_6\}$  линейного строения и являются первыми представителями подобных соединений с молекулярно-структурным типом  $\{M_4(\mu-X)_6\}$ . Смешано-валентные фрагменты  $\{Co^{II}Co^{III}Cu_2(\mu_3-O)_4\}$  и

$\{Co^{III}_2Mn^{II}_2Mn^{III}_2(\mu_2-O)_8(\mu_3-O)_2\}$  кристаллографически охарактеризовано впервые. Установлено, что гомо- и гетерометаллические комплексы с дитиолоновыми основаниями Шиффа содержат трех- и шестиядерные комплексные анионы линейного строения. Показано, что полученные соединения катализируют фотохимическое окисление воды, проявляют антимикробные и полупроводниковые свойства, фотопроводящие и фотовольтаические свойства в полимерных композитах и могут быть использованы для разработки полифункциональных материалов широкого назначения.

**Ключевые слова:** 3d-металлы, N- и N,O-донорные лиганды, гомометаллические комплексы, гетерометаллические комплексы, физико-химические свойства, кристаллическое строение, каталитическая активность, антимикробная активность, фотофизические свойства.

## SUMMARY

**Stetsiuk O.M.** Synthesis, structure and properties of homo- and heterometallic 3d-metal complexes with N- and N,O-donor ligands. – Manuscript.

Thesis for a candidate's degree by speciality 02.00.01 – inorganic chemistry. – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2018.

The thesis is devoted to the synthesis of homo- and heterometallic 3d-metal complexes with Schiff-base ligands and ligands, derivative of 1,2,4,5-tetrazine, investigation of their structure, physico-chemical and functional properties. Using those elaborated procedures the new Schiff base molecules with tetrathiafulvalene and dithiolene fragments ( $H_2L^{12}$ ,  $H_2L^{13}$ ) and ligands, based on 1,2,4,5-tetrazine and picolylamine ( $HL^{14}$ ,  $H_2L^{15}$ ) were obtained. It was found the formation of 2D network (for ligand  $HL^{14}$ ) and  $R_2^2(10)$  motif (for  $H_2L^{15}$ ) due to the intermolecular hydrogen bonds. The series of mono- and binuclear complexes with tetrazine based ligands were synthesized, the possibility for the  $HL^{14}$  to be deprotonated forming the mixed valence  $Cu^{1.5}Cu^{1.5}$  complexes was discovered. The conditions of formation of heterometallic complexes were investigated and it was found that the  $Mn^{III}/Cu^{II}$  complexes form in presence of the rare-earth metal oxides (CaO, BaO) under the ammonium direct synthesis. The methods of synthesis for 30 new homo- and heterometallic complexes were proposed. Compounds were investigated by X-Ray, IR and EPR spectroscopy, mass-spectrometry and magnetochemistry. The formation of mono-, bi-, tri-, tetra- and hexanuclear complexes and compounds with polymeric structures was studied. The mixed-valence fragments of  $\{Co^{II}Co^{III}Cu_2(\mu_3-O)_4\}$  and  $\{Co^{III}_2Mn^{II}_2Mn^{III}_2(\mu_2-O)_8(\mu_3-O)_2\}$  were crystallographically characterized for the first time. It is shown that the synthesized compounds possess the catalytic activity in the reaction of photochemical water oxidation, exhibit antimicrobial and semiconducting properties, photovoltaic and photovoltaic properties in polymeric composites and can be used for the development of multifunctional materials of wide use.

**Keywords:** 3d-metals, N- and N,O-donor ligands, homometallic complexes, heterometallic complexes, physico-chemical properties, crystal structure, catalytic activity, antimicrobial activity, photo-physical properties.