

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Міністерство освіти і науки України
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

СТЕЦЮК ОЛЕГ МИКОЛАЙОВИЧ

УДК 546.302'73'74'77+547.884.9'574

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

02.00.01 – неорганічна хімія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

(Стецюк О. М.)

Наукові керівники: Кокозей Володимир Миколайович, доктор хімічних наук, професор;
Нарцис Аварварі, хабілітований доктор (Університет м. Анже, Франція)

Київ – 2018

АНОТАЦІЯ

Стецюк О.М. Синтез, структура та властивості гомо- та гетерометалічних комплексів 3*d*-металів з N- та N,O-донорними лігандами. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

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

Дисертація присвячена синтезу гомо- та гетерометалічних комплексів 3*d*-металів із основами Шиффа та лігандами, похідними 1,2,4,5-тетразину, дослідженню їх будови, фізико-хімічних та функціональних властивостей. За розробленими методиками одержано 4 нових ліганди: основи Шиффа з дитіолоновим (H_2L^{13}) та тетратіофульфаленовим фрагментами (H_2L^{12}) і ліганди на основі 1,2,4,5-тетразину та піколіламіну (HL^{14} , H_2L^{15}). Запропоновано методики синтезу 16 гомо- та 14 гетерометалічних комплексів, які досліджені методами РСА, ІЧ та ЕПР спектроскопій, мас-спектрометрії та магнетохімії.

Методом прямого синтезу із системи $Mn^0 - Cu^0 - 3H_2L^1 - 2BA - 2NH_4Y - CH_3OH$, (H_2L^1 = основа Шиффа, похідна саліцилового альдегіду та моноетаноламіну; $Y = BF_4^-, Br^-, I^-, SCN^-$; $BA = CaO, BaO$) отримано ряд гетерометалічних Mn^{III}/Cu^{II} комплексів (**1-4**), які утворюються лише в присутності оксиду лужноземельного металу. У відсутності оксиду лужноземельного металу утворюється гомометалічний комплекс $[Cu(HL^1)_2]$. Результати РСА показали, що кристалічна будова отриманих комплексів є подібною і базується на тетраядерному фрагменті $\{Cu_3Mn(\mu_3-O)_4\}$ кубанового типу. Дослідження магнітних властивостей показали наявність антиферомагнітних обмінних взаємодій між металічними центрами.

Гомометалічний комплекс $[Cu(HL^1)_2]$ було використано як металоліганд для синтезу гетерометалічних комплексів в системах: $M(OAc)_2 - Cu(HL^1)_2 -$

$2\text{NH}_4\text{SCN} - \text{CH}_3\text{OH}$, ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$) та виділено два нові гетерометалічні комплекси $[\text{Cu}_3\text{Mn}^{\text{III}}(\text{L}^1)_4(\text{CH}_3\text{OH})_3]_2[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{NCS})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (5) та $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{L}^1)_3(\text{ea})(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (6). PCA встановив, що комплекс 5 складається із двох гетерометалічних катіонів $[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L}^1)_4(\text{CH}_3\text{OH})_3]^{2+}$, які мають подібну будову, аніона $[\text{Mn}(\text{NCS})_4]^{2-}$ та двох некоординованих молекул метанолу. Будова молекулярного комплексу 6 базується на тетраядерному різновалентому фрагменті $\{\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{Cu}_2(\mu_3\text{-O})_4\}$ кубанового типу, який кристалографічно охарактеризований вперше. Між металічними центрами у сполуці 5 виявлена антиферомагнітна обмінна взаємодія.

Збільшення кількості гідроксильних груп в основі Шиффа привело до утворення ряду гетерометалічних тетра- і гексаядерних Mn/Co комплексів, які були отримані із систем $\text{MnX}_2 - \text{Co}^0 - 3\text{H}_n\text{L} - \text{ДМФА}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{OAc}^-$; $\text{H}_n\text{L} =$ загальна формула основи Шиффа). В основі будови тетраядерних сполук лежить фрагмент $\{\text{Co}_2\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_6\}$, з нелінійною, послідовною, ланцюгоподібною організацією металічних центрів ($\text{Co} \cdots \text{Mn} \cdots \text{Mn}' \cdots \text{Co}'$). Для пари металів Mn/Co даний молекулярний структурний тип охарактеризовано вперше. Магнетохімічні дослідження встановили наявність антиферомагнітних обмінних взаємодій між йонами мангану(III). Основою гексаядерного комплексу $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{L}^4)_4\text{Cl}_2(\mu_3\text{-OH})_2(\text{ДМФА})_4] \cdot 2\text{ДМФА}$ є рідкісний фрагмент $\{\text{Co}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu_2\text{-O})_8(\mu_3\text{-O})_2\}$, в якому атоми мангану знаходяться в різних ступенях окиснення та який для гетерометалічних комплексів описано вперше.

Основа Шиффа (H_2L^{13}), яка модифікована дитіолоновим фрагментом, і містить тіопропаннітрильні групи, була використана для синтезу дитіолонових гомо- та гетерометалічних аніонних комплексів. В основі будови гомометалічних сполук купруму та нікелю лежать триядерні моно- та дизаряджені аніони, які мають площинну будову. Гомометалічний комплекс купруму $[\text{CuL}^{13}] \cdot 0,5\text{CH}_3\text{OH}$ був використаний як металоліганд для синтезу гетерометалічного комплексу $[\text{TBA}]_2[\{\text{Cu}(\text{L}^{13})_2\}_2\text{Ni}]_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ з

дитіолоеновою основою Шиффа, що містить гексаядерний аніон $[\{\text{Cu}(\text{L}^{13})_2\}_2\text{Ni}]_2^{2-}$ площинної будови.

Ліганди на основі 1,2,4,5-тетразину та піколіламіну (HL^{14} , H_2L^{15}) були отримані за реакцією нуклеофільного заміщення із використанням 3,6-дихлоро-1,2,4,5-тетразину. Рентгеноструктурний аналіз показав, що завдяки міжмолекулярним водневим зв'язкам у випадку HL^{14} утворюється 2D сітка, а для H_2L^{15} – асоціат типу $\text{R}_2^2(10)$. На основі вперше синтезованих лігандів одержані моно- та біядерні комплекси кобальту, купруму та нікелю. Встановлена можливість депротонування HL^{14} при взаємодії із сполуками купруму з утворенням різновалентних комплексів $\text{Cu}^{1.5}\text{Cu}^{1.5}$, для яких методом спектроскопії ЕПР встановлено температурно-незалежну делоказілацію неспареного електрону між атомами купруму.

Результати дослідження магнітних властивостей для комплексів $[\text{Co}(\text{Hfac})_2(\text{H}_2\text{L}^{15})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ та $\{[\text{Co}(\text{Hfac})_2(\text{H}_2\text{L}^{15})] \cdot [\text{Co}(\text{Hfac})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]\}_n$ показали повільну релаксацію намагніченості при низьких температурах (2 – 8 K), що дозволяє розглядати їх як мономолекулярні магнетики.

Показано, що синтезовані сполуки каталізують фотохімічне окиснення води, проявляють антимікробні, фотопровідні та фотовольтаїчні властивості у полімерних композитах і можуть бути застосовані для розробки поліфункціональних матеріалів широкого призначення. Дослідження провідних властивостей гомометалічних дитіолоенових комплексів та сполук, модифікованих тетратіофульваленом, показали що речовини мають напівпровідникові властивості.

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.

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 scientific degree of Candidate of Science in by speciality 02.00.01 – Inorganic Chemistry, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2018. 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 the Schiff-base ligands and the ligands, which are the derivatives of 1,2,4,5-tetrazine. The structure, physico-chemical and functional properties of the substances have been investigated. Using the procedures elaborated, the new Schiff base with dithiolene (H_2L^{13}) and tetrathiafulvalene fragments (H_2L^{12}) and ligands, based on 1,2,4,5-tetrazine and picolylamine (HL^{14} , H_2L^{15}) have been prepared. Methods of synthesis of 16 homo- and 14 heterometallic complexes have been proposed. The compounds were investigated by X-Ray, IR and EPR spectroscopy, mass-spectrometry, and magnetochemistry.

Application of the “direct synthesis” approach made it possible to obtain a series of heterometallic MnIII/CuII complexes (1-4) from system $Mn^0 - Cu^0 - 3H_2L^1 - 2BA - 2NH_4Y - CH_3OH$, (H_2L^1 = Schiff base ligand, the derivative of salicylaldehyde and monoethanolamine; $Y = BF_4^-, Br^-, \Gamma, SCN^-$; $BA = CaO, BaO$). The complexes could only be formed only in the presence of rare earth metal oxides. The formation of homometallic copper complex $[Cu(HL^1)_2]$ has been observed in the absence of CaO, BaO. X-ray analysis revealed that the crystalline structure of the compounds obtained was analogous and was based on the $\{Cu_3Mn(\mu_3-O)_4\}$ tetranuclear cuban-like fragment. The investigation of their magnetic properties proved the presence of antiferromagnetic exchange between metallic centers.

The homometallic precursor $[\text{Cu}(\text{HL}^1)_2]$ was used as a metalloligand for the synthesis of heterometallic complexes in the following systems: $\text{M}(\text{OAc})_2 - \text{Cu}(\text{HL}^1)_2 - 2\text{NH}_4\text{SCN} - \text{CH}_3\text{OH}$, ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$). Two new heterometallic compounds $[\text{Cu}_3\text{Mn}^{\text{III}}(\text{L}^1)_4(\text{CH}_3\text{OH})_3]_2[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{NCS})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (**5**) and $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{L}^1)_3(\text{ea})(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (**6**) have been isolated. Single crystal X-ray diffraction analysis revealed that **5** consisted of two heterometallic cations $[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L}^1)_4(\text{CH}_3\text{OH})_3]^{2+}$ with a similar structure, anion $[\text{Mn}(\text{NCS})_4]^{2-}$ and two uncoordinated molecules of methanol. For the first time the crystalline structure of the molecular complex **6** is based on the tetranuclear mixed-valence $\{Co_2Mn_2(\mu-O)_6\}$ cuban-like fragment, which has been characterized crystallographically. An antiferromagnetic exchange interaction has been established between the metallic centers in compound **5**.

Increasing the number of hydroxyl groups in the Schiff-bases resulted in the formation of the series of heterometallic tetra- and hexanuclear Mn/Co complexes, obtained from the following systems $\text{MnX}_2 - \text{Co}^0 - 3\text{H}_n\text{L} - \text{dmf}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{OAc}^-$; H_nL = the general formula for the Schiff base ligands). The tetranuclear compounds are based on $\{Co_2Mn_2(\mu-O)_6\}$ fragment, with nonlinear, chain-like organization of the metal centers ($\text{Co} \cdots \text{Mn} \cdots \text{Mn}' \cdots \text{Co}'$). For the first time, the corresponding molecular structure type (MST) for Mn/Co metal pairs has been characterized. Magnetochemical measurements indicate the presence of antiferromagnetic exchange interactions between the manganese (III) ions. The hexanuclear complex $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{L}^4)_4\text{Cl}_2(\mu_3\text{-OH})_2(\text{dmf})_4] \cdot 2\text{dmf}$ is based on a rare $\{Co_2Mn^{\text{II}}_2Mn^{\text{III}}_2(\mu_2\text{-O})_8(\mu_3\text{-O})_2\}$ fragment where manganese atoms are in different oxidation states. This MST for heterometallic complexes has been described for the first time.

The Schiff base ligand (H_2L^{13}), modified by the dithiolene moiety, containing thiopropanenitrile groups, was used to synthesize homo- and heterometallic anionic dithiolene complexes. The crystal structure of homometallic copper and nickel compounds is based on the trinuclear mono- and discharged anions, possessing a planar structure. The homometallic $[\text{CuL}^{13}] \cdot 0,5\text{CH}_3\text{OH}$ complex was

used as a metalloligand for the synthesis of the heterometallic compound $[\text{TBA}]_2[\{\text{Cu}(\text{L}^{13})\}_2\text{Ni}]_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$, whose crystalline structure contains the hexanuclear anion $[\{\text{Cu}(\text{L}^{13})_2\}_2\text{Ni}]_2^{2-}$ with planar structure.

1,2,4,5-tetrazine and picolylamine based ligands (HL^{14} , H_2L^{15}) were obtained by the nucleophilic substitution reaction using 3,6-dichloro-1,2,4,5-tetrazine. X-ray diffraction analysis showed that in the case of HL^{14} and H_2L^{15} a 2D lattice and an associate $\text{R}_2^2(10)$ type were formed due to the intermolecular hydrogen bonds. The series of mono- and binuclear cobalt, copper and nickel complexes have been prepared. During the reaction of HL^{14} with copper compounds, the possibility of its deprotonation leading to the formation of the mixed-valence $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}$ complexes has been discovered. EPR spectroscopy indicated a temperature-independent delocalization of an unpaired electron between the copper atoms.

The investigation of magnetic properties has been done for the complexes of $[\text{Co}(\text{Hfac})_2(\text{H}_2\text{L}^{15})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ and $\{[\text{Co}(\text{Hfac})_2(\text{H}_2\text{L}^{15})] \cdot [\text{Co}(\text{Hfac})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]\}_n$ and a slow relaxation of the magnetization at low temperatures (2 – 8 K) has been registered, which allows them to be considered as monomolecular magnetics.

It has been shown that the complex obtained can facilitate photochemical oxidation of water, exhibit antimicrobial, photoconductive and photovoltaic properties in polymeric composites and can be used for the development of multifunctional materials. Investigation of the conducting properties of homometallic dithiolene complexes and compounds, modified by tetratriafulvalene, revealed that the substances investigated possess the semiconductor properties.

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.

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.
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.
3. **Stetsiuk O.**; Nesterova O. V.; Kokozay V. N.; Domasevitch K. V.; Omelchenko I. V.; Vranovičová B.; Boča R., Pombeiro A. J. L. and Petrusenko S. R. Details make the difference: a family of tetranuclear $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}$ complexes with cube-like and double open cube-like cores. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, pp 7480-7494.
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.
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.
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.
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 H_2L – продукту конденсації саліцилового альдегіду і моноетаноламіну, як речовина, що має фотопровідність в полімерному композиті. Патент України 105858, Черв 25, 2014.
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 H_2L – продукту конденсації саліцилового альдегіду і моноетаноламіну, як речовина, що має фотовольтаїчні властивості. Патент України 105873, Черв 25, 2014.
 9. **Стецюк, О.М.**; Петрусенко, С.Р. Прямий синтез гетеротетраядерних $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}$ 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. **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.
 15. **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.
 16. **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.
 17. **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.

ЗМІСТ

Перелік умовних скорочень	14
Вступ	16
Розділ 1. Літературний огляд	21
1.1. Гетерометалічні Mn/Cu комплекси.	21
1.2. Гетерометалічні Mn/Co комплекси.	29
1.3. Комплекси із лігандами на основі 1,2,4,5-тетразину.	34
1.4. Дитіолонові комплекси 3d металів.	43
1.5. Короткі висновки.	50
Розділ 2. Вихідні речовини, методика експерименту та методи дослідження.	51
2.1. Вихідні речовини і методи дослідження.	51
2.2. Загальна методика експерименту.	53
2.3. Електрокристалізація.	55
2.4. Рентгеноструктурний аналіз.	55
Розділ 3. Гетерометалічні комплекси з основами Шиффа.	59
3.1. Тетраядерні кубанові комплекси Mn(III)/Cu(II) та Co(II,III)/Cu(II)	59
3.1.1. Кристалічна будова $[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L}^1)_4(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{I}_3$ (1) $[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L}^1)_4(\text{CH}_3\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]\text{NCS}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2) $[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L}^1)_4(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{2,55}]\text{Br}\cdot 0,45\text{H}_2\text{O}$ (3) $[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L}^1)_4(\text{H}_2\text{O})_{3,4}]\text{BF}_4\cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$ (4)	62

3.1.2. $[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L}^1)_4(\text{CH}_3\text{OH})_3]_2[\text{Mn}(\text{NCS})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (5) та $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{L}^1)_3(\text{ea})(\text{H}_2\text{O})(\text{NCS})_2]$ (6)	65
3.2. Тетраядерні комплекси $\text{Co}(\text{III})/\text{Mn}(\text{III})$ з послідовним розташуванням металічних центрів.	70
3.2.1. Кристалічна будова $[\text{Co}_2\text{Mn}_2(\text{HL}^3)_4(\text{ДМФА})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (7) $[\text{Co}_2\text{Mn}_2(\text{HL}^7)_4(\text{ДМФА})_2] \cdot \text{ДМФА} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (8) $[\text{Co}_2\text{Mn}_2(\text{HL}^{11})_4(\text{ДМФА})_2] \cdot \text{ДМФА} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (9) $[\text{Co}_2\text{Mn}_2(\text{HL}^{10})_4(\text{ДМФА})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{ДМФА} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10) $[\text{Co}_2\text{Mn}_2(\text{L}^6)_4(\text{ДМФА})_2] \cdot 2\text{ДМФА}$ (11) $[\text{Co}_2\text{Mn}_2(\text{L}^9)_4(\text{ДМФА})_2] \cdot 2\text{ДМФА} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (12)	72
3.3. $[\text{Co}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{L}^4)_4\text{Cl}_2(\mu_3\text{-OH})_2(\text{ДМФА})_4] \cdot 2\text{ДМФА}$ (13)	76
3.4. Комплекси із дитіолоновими основами Шиффа.	80
3.4.1. Дослідження провідних властивостей.	92
3.5. Магнітні властивості.	94
3.5.1. Тетраядерні кубанові комплекси $\text{Cu}^{\text{II}}_3/\text{Mn}^{\text{III}}$	94
3.5.2. Тетраядерні комплекси $\text{Co}(\text{III})/\text{Mn}(\text{III})$ з послідовним розташуванням металічних центрів.	96
3.5.3. $[\text{Co}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{L}^4)_4\text{Cl}_2(\mu_3\text{-OH})_2(\text{ДМФА})_4] \cdot 2\text{ДМФА}$ (13)	98
3.6. Короткі висновки.	99
Розділ 4. Комплекси з лігандами на основі 1,2,4,5-тетразину.	101
4.1. Синтез, кристалічна структура та координаційно-хімічні властивості лігандів на основі 1,2,4,5-тетразину.	102

4.1.1. Комплекси із лігандом HL^{14}	107
4.1.2. Комплекси із лігандом H_2L^{15}	
.	116
4.2. Магнітні властивості	
.	124
4.3. Короткі висновки.	128
Розділ 5. Области можливого застосування одержаних комплексів та перспективи подальших досліджень.	130
5.1. Фотопровідні та фотовольтаїчні властивості.	130
5.2. Фотокаталітичне окиснення води.	
.	135
5.3. Антимікробна активність.	139
5.4. Можливі перспективи подальших досліджень.	
.	141
5.4.1. Молекулярні комплекси для синтезу різнометалічних сполук.	
.	141
5.4.2. Прекурсори, модифіковані TTF, як потенційні органічні провідники.	147
5.5. Короткі висновки.	
.	152
Висновки.	153
Список використаних джерел.	155
Додатки.	167

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ДМФА	– диметилформамід
ДМСО	– диметилсульфоксид
МСТ	– молекулярний структурний тип
ОАс ⁻	– ацетат-аніон
H ₂ L ¹	– 2-{[(2-гідроксиетил)іміно]метил}фенол
H ₃ L ²	– 2-{[(2-гідроксифеніл)метилен]аміно}-2-метилпропан-1,3-діол
H ₄ L ³	– 2-гідроксиметил-2-{[(2-гідроксифеніл)метилен]аміно}пропан-1,3-діол
H ₃ L ⁴	– 3-{[(2-гідроксифеніл)метилен]аміно}пропан-1,2-діол
H ₂ L ⁵	– 2-{[(5-бромо-2-гідроксиетил)іміно]метил}фенол
H ₃ L ⁶	– 2-{[(5-бромо-2-гідроксифеніл)метилен]аміно}-2-метилпропан-1,3-діол
H ₄ L ⁷	– 2-гідроксиметил-2-{[(5-бромо-2-гідроксифеніл)метилен]аміно}пропан-1,3-діол
H ₂ L ⁸	– 2-{[(2-гідроксиетил)іміно]метил}4-нітрофенол

H_3L^9	– 2-{{(2-гідрокси-4-нітрофеніл)метилен]аміно}-2-метилпропан-1,3-діол
H_4L^{10}	– 2-гідроксиметил-2-{{(2-гідрокси-1-нафтил)метилен]аміно} пропан-1,3-діол
H_4L^{11}	– 2-гідроксиметил-2-{{(2-гідрокси-4-нітрофеніл)метилен]аміно} пропан-1,3-діол
H_2L^{12}	– 4-(тетратіофульваленіл)-2-{{(2-гідроксиетил)іміно]метил} фенол
H_2L^{13}	– 3,3'-{{(4,5-біс(2-гідроксифеніл)іміно] 1,2фенілен} біс(сульфандііл) дипропаннітрил
HL^{14}	– 6-Хлоро-N-(піридин-2-илметил)-1,2,4,5-тетразин-3-амін
H_2L^{15}	– N ³ ,N ⁶ -біс(піридин-2-илметил)-1,2,4,5-тетразин-3,6-діамін
ЦВА	– циклічна вольтамперограма
ПВБ	– полівінілбутираль
ППК	– плівковий полімерний композит
Неа	– моноетаноламін
TON	– відношення кількості молей продукту до кількості молей каталізатора
TTF-Sal	– 5-Тетратіофульваленіл-2-гідроксибензальдегід
TTF	– тетратіофульфален
ОШ	– основа Шиффа
RPh_4^+	– катіон тетрафенілфосфонію
TEA^+	– катіон тетраетиламонію
TBA^+	– катіон тетрабутиламонію
РСА	– рентгеноструктурний аналіз
LUMO	– нижня вакантна молекулярна орбіталь
HOMO	– найвища молекулярна орбіталь, зайнята електронами
SOMO	– орбіталь, зайнята неспареним електроном
$Hfac^-$	– гексафлуороацетилацетонат-аніон
DCM	– дихлорометан
ACN	– ацетонітрил
РБ	– родамін Б
ІТО	– $SnO_2 : In_2O_3$
ЕДП	– електронно-діркова пара
МІК	– мінімальна інгібуюча концентрація

ОДЕРЖАНІ СПОЛУКИ ТА ЇХ ПОЗНАЧЕННЯ

- 1 – $[Cu_3Mn(L^1)_4(CH_3OH)_3]I_3$
- 2 – $[Cu_3Mn(L^1)_4(CH_3OH)_3(H_2O)]NCS \cdot H_2O$
- 3 – $[Cu_3Mn(L^1)_4(CH_3OH)(H_2O)_{2,55}]Br \cdot 0,45H_2O$
- 4 – $[Cu_3Mn(L^1)_4(H_2O)_{3,4}]BF_4 \cdot 0,6H_2O$
- 5 – $[Cu^{II}_3Mn^{III}(L^1)_4(CH_3OH)_3]_2[Mn^{II}(NCS)_4] \cdot 2CH_3OH$
- 6 – $[Co^{II}Co^{III}Cu^{II}_2(L^1)_3(ea)(NCS)_2(H_2O)]$
- 7 – $[Co_2Mn_2(HL^3)_4(ДМФА)_2] \cdot 6H_2O$
- 8 – $[Co_2Mn_2(HL^7)_4(ДМФА)_2] \cdot ДМФА \cdot H_2O$
- 9 – $[Co_2Mn_2(HL^{11})_4(ДМФА)_2] \cdot ДМФА \cdot 3H_2O$

- 10** – $[\text{Co}_2\text{Mn}_2(\text{HL}^{10})_4(\text{DMFA})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{DMFA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
11 – $[\text{Co}_2\text{Mn}_2(\text{L}^6)_4(\text{DMFA})_2] \cdot 2\text{DMFA}$
12 – $[\text{Co}_2\text{Mn}_2(\text{L}^9)_4(\text{DMFA})_2] \cdot 2\text{DMFA} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
13 – $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{L}^4)_4\text{Cl}_2(\mu_3\text{-OH})_2(\text{DMFA})_4] \cdot 2\text{DMFA}$
14 – $[\text{CuL}^{13}] \cdot 0,5\text{CH}_3\text{OH}$
15 – $[\text{TBA}]_2[\{\text{Cu}(\text{L}^{13})_2\}_2\text{Ni}]_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$
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 – $[\text{PPh}_4][\{\text{Cu}(\text{L}^{13})_2\}_2\text{Cu}] \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$
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 – $[\{\text{Co}(\text{Hfac})_2(\text{H}_2\text{L}^{15})\}] \cdot [\text{Co}(\text{Hfac})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]_n$
30 – $[\text{Cu}(\text{HL}^{12})_2]_n$
31 – $(\text{TTF-Sal})_2\text{PF}_6$
32 – $(\text{TTF-Sal})_2\text{AsF}_6$

ВСТУП

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 спектроскопії, спектроскопії 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 (H_2L^{12} , H_2L^{13}) та ліганди на основі 1,2,4,5-тетразину та піколіламіну (HL^{14} , H_2L^{15}), відповідно. Комплекси з дитіолоною основою Шиффа (H_2L^{13}) є першими представниками сполук даного класу. З'ясовано, що ліганд HL^{14} при взаємодії із сполуками купруму депротонується з утворенням змішано-валентних $Cu^I Cu^{II}$ комплексів. Встановлено, що гетерометалічні комплекси Cu_3^{II}/Mn^{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 $[Cu_3Mn(L^1)_4(CH_3OH)_3]_2[Mn(NCS)_4] \cdot 2CH_3OH$ (**5**) містить подвійно-відкритий кубановий фрагмент $\{Cu_3Mn(\mu-O)_2(\mu_3-O)_2\}$ і є першим представником гетерометалічних комплексів 3d-металів з молекулярно-структурним типом $\{M_4(\mu-X)_2(\mu_3-X)_2\}$. Гетерометалічні комплекси Mn^{III}/Co^{III} (**7–12**) містять тетраядерний фрагмент $\{Co_2Mn_2(\mu-O)_6\}$ ланцюгової будови і є першими представниками подібних сполук з молекулярно-структурним типом $\{M_4(\mu-X)_6\}$. 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.

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 $\{[\text{Co}(\text{Hfac})_2(\text{H}_2\text{L}^{15})][\text{Co}(\text{Hfac})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]\}_n$ (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 гетеро-металічних комплексів. В обговоренні одержаних результатів також брав участь Dr. A. El-Ghayoury (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 P. 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), IXth 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.

РОЗДІЛ 1
ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Гетерометалічні Mn/Si комплекси

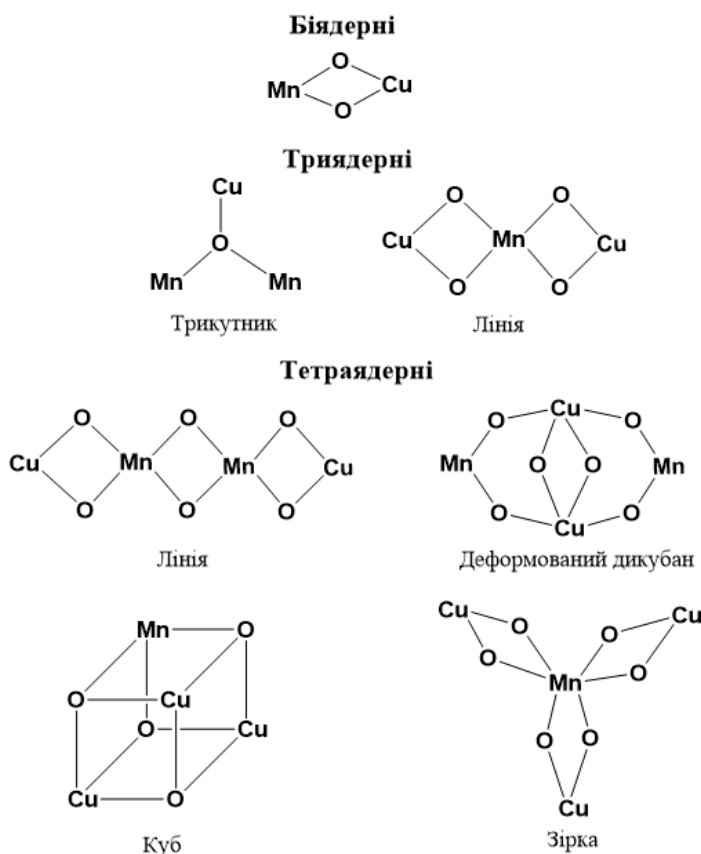


Рис. 1.1. Найпоширеніші МСТ для гетерометалічних Cu/Mn комплексів.

Відповідно до Кембриджської бази структурних даних (CSD) на сьогодні відомо приблизно 400 гетерометалічних Cu/Mn комплексів, з них близько ста, де пара металів поєднана через один містковий атом кисню від органічного ліганду (в більшості випадків лігандами виступають полідентатні основи Шиффа). Детальний аналіз гетерометалічних Mn/Cu комплексів дозволив виділити для цього класу сполук основні молекулярні

структурні типи (рис. 1.1).

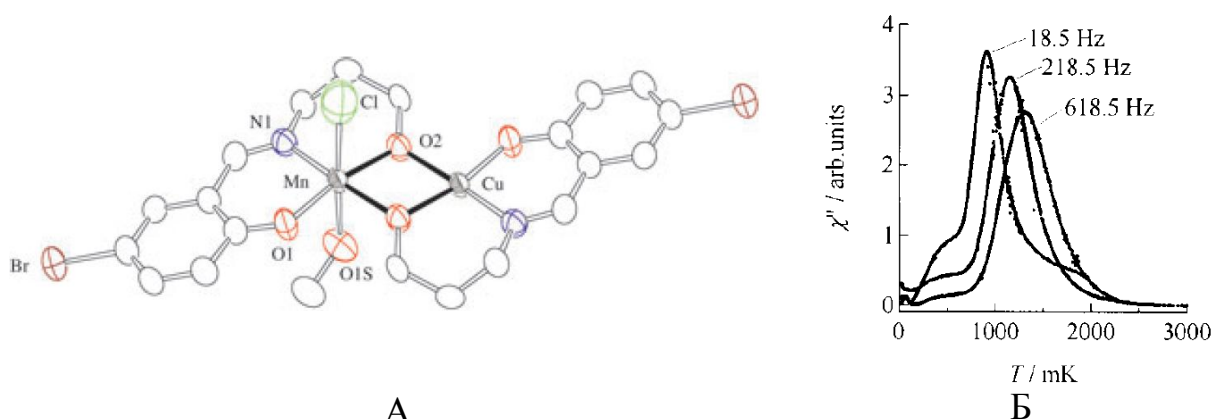


Рис. 1.2. Кристалічна будова комплексу $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{5-Br-sap})_2(\text{CH}_3\text{OH})]$ (**K1**) (A) та температурні залежності молярної магнітної сприйнятливості при накладанні зовнішнього поля різної частоти (Б). Взято із роботи [1].

Типовими представниками біядерних комплексів є сполуки $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{5-Br-sap})_2(\text{CH}_3\text{OH})]$ (**K1**), $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{5-Br-sap})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]$ (**K2**) та $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{5-Cl-sap})_2(\text{CH}_3\text{OH})]$ (**K3**), які були описані в роботах Н. Oshio

[1-2]. Лігандом виступає несиметрична основа Шиффа, похідна 5-бром (або хлор) саліцилового альдегіду та пропаноламіну. Наведені комплекси мають подібну будову (рис.1.2, А).

В наведених комплексах атоми Mn^{III} та Cu^{II} зв'язані між собою через атоми кисню від двох алкоксигруп. Атом міді має плоскочватратне $N1O3$ оточення, утворене виключно донорними атомами основи Шиффа, тоді як атом мангану має деформоване октаедричне оточення – екваторіальні позиції є аналогічними до міді, аксіальні ж утворені молекулою розчинника та хлоридним аніоном. Вищенаведені комплекси є прикладами мономолекулярних магнетиків (SMM) про що свідчить характер залежності магнітної сприйнятливості від температури при різних частотах зовнішнього магнітного поля (рис.1.2, А).

Використання для синтезу гетерометалічних комплексів симетричних основ Шиффа дозволяє прогнозувати кінцевий продукт, а також впливати на його ядерність. В багатьох випадках використовувались ліганди, які є продуктами конденсації пропілендіаміну або *o*-фенілендіаміну та *o*-ваніліну (рис. 1.3).

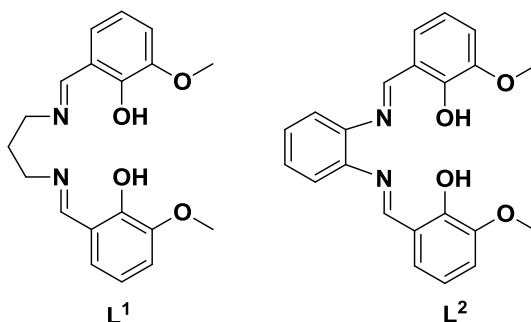


Рис. 1.3. Основи Шиффа продукти конденсації пропілендіаміну (L^1) або *o*-фенілендіаміну (L^2) та *o*-ваніліну.

Вплив будови даних лігандів на кристалічну будову яскраво простежується на прикладі комплексів $[Cu^{II}L^1Mn^{II}(H_2O)_3](ClO_4)_2$ (**K4**) та $\{[Cu^{II}L^2Mn^{II}(H_2O)(CH_3OH)_2]\{Cu^{II}L^2\}_2\}(ClO_4)_2 \cdot CH_3OH$ (**K5**) (рис. 1.4, А, Б).

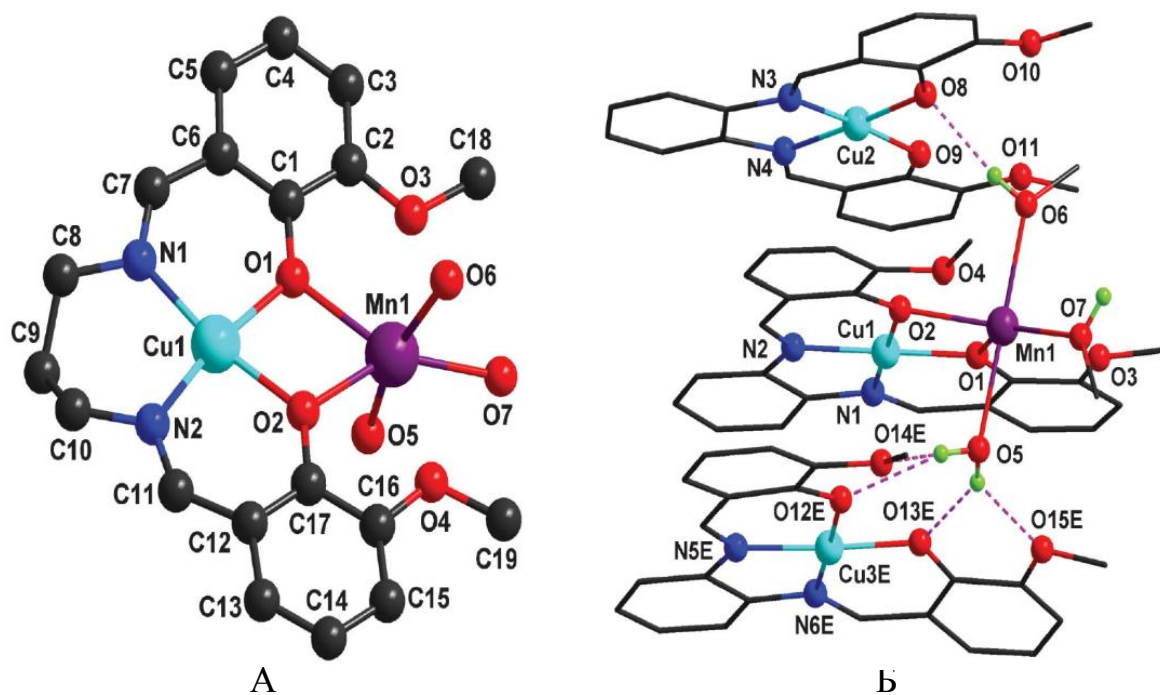


Рис. 1.4. Кристалічна будова комплексів **K4** (А) та **K5** (Б). Взято із роботи [3].

Так, при використанні ліганду L^1 утворюється гетеробіметалічний дискретний комплекс **K4**, в якому атоми мангану та купруму зв'язані між собою через два фенолятні атоми оксигену. Цікавим фактом є те, що метокси-група не координується до атома мангану, натомість вакантні позиції зайняті координованими молекулами води (O5–O7). Аналогічні умови синтезу для ліганду L^2 дають тетраядерний комплекс **K5**, кристалічна структура якого може бути представлена як співкристал: тетраядерний дикатіон $[\{Cu^{II}L^2Mn^{II}(H_2O)(CH_3OH)_2\}\{Cu^{II}L^2\}_2]^{2+}$ складається із одного біядерного фрагмента $[\{Cu^{II}L^2Mn^{II}(H_2O)(CH_3OH)_2\}]^{2+}$ та двох нейтральних $\{Cu^{II}L^2\}$ частинок (рис. 1.4, Б). Обидві сполуки **K4** і **K5** кристалізуються в моноклінній сингонії і є ізоморфними. Атоми купруму в комплексі **K5** мають N2O2 оточення від основи Шиффа, тоді як атом мангану є п'ятикоординуваним і знаходиться в кисневому оточенні від двох фенолятних атомів оксигену, однієї молекули води (O5) та двох молекул метанолу (O6, O7). Завдяки численним водневим зв'язкам та $\pi \cdots \pi$ взаємодіям між ароматичними кільцями ліганду структура комплексу **K5** може бути представлена як одновимірний супрамолекулярний полімер (рис. 1.5).

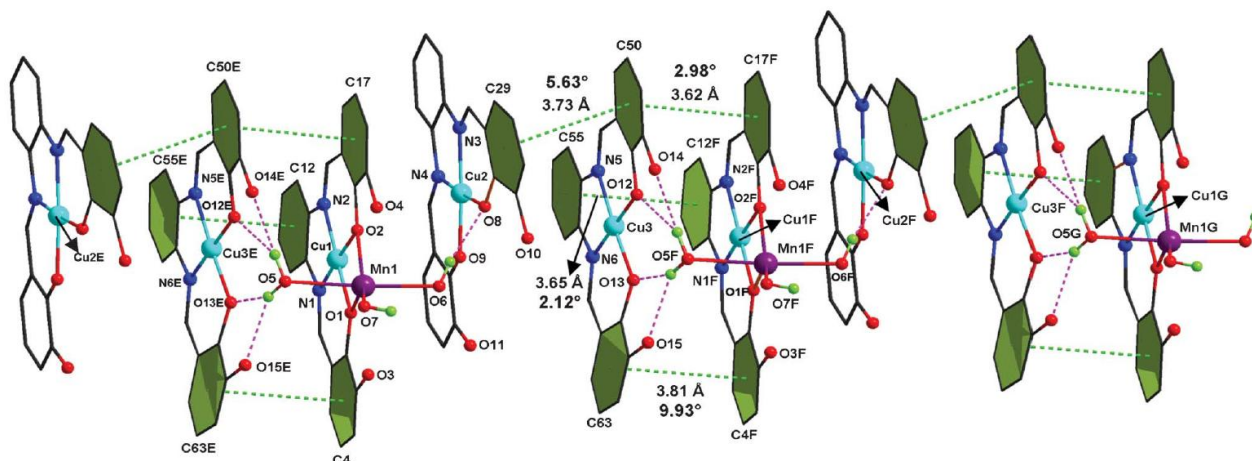


Рис. 1.5. Одновимірний полімерний ланцюг в структурі **K5**, утворений численними водневими зв'язками та $\pi \cdots \pi$ взаємодіями. Взято із роботи [3].

Результати магнетохімічних досліджень показали наявність між металічними центрами Cu^{II} та Mn^{II} значних антиферромагнітних взаємодій ($J = -29,1$ та $-15,9 \text{ cm}^{-1}$ для **K4** та **K5**, відповідно).

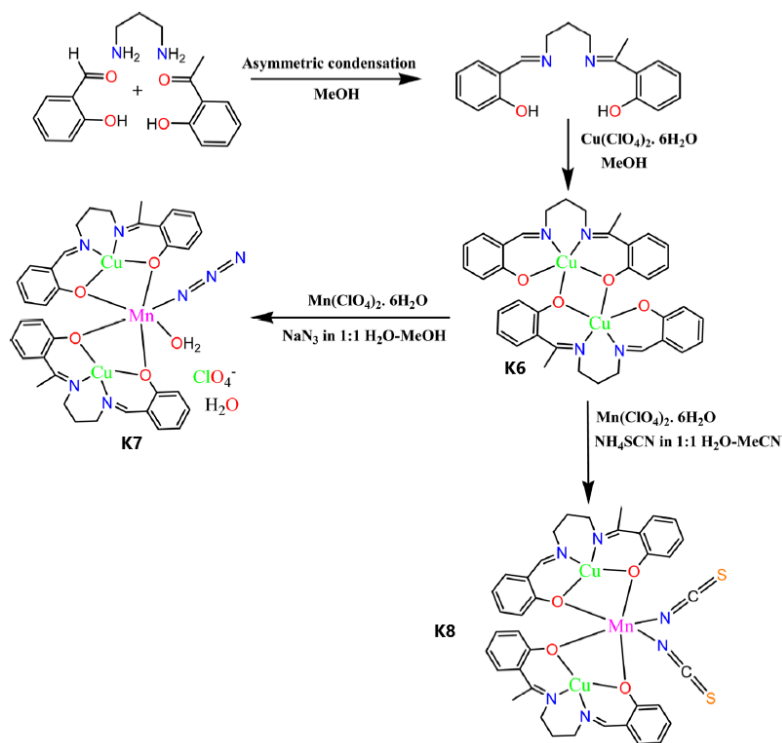


Рис. 1.6. Схеми утворення комплексів **K6-K8**.
Взято з роботи [4].

Симетричні N_2O_2 -донорні основи Шиффа, описані вище, показали себе гарними кандидатами для синтезу гетерометалічних комплексів. Однак асиметричні ОШ не набули широкого розповсюдження через складність їх синтезу. Та не дивлячись на складний синтез, було знайдено, що присутність навколо атому металу асиметричного оточення значно

покрщує магнітні, каталітичні та нелінійно-оптичні властивості комплексів [5-9]. В роботі А. Нosh [4] описано синтез двох нових триядерних

комплексів **K7** та **K8** (рис. 1.6), виходячи із біядерного комплексу купруму (**K6**), який виступав у ролі вихідної речовини.

Також було досліджено каталітичну активність комплексів **K6–K8** в реакції окиснення катехолази, так як відомо, що комплекси, які містять вакантні координаційні місця або координовані молекули розчинників, можуть бути каталітично активними в подібних процесах. Модельною реакцією для каталітичного перетворення катехолази є окиснення 3,5-дитретбутилкатехолу (3,5-ДТБК) до 3,5-дитретбутилхінону (3,5-ДТБХ). Каталітична реакція окиснення наведена на рис. 1.7.

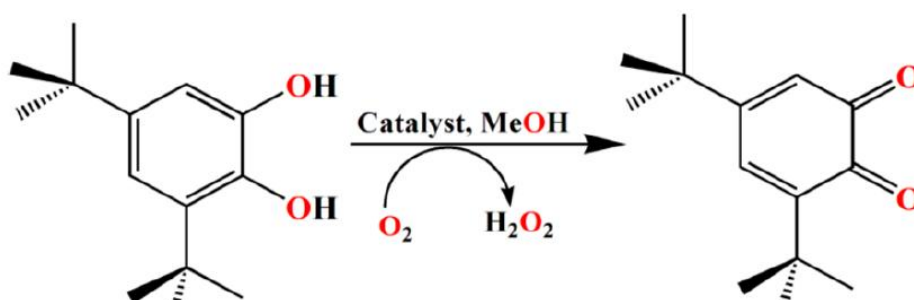


Рис. 1.7. Каталітичне окиснення 3,5-ДТБК до 3,5-ДТБХ в метанолі.

Експериментальні дослідження показали що лише комплекс **K7**, який містить координовану молекулу води, виявився каталітично активним. Результати магнетохімічних досліджень для сполук **K7** та **K8** показали наявність антиферромагнітніх взаємодій ($J = -21,8$ та $-22,3$ см⁻¹ для **K7** та **K8**, відповідно).

МСТ “зірка” (рис.1.1), де центральний атом поєднаний із трьома іншими металами через шість місткових атомів оксигену, є дуже поширеним серед гомо- та гетерометалічних комплексів. Тим не менш для пари металів Mn/Cu

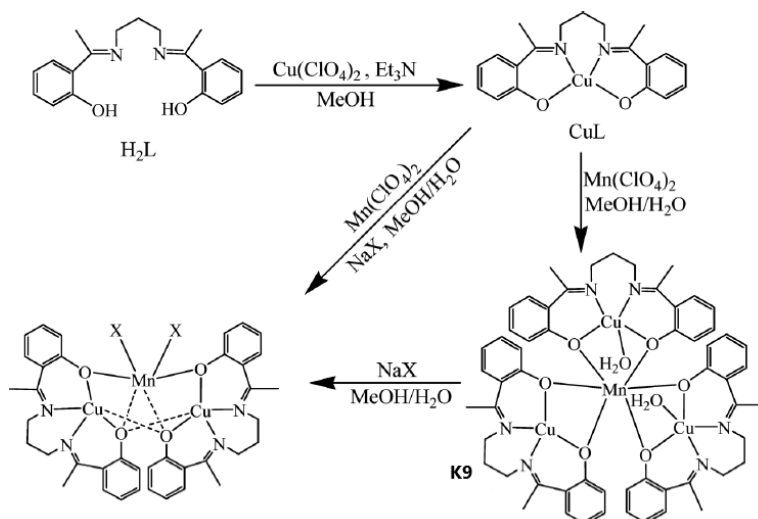


рис. 1.8. Схема утворення комплексу **K9**. Взятю з роботи [10].

ВІДОМО ВСЬОГО ДВА ТАКИХ
КОМПЛЕКСИ.

Перший приклад гетерометалічного комплексу із вищевказаним МСТ був описаний у роботі А. Нosh (рис.1.8).

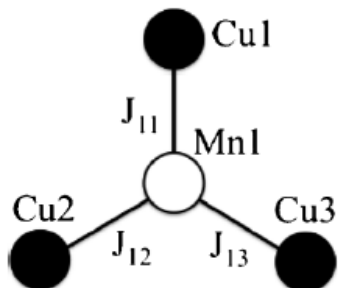


Рис. 1.9. Обмінні
взаємодії в комплексі **K9**

Як вихідну сполуку для синтезу використовували гомометалічний комплекс купруму $[\text{CuL}]$ із симетричною основою Шиффа. Структура комплексу **K9** складається із дискретного катіона $[\{\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})\}_2(\text{CuL})\text{Mn}^{\text{II}}]^{2+}$ та двох перхлоратних аніонів. Фрагменти $\{\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})\}$ та $\{\text{CuL}\}$ оточують атом мангану,

формуючи таким чином октаедричне оточення останнього. Магнітна поведінка комплексу **K9** була описана гамільтоніаном: $H = -[J_{11}S_{\text{Mn}}S_{\text{Cu1}} + J_{12}S_{\text{Mn}}S_{\text{Cu2}} + J_{13}S_{\text{Mn}}S_{\text{Cu3}}]$ відповідно до моделі, наведеної на рис. 1.9, вказує на наявність антиферомагнітних взаємодій між металічними центрами ($J_{11} = -41,2$, $J_{12} = -39,8$ та $J_{13} = -12,6 \text{ см}^{-1}$).

Можливість симетричних основ Шиффа утворювати гетерометалічні координаційні полімери для пари металів Mn/Cu була вперше показана на прикладі комплексу $\{[\text{Cu}_2\text{Mn}_2\text{L}_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0,5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\}_n$ (**K10**), де лігандом виступає ОШ, яка містить декілька місткових функціональних груп.

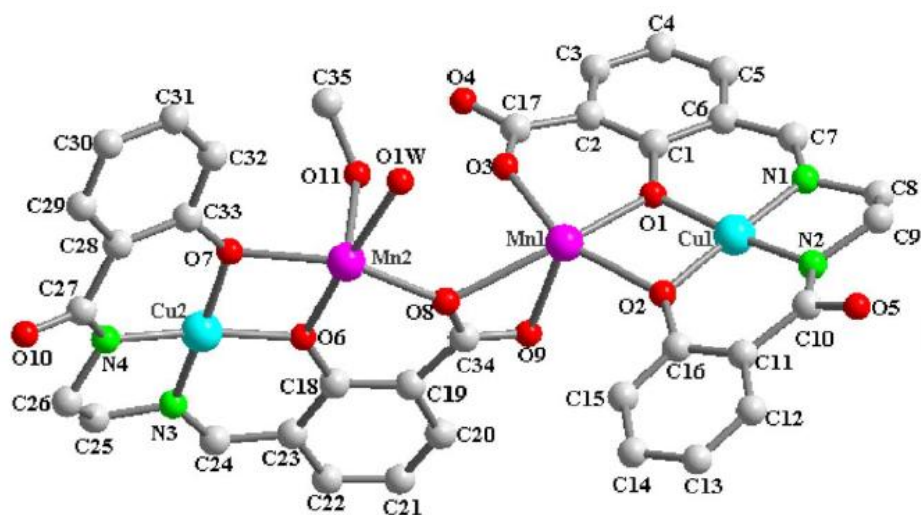


Рис. 1.10. Кристалічна будова незалежного фрагмента в комплексі **K10**. Взято з роботи [11].

При цьому тетраедерні фрагменти поєднані через амідні атоми оксигену (O5, O10) та атоми мангану і формують одновимірний полімерний ланцюг (рис. 1.11).

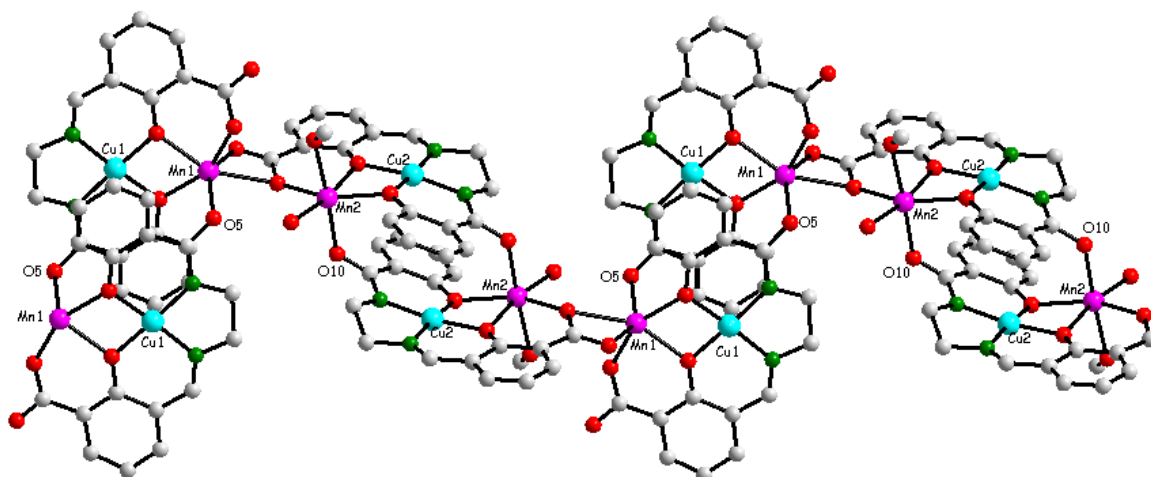


Рис. 1.11. Одновимірний полімерний ланцюг комплексу **K10**.

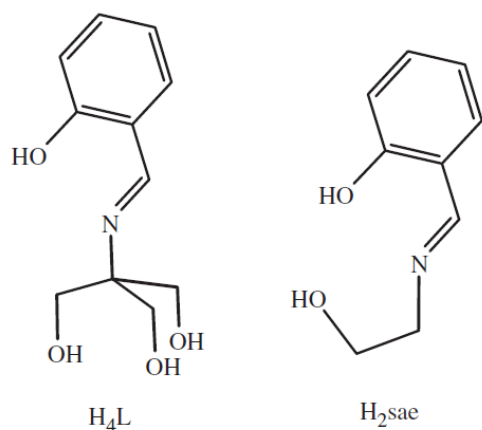


Рис. 1.12. Несиметричні основи Шиффа. Взято з роботи [12].

Поширені МСТ для інших металів “куб” та “деформований дикубан” у випадку пари Mn/Cu вперше були описані лише в роботі [12], де як ліганди використовувалися несиметричні основи Шиффа (рис. 1.12), похідні саліцилового альдегіду та аміноспиртів. Більша гнучкість даних лігандів, порівняно із

симетричними, створює більше можливостей і способів координації до металу, що призводить до більш незвичних і рідкісних МСТ. В даній роботі авторами було описано синтез двох нових гетерометалічних комплексів складу $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{H}_2\text{L})_4](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (**K11**) та $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}_3(\text{sae})_4(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**K12**), кристалічна будова яких наведена на рис. 1.13.

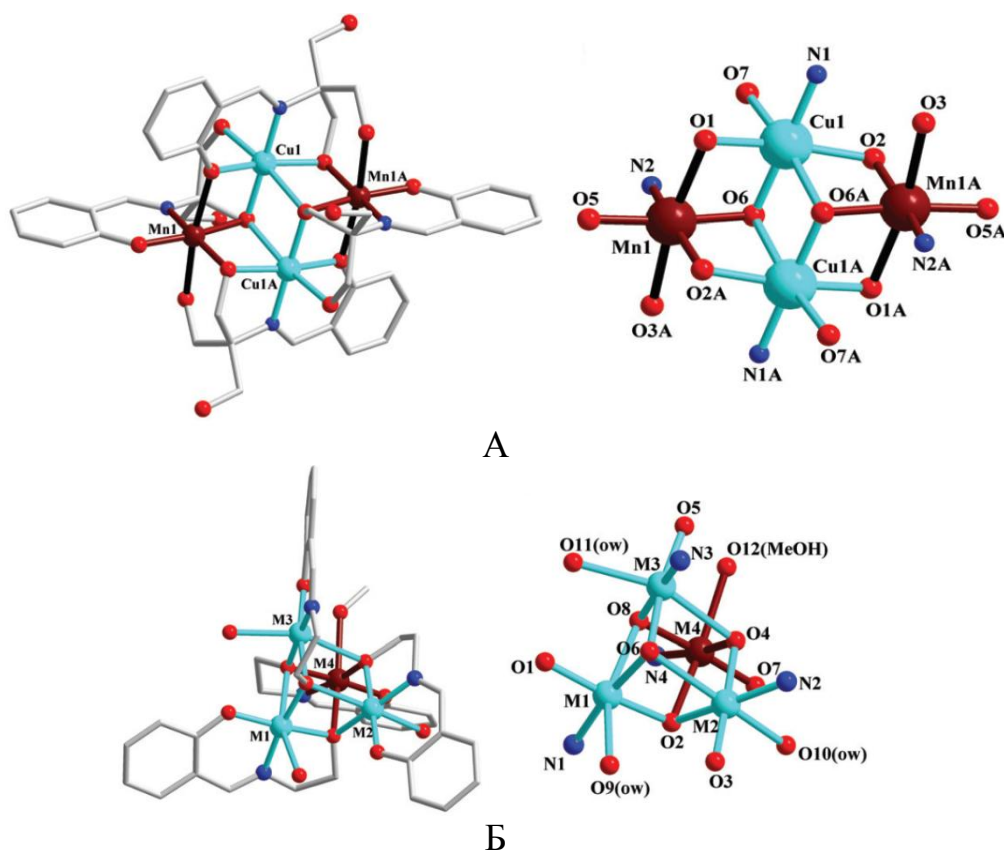
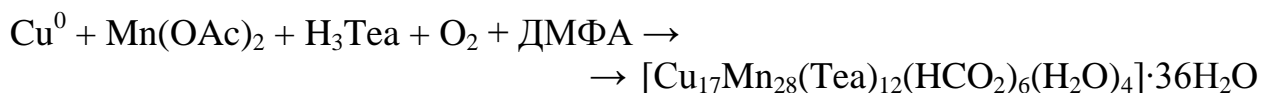


Рис. 1.13. Кристалічна будова комплексів **K11** (А, зліва) та **K12** (Б, зліва). Будова тетраядерного фрагмента для **K11** (А, справа) та **K12** (Б, справа). Взято з роботи [12].

Дослідження магнітних властивостей показало присутність антиферомагнітних взаємодій між металічними центрами.

Високоядерні комплекси (більше ніж 10 атомів металу) для пари манган/купрум не дуже поширені: на сьогодні описано лише шість сполук, лігандами в яких виступають аміноспирти або основи Шиффа. Найбільш оригінальним представником серед високоядерних сполук є 45-ти ядерний Mn/Cu комплекс молекулярної будови [13]. Його утворення можна описати такою схемою реакції:



Комплекс містить змішано-валентний фрагмент $\{\text{Cu}^{\text{I}}_{17}\text{Cu}^{\text{II}}_{13}\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_{12}\text{Mn}^{\text{IV}}_{12}\}$ і є першим прикладом гетерометалічної сполуки, в якій присутні 5 металічних центрів з різними ступенями окиснення. Результати магнетохімічних досліджень показали наявність феромагнітних взаємодій між атомами мангану та антиферомагнітних – між атомами міді та мангану.

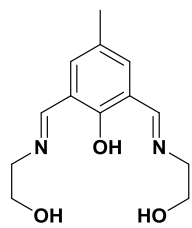


Рис. 1.14. Основа Шиффа (H_3bemp).

Єдиними прикладами поліядерних гетерометалічних Mn/Cu комплексів із основою Шиффа (рис. 1.14) є дві сполуки, описані в роботі [14]. Основу їх будови складають ікосаедричний $\{\text{Mn}_8^{\text{III}}\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{Cu}_8^{\text{II}}\text{O}_{16}\}$ (K13) та 16-ти ядерний

$\{\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Cu}_{10}^{\text{II}}\text{O}_{22}\}$ фрагменти (K14), (рис. 1.15). Ступені окиснення кожному металу були присвоєні на основі аналізу довжин зв'язків, координаційного оточення кожного атому металу, а також за допомогою BVS (метод суми валентностей зв'язків). Результати магнетохімічних досліджень виявили присутність антиферомагнітних взаємодій між металічними центрами.

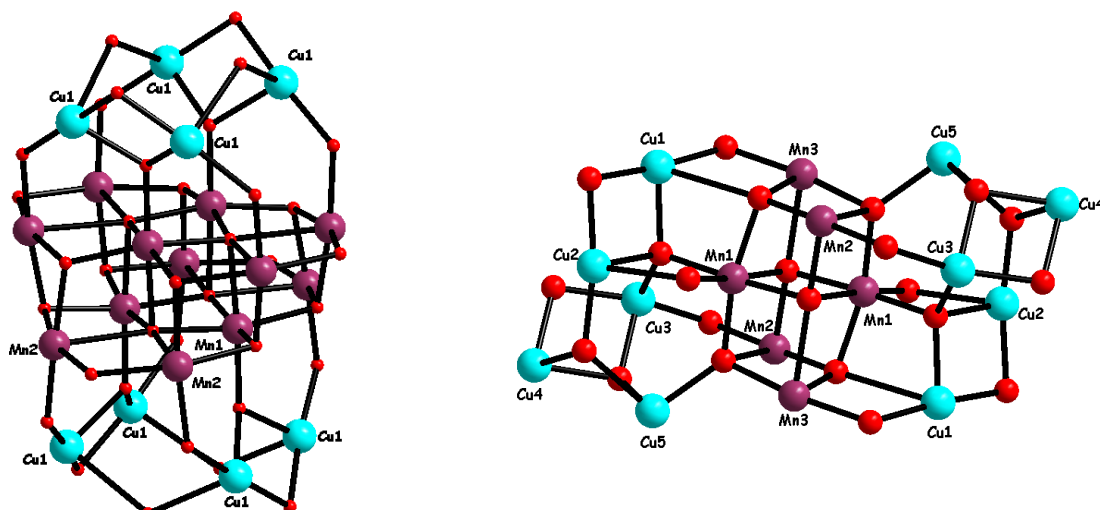
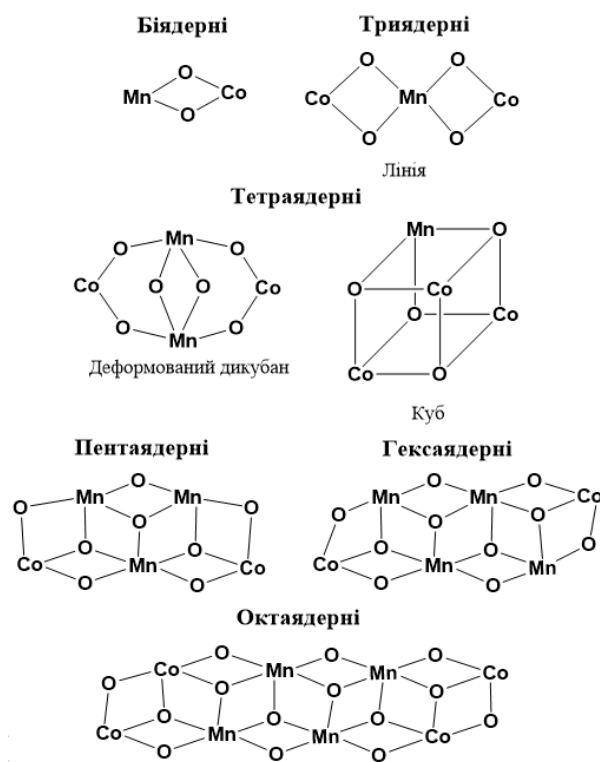


Рис. 1.15. Будова гетерометалічних фрагментів комплексів K13 (зліва) та K14 (справа).

1.2. Гетерометалічні Mn/Co комплекси

На відміну від комплексів Mn/Cu, гетерометалічні Mn/Co комплекси є не такі поширені. Так, на сьогоднішній день, відомо близько 230 комплексів, із них лише 43, де реалізується зв'язок між металічними центрами через містковий атом оксигену. Ще однією характерною рисою Mn/Co комплексів є утворення структур високої ядерності (рис. 1.16). Тому поліедри із ядерністю 4 зустрічаються значно частіше, ніж у випадку Mn/Cu комплексів.



гетерометалічних Co/Mn комплексів.

Одні із перших біядерних гетерометалічних Mn/Co комплексів були описані в роботах Н. Окава [15-16]. Лігандами виступали макроциклічні основи Шиффа, наведені на рис. 1.17. Склад та будову комплексів було встановлено за допомогою рентгеноструктурного аналізу.

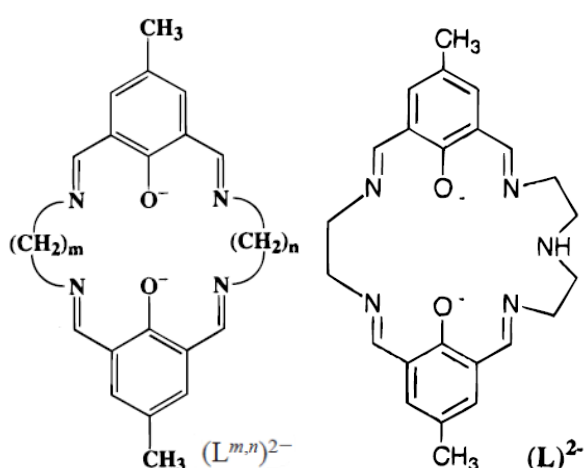


Рис. 1.17. Макроциклічні основи Шиффа. Взято з робіт [15-16].

Сполуки із лігандом $(L^{m,n})^{2-}$ є ізоструктурні і мають такі формули: $[\text{CoMn}(L^{2,3})(\text{OAc})]\text{ClO}_4 \cdot \text{ДМФА}$ (**K15**) та $[\text{CoMn}(L^{2,4})(\text{OAc})]\text{ClO}_4$ (**K16**). Комплекси із L^{2-} не є ізоструктурними, хоча їх склад та кристалічні структури є подібними ($[\text{CoMn}(L)(\text{OAc})]\text{ClO}_4$ (**K17**) та $[\text{CoMn}(L)(\text{NCS})]\text{ClO}_4$ (**K18**)).

Досліджена електрохімічна поведінка даних сполук в розчинах і встановлено, що всі вони можуть бути окиснені та зворотно відновлені. Така поведінка

робить гетерометалічні Mn/Co комплекси перспективними для розробки каталізаторів. Сполуки **K15** та **K16** показали здатність зворотно приєднувати молекулу кисню без руйнування.

Можливість практичного застосування для отримання змішаних оксидів була показана для серії триядерних комплексів складу $[\text{Co}_2\text{Mn}(\mu\text{-salenph})_2(\mu\text{-OAc})_2]$ (**K19**) та $[\text{Co}_2\text{Mn}(\mu\text{-salenph})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ (**K20**), де *salenph* – ОШ продукт конденсації фенілендіаміну та саліцилового альдегіду. Схема синтезу комплексів наведена на рис. 1.18.

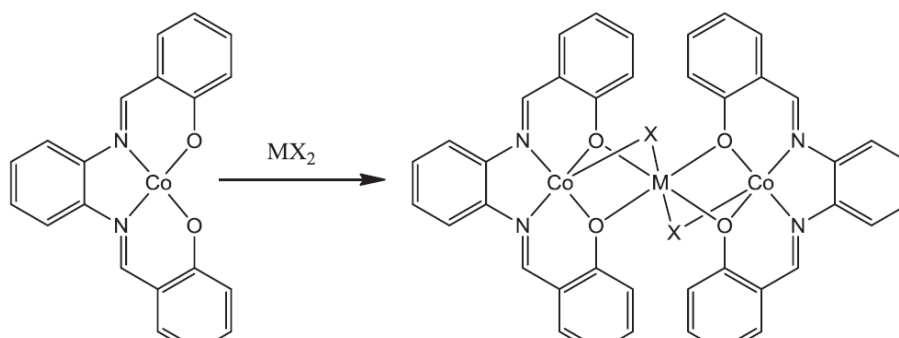


Рис. 1.18. Схема синтезу комплексів **K19** та **K20**.

Дослідження термічної поведінки показало що внаслідок розкладу комплексів утворюються змішані оксиди типу шпінелі (Co_2MnO_4) для обох сполук. Дослідження магнітної поведінки одержаних змішаних оксидів показало наявність в них гістерезису намагнічення (рис. 1.19).

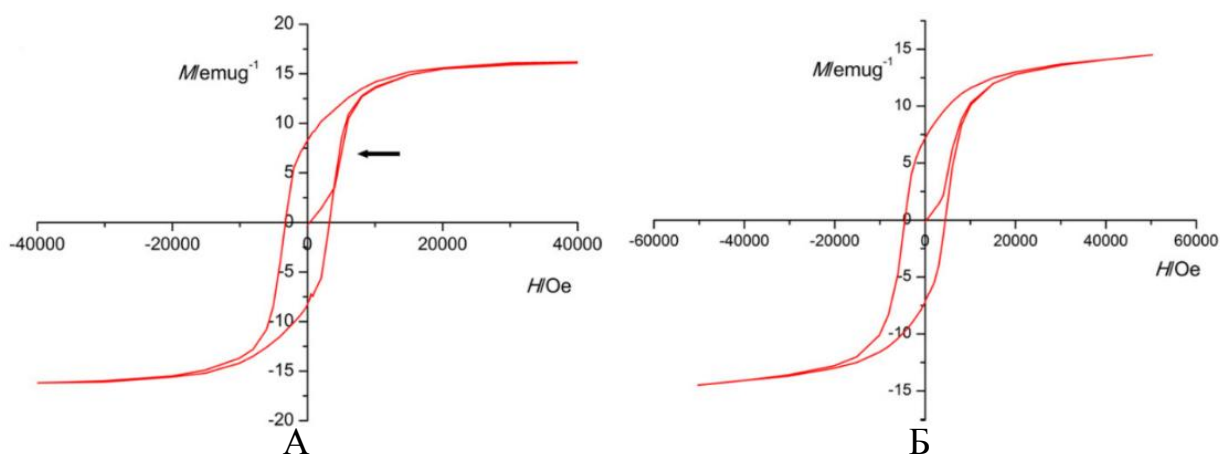


Рис. 1.19. Залежність намагніченості від напруженості магнітного поля для змішаних оксидів Co_2MnO_4 , одержаних шляхом термічного розкладу **K19** (А) та **K20** (Б). Взято з роботи [17].

Зовсім недавно американськими вченими під керівництвом Т. D. Tilley було досліджено і експериментально доведено механізм окисного

розщеплення молекули води під дією каталізаторів на основі кобальту [18]. Монометалічний тетраядерний комплекс кубанового типу $[\text{Co}_4\text{O}_4(\text{OAc})_4\text{Py}_4]$, який був вперше синтезований в 1998 році [19], виявився найбільш придатною моделлю для вивчення механізму дії кобальтових каталізаторів окиснення води на основі $\text{CoO}(\text{OH})$ (рис. 1.20).

Покращення характеристик подібних каталізаторів дуже часто здійснюється за рахунок введення інших металів або їх оксидів в структуру каталізатора. Цей ефект спостерігався для ряду каталізаторів на основі CoO_x (легований Mn) або NiO_x (лего-

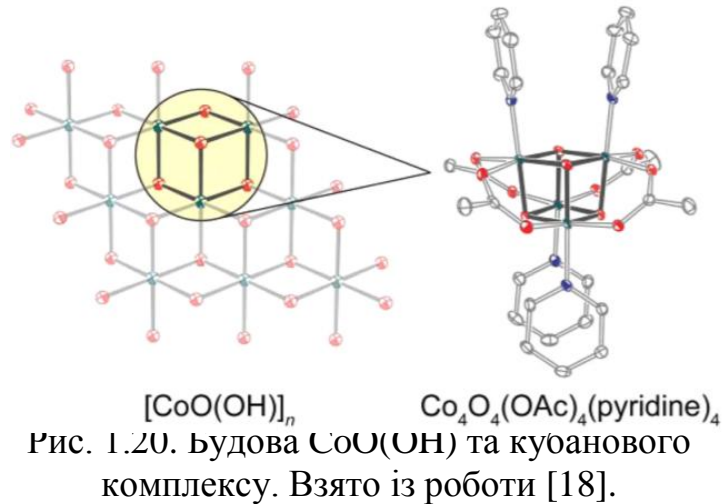


Рис. 1.20. Будова $\text{CoO}(\text{OH})$ та кубанового комплексу. Взято із роботи [18].

ваний Fe) [20-21]. Природній каталізатор, який розщеплює молекулу води у фотосистемі II, можна також розглядати як змішано-валентний комплекс мангану, легований кальцієм [22]. З метою вивчення впливу домішок на ефективність кобальтових каталізаторів було одержано серію кубанових сполук із фрагментом $\{\text{Co}_3\text{MnO}_4\}$ (рис. 1.21) [18].

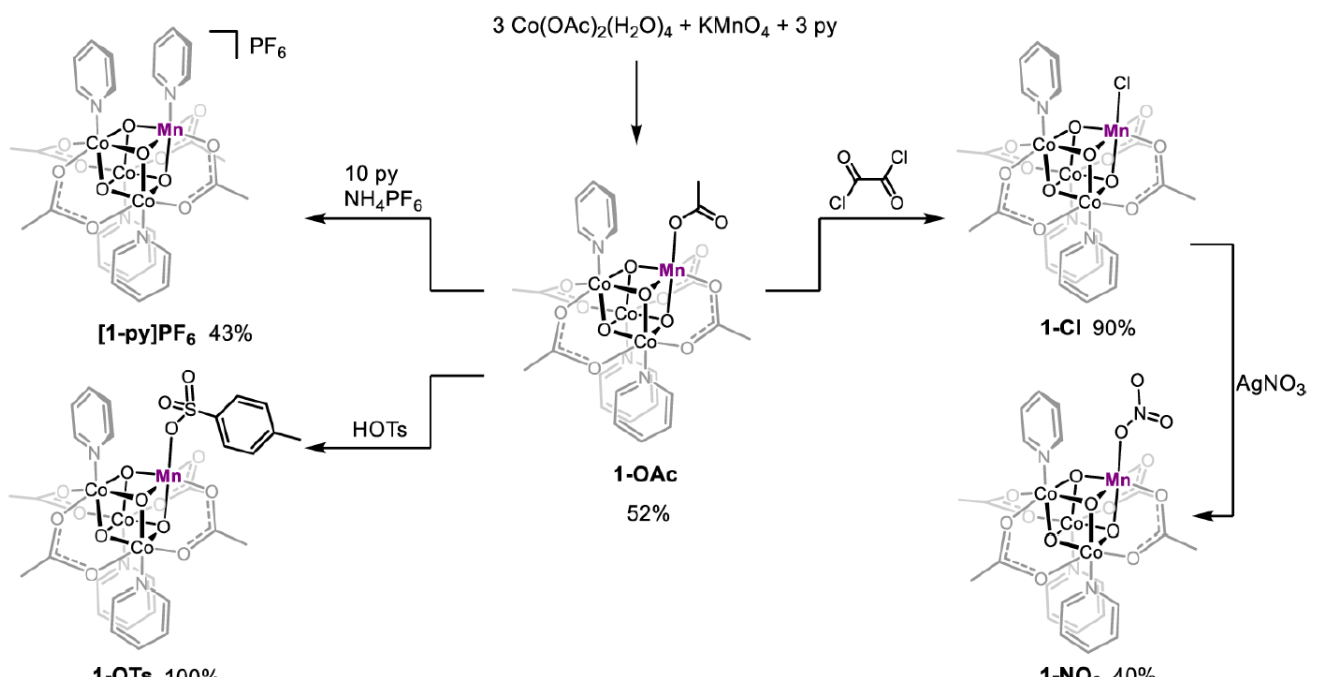


Рис. 1.21. Схеми синтезу кубанових комплексів із фрагментом $\{Co_3MnO_4\}$.
Взято з роботи [18].

Взаємодія кобальт ацетату із перманганатом калію в присутності піридину приводить до утворення тетраядерного комплексу кластерного типу $[MnCo_3O_4(OAc)_5Py_3]$ (**1-OAc**), який добре розчинний у воді і є стабільним в розчині. Монодентатно координований ацетат-іон здатний до заміщення на інші аніони. Наприклад, при взаємодії **1-OAc** із оксалілхлоридом вдалося одержати хлоридне похідне – $[Co_3MnO_4(OAc)_4ClPy_3]$ (**1-Cl**). Важливим є те, що хлоридний комплекс в подальшому може бути легко використаний для заміни хлориду на інший аніон. Наприклад, реакцією із аргентум нітратом було одержано **1-NO₃**. Сильна 4-толуенсульфонатна кислота (HOTs) здатна замішувати хлорид-йон з утворенням комплексу $[Co_3MnO_4(OAc)_4(OTs)Py_3]$ (**1-OTs**) із 100 %-вим виходом. Кристалічні структури всіх синтезованих сполук наведено нижче (рис. 1.22).

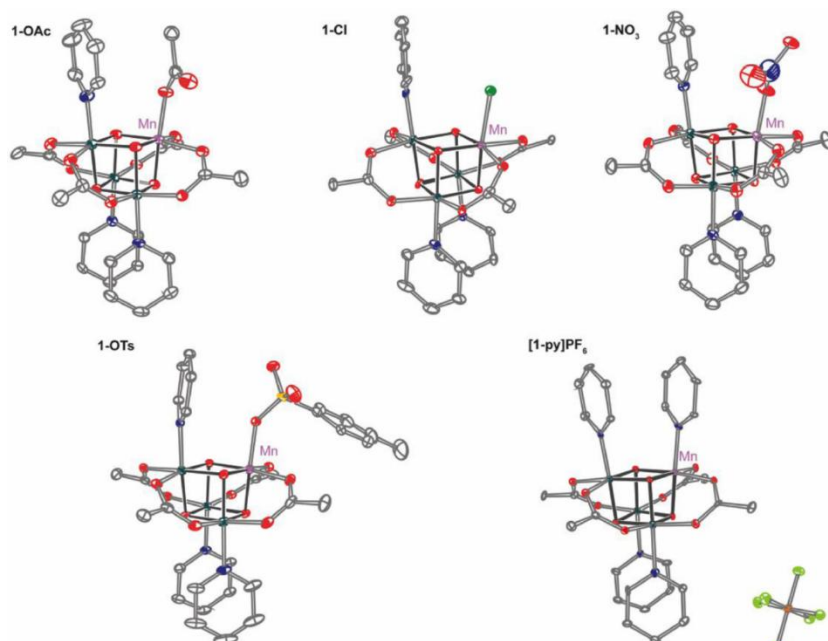


Рис. 1.22. Кристалічні структури кубанових комплексів із фрагментом $\{Co_3MnO_4\}$. Взято з роботи [18].

Вольтамперометричні дослідження показали, що всі сполуки є електрохімічно активними і можуть бути зворотньо окиснені та відновлені.

Серія гетерометалічних комплексів вищої ядерності (більше 5-ти) розглянута в роботі Murray [23]. Як ліганди було обрано аміноспирти і

показано, що при використанні солей металів різної природи можна отримати комплекси різної ядерності (рис. 1.23).

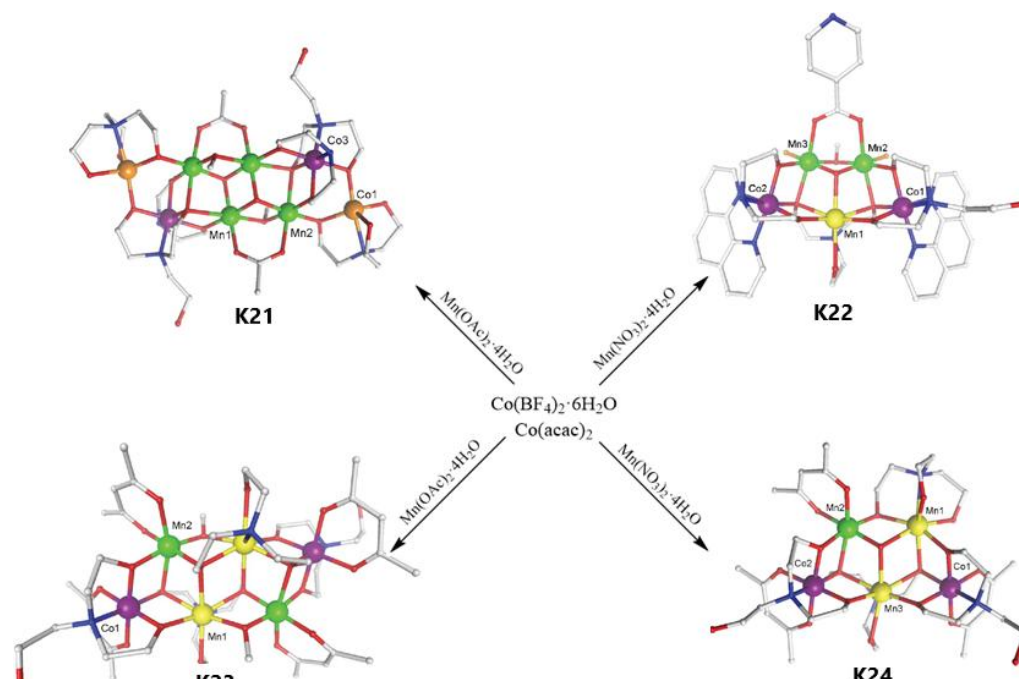


Рис. 1.23. Схеми синтезу гетерометалічних комплексів Mn/Co різної ядерності. Взято з роботи [23].

У випадку нітрату мангану вдалося отримати два пентаядерні комплекси (**K22** та **K24**), які є змішано-валентними і містять йони мангану в різних ступенях окиснення. Сполука **K22** містить фрагмент $\{\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{III}}_2\text{O}_8\}$, тоді як **K24** – $\{\text{Mn}_2^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{III}}_2\text{O}_8\}$. Результати магнетохімічних досліджень показали наявність антиферромагнітних взаємодій між атомами мангану в комплексі **K22** та **K24**, але у випадку останнього реалізується також ферромагнітна взаємодія між Mn^{II} та Mn^{III} .

Ацетат мангану при взаємодії із тетрафтороборатом кобальту утворює октаядерний комплекс **K21**, основу якого складає фрагмент $\{\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Co}^{\text{II}}_2\text{Co}^{\text{III}}_2\text{O}_{12}\}$. На відміну від попередніх випадків, в даному комплексі не атоми мангану, а атоми кобальту знаходяться в різних ступенях окиснення.

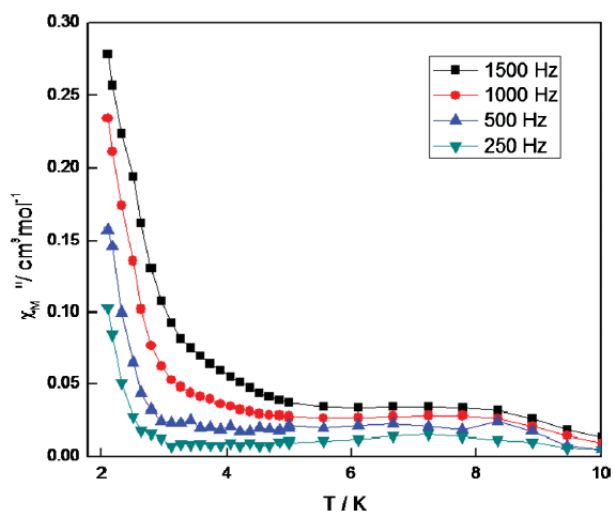


Рис. 1.24. Температурні залежності молярної магнітної сприйнятливості для **K22** при накладанні зовнішнього поля різної частоти. Взято із роботи [23].

Гексаядерний комплекс з фрагментом $\{\text{Mn}_2^{\text{II}}\text{Mn}_2^{\text{III}}\text{Co}_2^{\text{III}}\text{O}_{10}\}$ **K22** був виділений при взаємодії ацетилацетонату кобальту та ацетату мангану і виявляє властивості мономолекулярного магнетика, про що свідчить залежність магнітної сприйнятливості при різних частотах зовнішнього магнітного поля (рис.1.24).

1.3. Комплекси із лігандами на основі 1,2,4,5-тетразину

Тетразини, зокрема 1,2,4,5-тетразини, знайшли широке практичне застосування починаючи від координаційної хімії та закінчуючи розробкою енергетичних матеріалів. Загалом в області хімії тетразинів можна виділити три головні напрямки досліджень, які в даний час привертають увагу науковців: 1) Синтез молекул, придатних для реакції Дільса-Альдера, для пошуку нових піридазинів [24-25]. Це було успішно реалізовано при синтезі багатьох природних сполук. Останнім часом нові нанокompatитні матеріали були одержані за реакцією тетразинів із C_{60} фулереном [26] або карбоновими нанотрубками [27]. 2) Пошук та розробка нових вибухових матеріалів [28-30]. 3) Синтез дипіридилтетразинів та їх похідних як лігандів в координаційній хімії [31].

Відповідно до Кембриджської бази структурних даних тетразиновий фрагмент зустрічається у 450-ти сполуках, із них майже 260 є комплексами. Це дозволяє зробити висновок, що координаційна хімія тетразинів не достатньо вивчена. Аналіз комплексних сполук 3d-металів на основі

тетразину дозволяє запропонувати таку класифікацію найбільш поширених і вивчених лігандів (рис. 1.25).

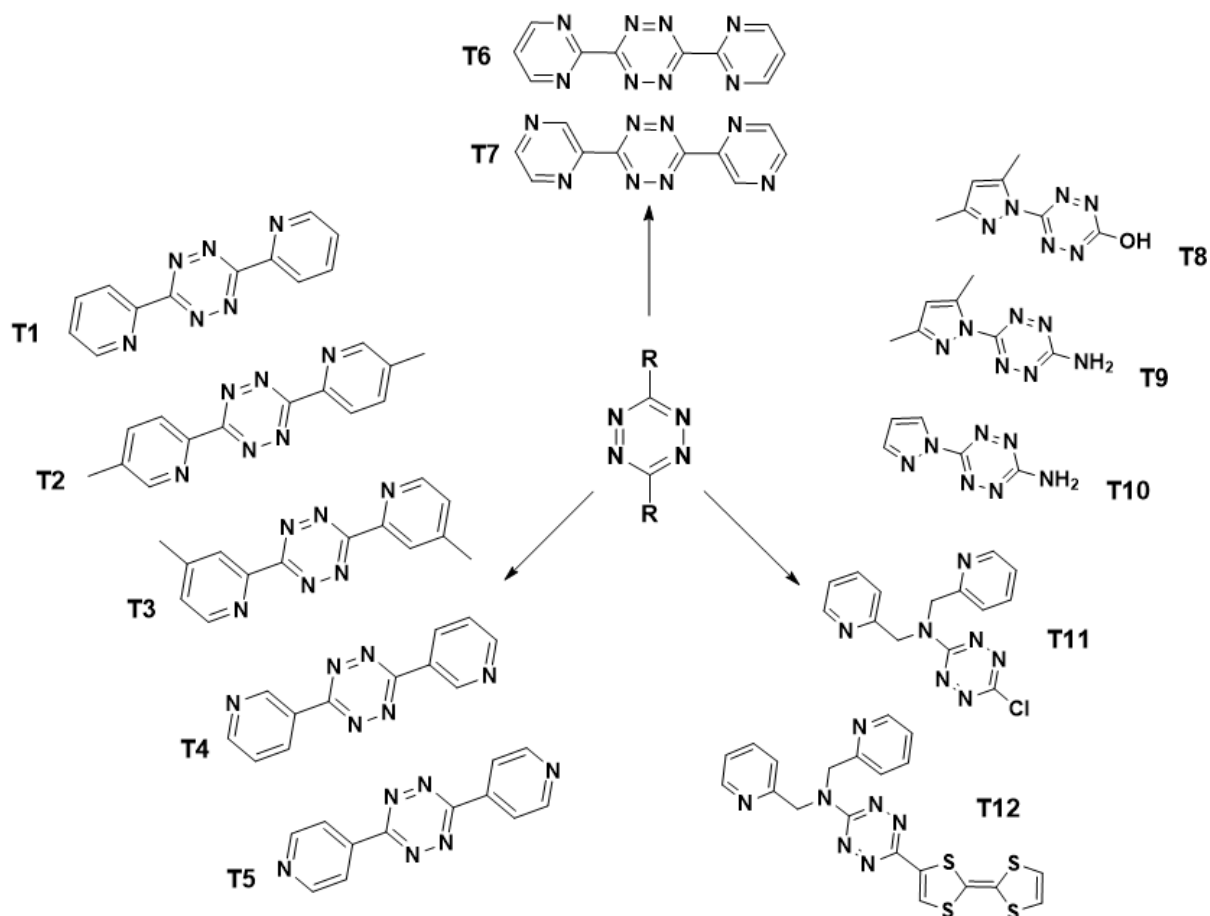


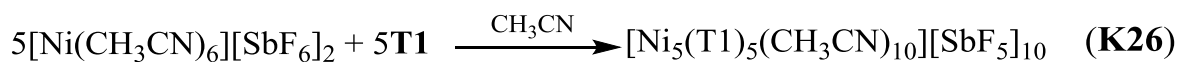
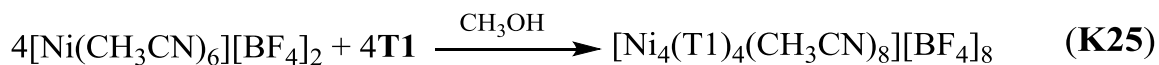
Рис. 1.25. Ліганди на основі тетразину.

До лігандів першої групи можна віднести симетричні дипіридилтетразини (**T1–T5**), до другої – симетричні дипіримідилтетразини (**T6,T7**), тоді як до третьої групи відносять несиметричні ліганди, які містять два різні замісники в 3-му та 6-му положеннях тетразинового кільця (**T8–T12**).

Координаційна хімія лігандів першої групи найбільш вивчена. Так, для більшої половини всіх описаних комплексів на основі тетразину лігандами виступають сполуки із першої групи, тоді як приклади комплексів із лігандами другої та третьої груп малочисельні.

Ліганд **T1** в більшості випадків використовується для дизайну та синтезу комплексів різної топології та архітектури. Більшість робіт в цьому напрямку було виконано під керівництвом К. Dunbar. Її перші публікації присвячені

самозбірці комплексів нікелю і з'ясуванні залежності архітектури комплексу від природи аніона. Так, сполуки нікелю було добуто за такими схемами реакцій:



Рентгеноструктурні дослідження комплексу **K25** показало, що сполука має квадратну архітектуру і є першим прикладом такої самозбірки, реалізованої для ліганду **T1** (рис. 1.26, А).

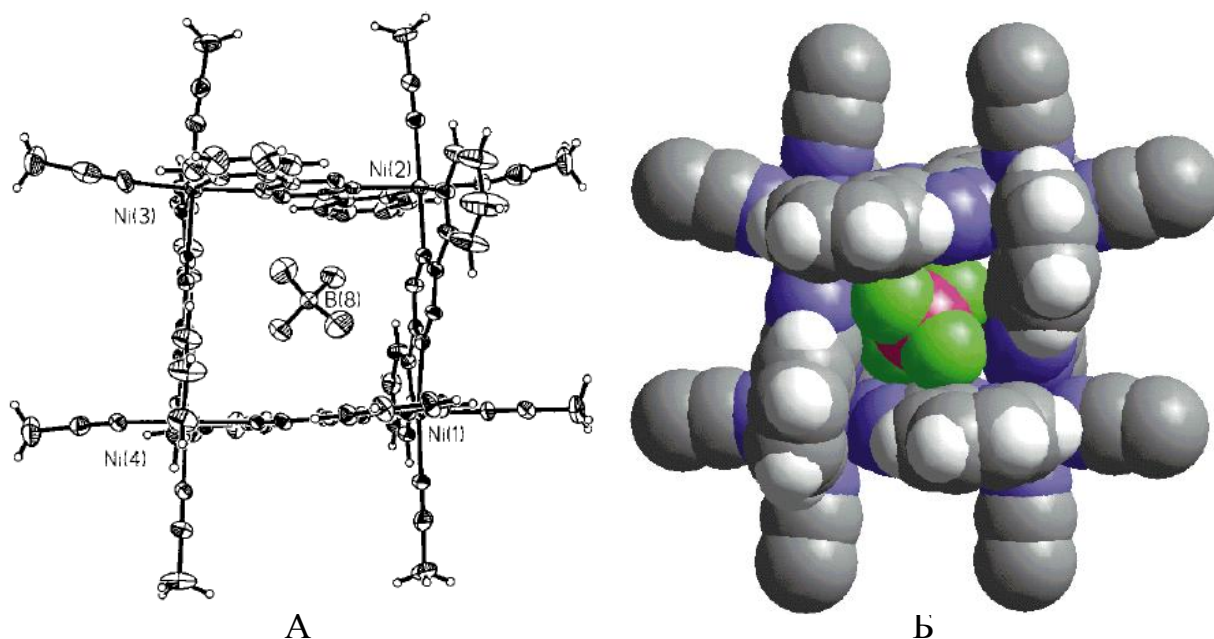


Рис. 1.26. Молекулярна структура **K25** (А) та сферична модель із інкапсульованим тетрафтороборат-аніоном (Б). Взято із роботи [32].

Кристалічна ґратка містить квадратні порожнини із приблизним діаметром в 4,6 Å, які є ідеальними для інкапсуляції аніона [BF₄]⁻. Магнетохімічні дослідження, проведені для **K25** показали зниження ефективного магнітного моменту при пониженні температури, що є свідченням наявності слабких антиферомагнітних взаємодій через віддаленість металічних центрів одного від одного.

На рис. 1.27, А показано можливість інкапсуляції аніона [SbF₆]⁻ в порожнину комплексу **K26**. Так, катіон [Ni₅(T1)₅(CH₃CN)₁₀]¹⁰⁺ (**K26**) має пентагональну архітектуру з об'ємом порожнини 63 Å³, що дозволяє

інкапсулювання в її середину аніона $[\text{SbF}_6]^-$ (рис. 1.27, Б). Магнетохімічні дослідження **K26** показали наявність слабких антиферомагнітних взаємодій, які реалізується між металічними центрами через площину ліганду.

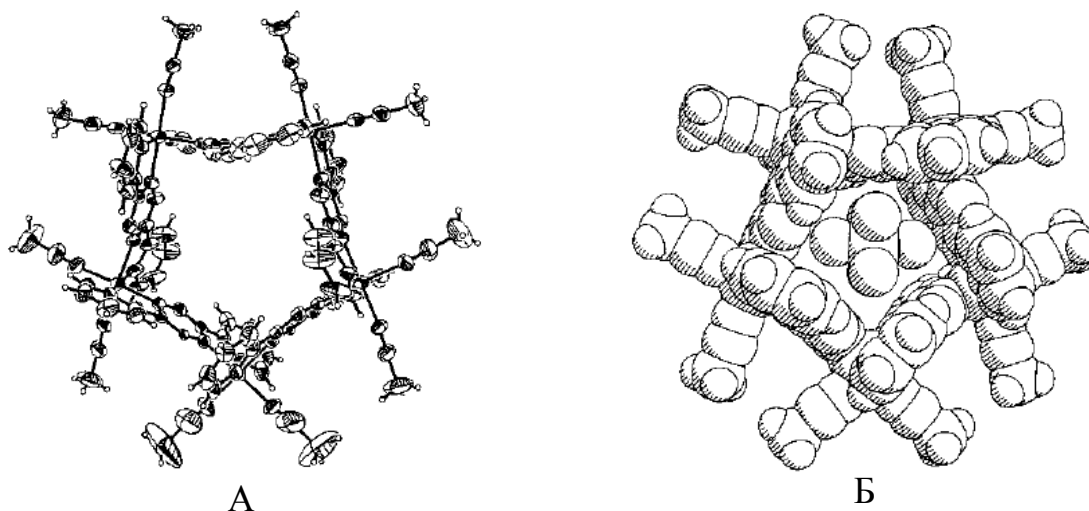


Рис. 1.27. Молекулярна структура комплексного катіона **K26** (А) та сферична модель із інкапсульованим $[\text{SbF}_6]^-$ аніоном (Б). Взято із роботи [33].

Більш детальніший аналіз впливу природи та розміру аніона на особливості самозбірки та кристалічну структуру комплексів був розкритий в подальших дослідженнях наукової групи К. Dunbar. Зокрема в роботі [34] описано синтез серії тетра- і пентаядерних сполук з металами 3d-ряду. Показано, що використання менших за розміром аніонів BF_4^- , ClO_4^- приводить до утворення квадратних архітектур, тоді як молекулярні пентагони характерні для більшого за розміром аніона SbF_6^- . Комплекси зі структурою пентагону можуть змінювати свою геометрію на квадратну при надлишку аніонів BF_4^- , ClO_4^- , I^- , тоді як зворотнє перетворення відбувається важче, при більш жорстких умовах в присутності великого надлишку SbF_6^- (рис. 1.28).

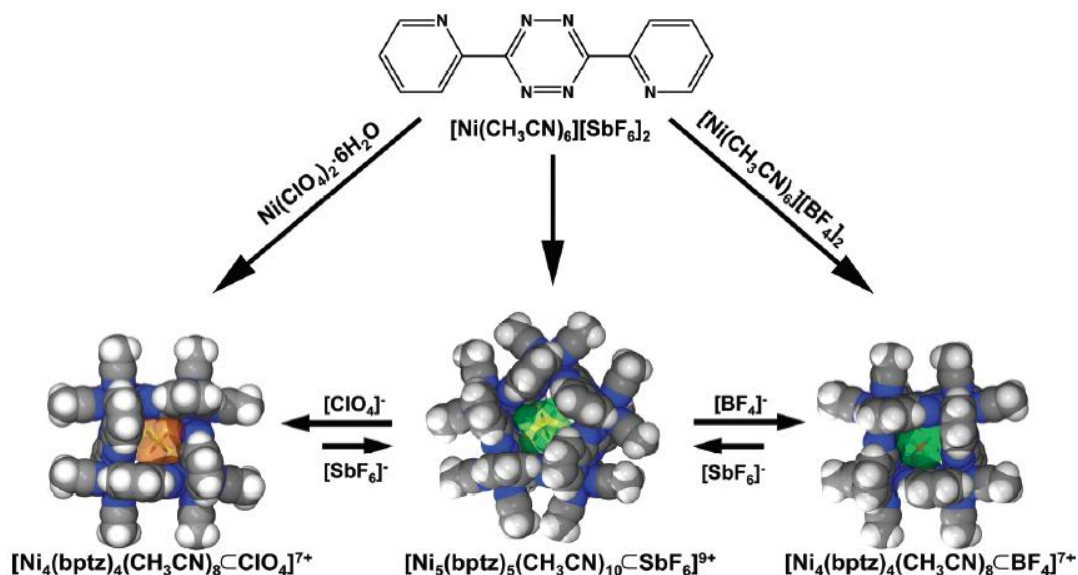


Рис. 1.28. Структурні перетворення комплексів нікелю в присутності аніонів різного розміру. Взято з роботи [34].

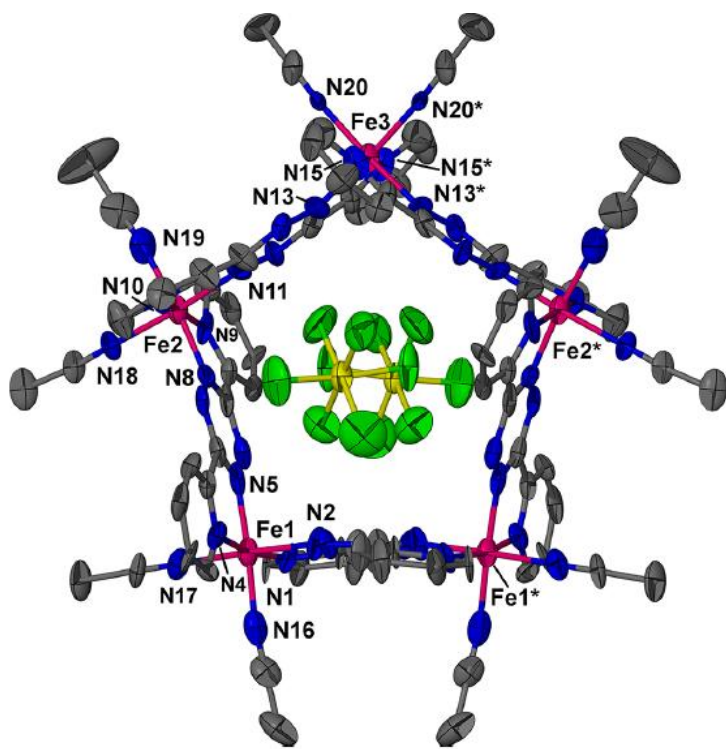


Рис. 1.29. Молекулярна структура $[\text{Fe}_5(\text{T1})_5(\text{CH}_3\text{CN})_{10}]^{10+}$. Взято з роботи [35].

Вищеописані результати впливу розміру аніона на геометрію комплексу мають якісний характер, тоді як для аналогічних тетра- і пентаядерних архітектур на основі заліза було показано аналогічний вплив на кількісному рівні [35]. Так, за допомогою ЯМР спектроскопії, мас-спектрометрії і циклічної вольтамперометрії однозначно доведено, що мен-

менші за розміром аніони (BF_4^- , ClO_4^-) стабілізують квадратні архітектури, тоді як присутність більших за розміром аніонів (PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^-) приводить до утворення пентагональних структур, наприклад, $[\text{Fe}_5(\text{T1})_5(\text{CH}_3\text{CN})_{10}]^{10+}$ (рис. 1.29).

Тетразинове кільце є електронно-збідненою системою і через це здатне утворювати стабільні радикали. Пошук умов синтезу комплексів із відновленим тетразиновим фрагментом є актуальною задачею, так як обмінні взаємодії між металами є набагато сильнішими, якщо вони відбуваються через радикали, ніж у випадку нейтральної частинки [36-38]. Комплекси, які містять у собі відновлений тетразиновий радикал, малочисельні. Одними з перших були синтезовані сполуки кобальту(II) – $[\text{Co}_3(\text{T1})_3(\text{dmb})_3] \cdot 2\text{Ph}-\text{CH}_3$ (**K27**) та $[\text{Co}_4(\text{T1})_4(\text{dmb})_4] \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ (**K28**), де dmb – 1,3-дифеніл-1,3-пропандіонат. Рентгеноструктурний аналіз показав, що комплекси **K27** та **K28** мають трикутну і квадратну архітектури (рис. 1.30 А та Б, відповідно).

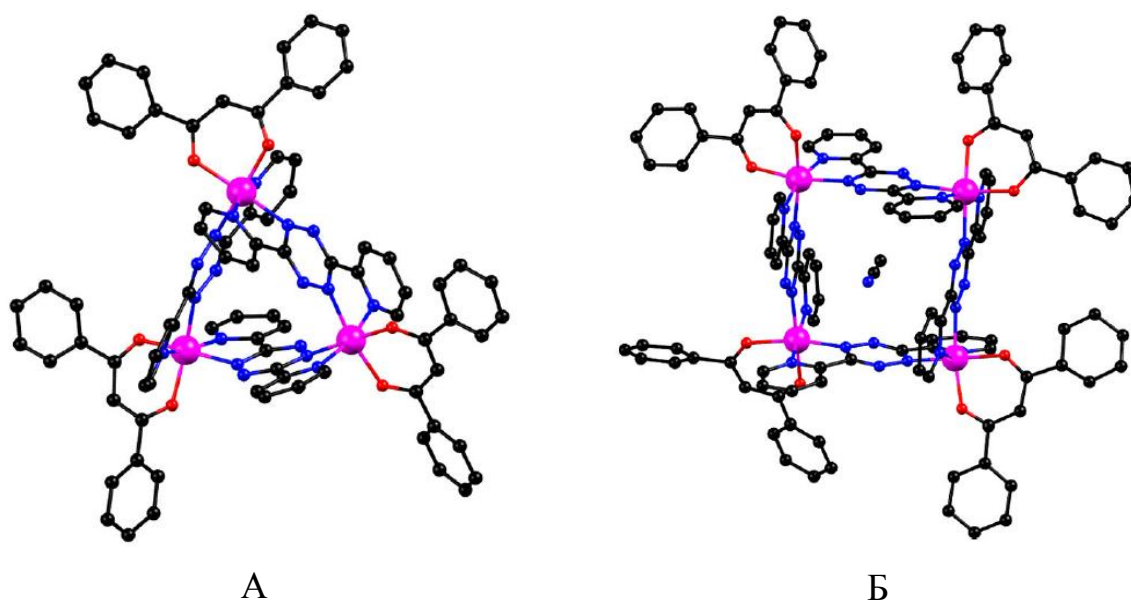


Рис. 1.30. Молекулярна структура комплексів **K27** (А) **K28** (Б). Взято із роботи [39].

Результати магнетохімічних досліджень показали значну антиферромагнітну взаємодію йонів кобальту та радикалів ліганду **T1** і слабку ферромагнітну взаємодію між йонами Co^{II} ($J_{\text{Co}\cdots\text{rad}} = -67,9 \text{ см}^{-1}$, $J_{\text{Co}\cdots\text{Co}} = +6,0 \text{ см}^{-1}$ для комплексу **K27** та $J_{\text{Co}\cdots\text{rad}} = -66,8 \text{ см}^{-1}$, $J_{\text{Co}\cdots\text{Co}} = +9,2 \text{ см}^{-1}$ для комплексу **K28**).

Відновлення тетразинового кільця із отриманням радикалу також було успішним і для ліганду **T6**, для якого були одержані комплекси кобальту [40] та нікелю [41] складу $[\{\text{Co}(\text{TPMA})\}_2(\text{T6})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**K29**) та

$[\{\text{Ni}(\text{TPMA})\}_2(\text{T6})](\text{BF}_4)_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ (**K30**), де TPMA – трис-(2-піридилметил)-амін. Кристалічна структура комплексного катіона для обох сполук є подібною і складається із двох фрагментів $\{\text{M}(\text{TPMA})_2\}$, поєднаних через ліганд-радикал **T6** (рис. 1.31, А).

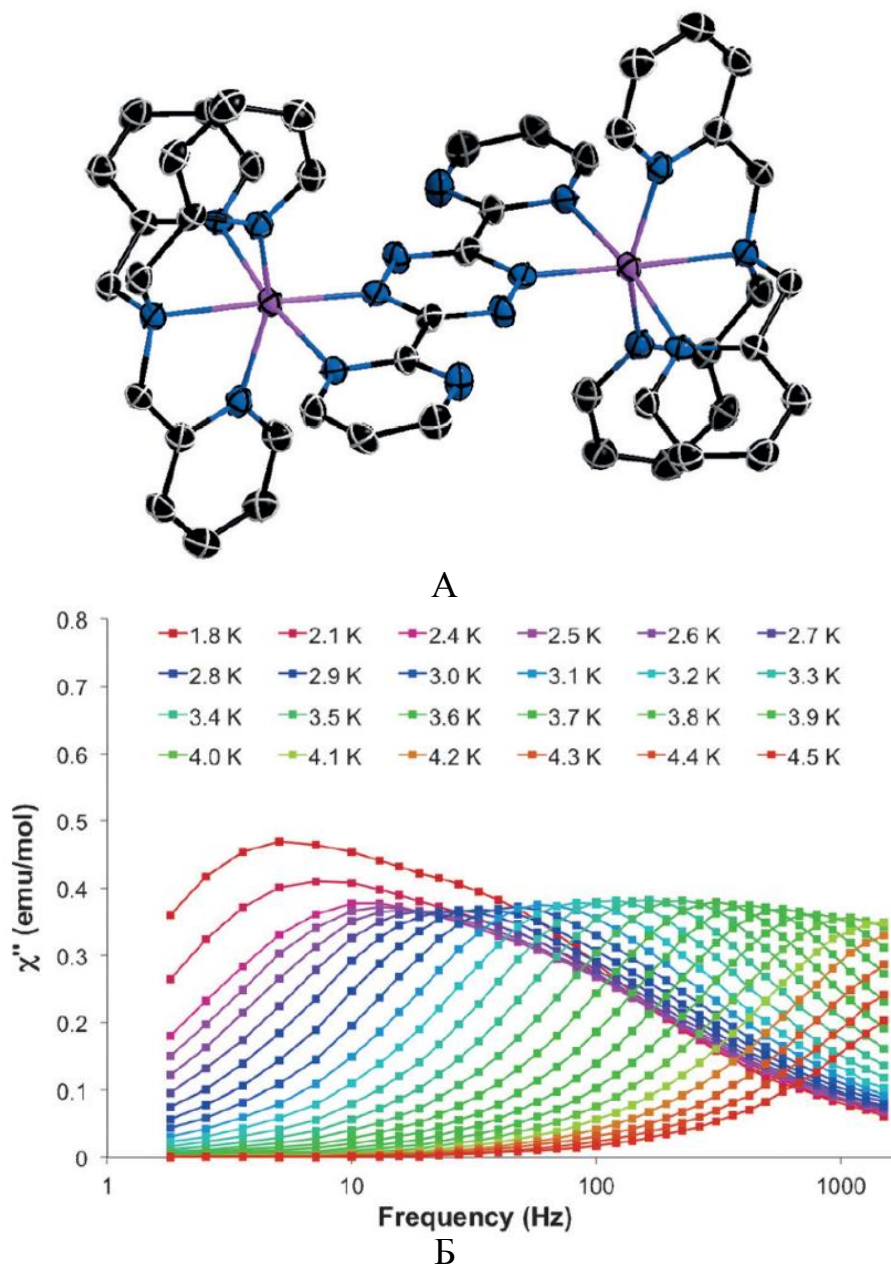


Рис. 1.31. Кристалічна будова комплексного катіона в **K29** (А) та температурні залежності молярної магнітної сприйнятливості при накладанні зовнішнього поля різної частоти (Б). Взято із роботи [40].

Комплекс кобальту **K29** виявляє значну антиферромагнітну взаємодію йонів $\text{Co}(\text{II})$ із радикалом, а характер залежності молярної магнітної сприйнятливості від частоти зовнішнього магнітного поля свідчить, що дана

сполука є мономолекулярним магнетиком (рис. 1.31, Б). Для подібного комплексу нікелю було знайдена значна феромагнітна взаємодія ($J = 96 \text{ см}^{-1}$) металічних центрів із радикалом

Координаційна хімія ліганду **T5** також дуже добре вивчена і завдяки атомам нітрогену в четвертому положенні піридинового кільця майже всі представники комплексів із цим лігандом є координаційні полімери різної вимірності. Для прикладу можна навести комплекси Mn(II) різної вимірності та топології. Так, із **T5** були одержані сполуки складу $[\text{Mn}(\text{T5})(\text{N}_3)_2]_n$ (**K31**), $[\text{Mn}(\text{T5})_2(\text{NCS})_2]_n$ (**K32**), $[\text{Mn}(\text{T5})(\text{PhCH}_2\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**K33**), $[\text{Mn}_3(\text{T5})_2(\text{PhCOO})_6]_n$ (**K34**) схеми синтезу яких наведений на рис. 1.32.

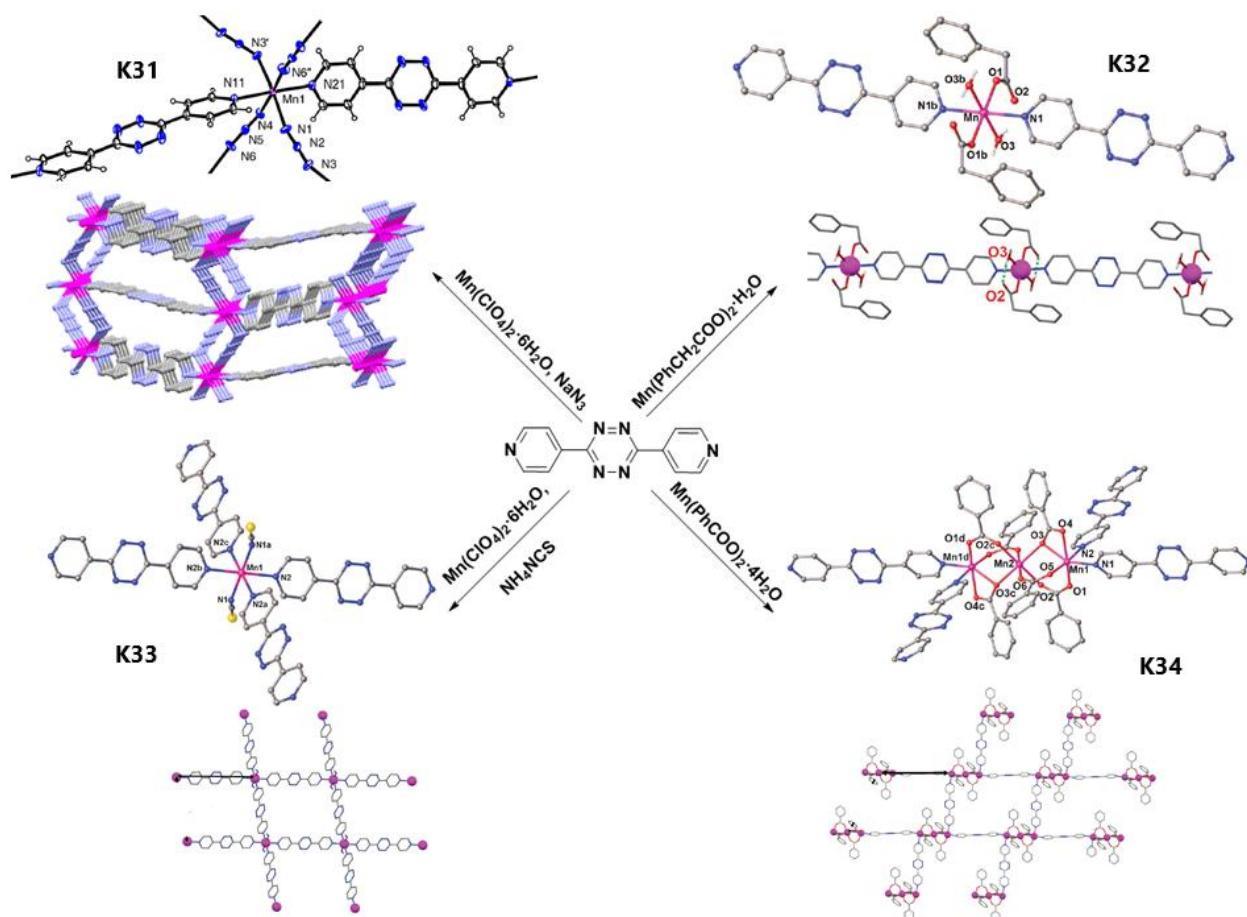


Рис. 1.32. Схеми синтезу, кристалічна структура та вигляд полімерних сіток комплексів **K31-K34**. Взято із робіт [42-43].

Сполуки **K33** та **K34** є прикладами двовимірних координаційних полімерів. У кристалічній структурі **K33** чотири місткові тетразинові ліганди зв'язують один атом мангану із чотирма сусідніми, формуючи, таким чином,

2D сітку топології (4,4). В триядерному комплексі **K34** два термінальні атоми мангану координують два ліганди і утворюють двовимірну сітку. Використання більшого за розміром аніона, наприклад фенілацетату, у випадку комплексу **K32** приводить до утворення одновимірного ланцюга, тоді як менший за розміром азид-аніон у комплексі **K31** сприяє формуванню 3D полімерної структури.

Введення в тетразинове кільце замісників різної природи, як у випадку лігандів **T8–T12**, впливає на властивості як вихідного ліганду так і комплексів. Порівняно із так званими “симетричними лігандами”, описаними вище, дослідження в цьому напрямі тільки почали розвиватись. Однією із причин повільного темпу досліджень несиметричних тетразинів може бути їх більш складний і специфічний синтез. Однією із перших робіт в цьому напрямку була модифікація 3,6-дихлоротетразину хелатним фрагментом дипіколіламіну [44]. Синтезовано серію комплексів з 3d-металами (рис. 1.33) та досліджено їх властивості.

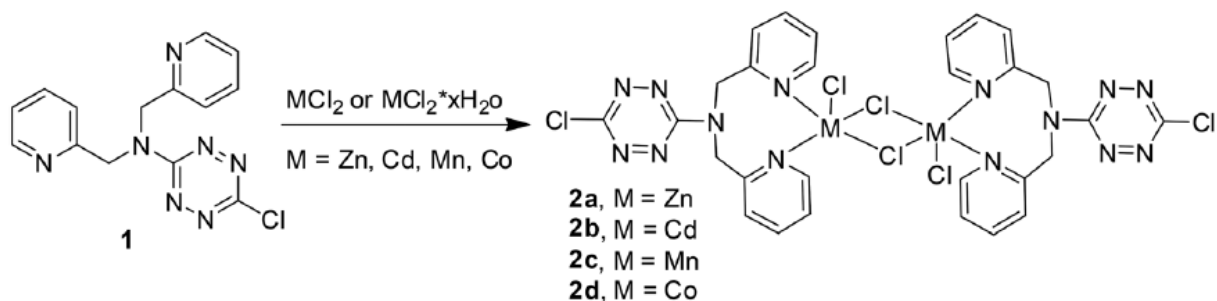


Рис. 1.33. Схема синтезу комплексів із лігандом похідним тетразину та дипіколіламіну. Взято з роботи [44].

Всі комплекси є ізоструктурними та мають біядерну будову за рахунок місткових атомів хлору. Для комплексів цинку та кадмію спостерігається зростання інтенсивності люмінесценції, порівняно із чистим лігандом. Для аналогічних сполук Mn(II) та Co(II) результати дослідження магнітних властивостей показали наявність антиферомагнітних ($J = -1,25 \text{ см}^{-1}$) та феромагнітних взаємодій ($J = +0,55 \text{ см}^{-1}$), відповідно.

Електрон-дефіцитний характер тетразинового кільця робить його перспективним для координаційної хімії через можливість утворення

відомими представниками гетеролептичних сполук є диімінові дитіолонові комплекси, які широко досліджувались Eisenberg [49] та циклопентадієнільні дитіолонові комплекси [50-53](рис. 1.36).

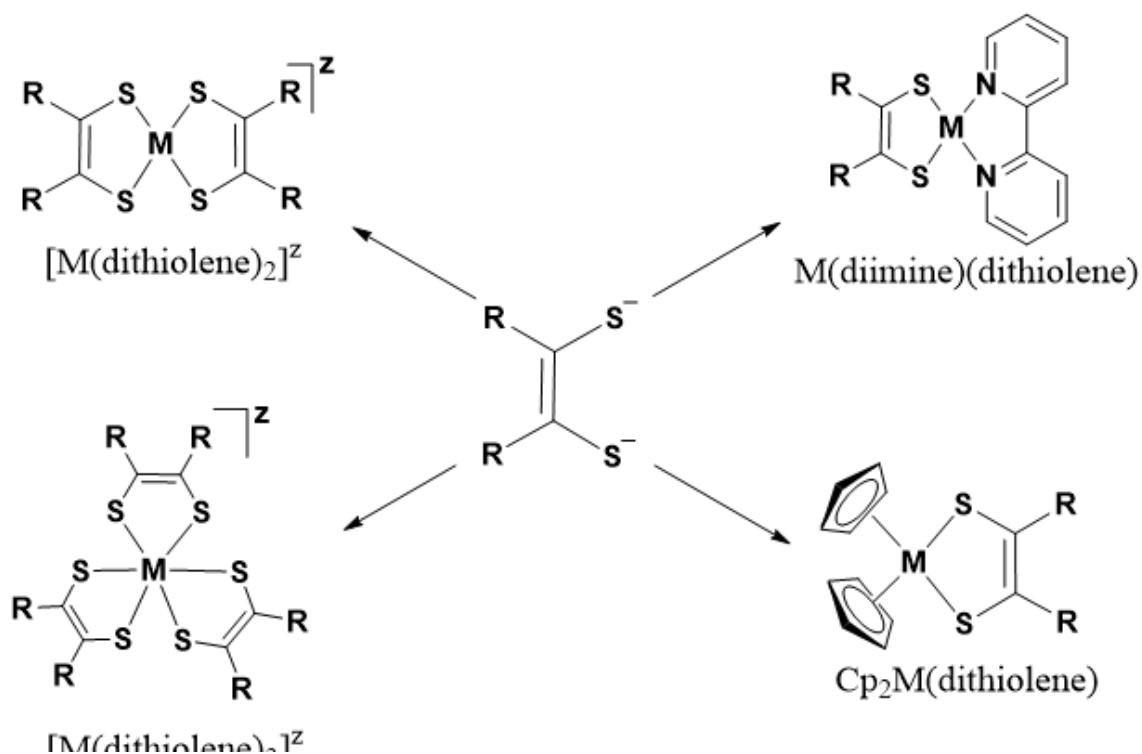


Рис. 1.36. Основні типи дитіолонових комплексів металів. Взято з роботи [54].

Незвичайна електронна та кристалічна будова даного типу комплексів робить їх придатними для розробки провідних матеріалів [47, 55-56], молекулярних магнітів [57], сенсорів [58] та хромофорів для фотокаталітичних систем [59-62]. Широкий інтерес науковців до дитіолонових комплексів обумовлений в першу чергу тим, що це системи, в яких спостерігається делокалізація електрону та які можуть бути окиснені із утворенням радикалів (рис. 1.37).

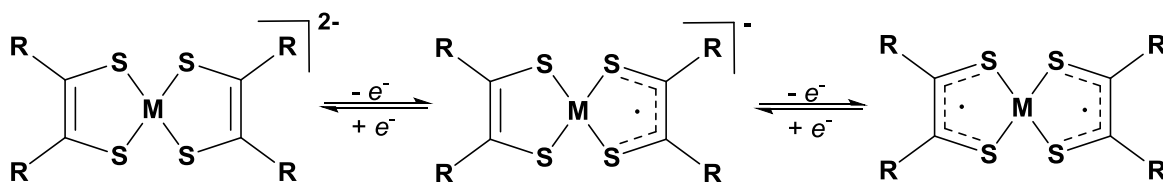


Рис. 1.37. Окиснення дитіолонових комплексів. Взято з роботи [63].

З часу їх відкриття в другій половині минулого століття досліджена велика кількість дитіолонових комплексів. Найпоширенішими і найбільш

вивченими є моноядерні біс- та тритіолонові комплекси (рис. 1.36), тому увага буде зосереджена на менш досліджених поліядерних комплексах.

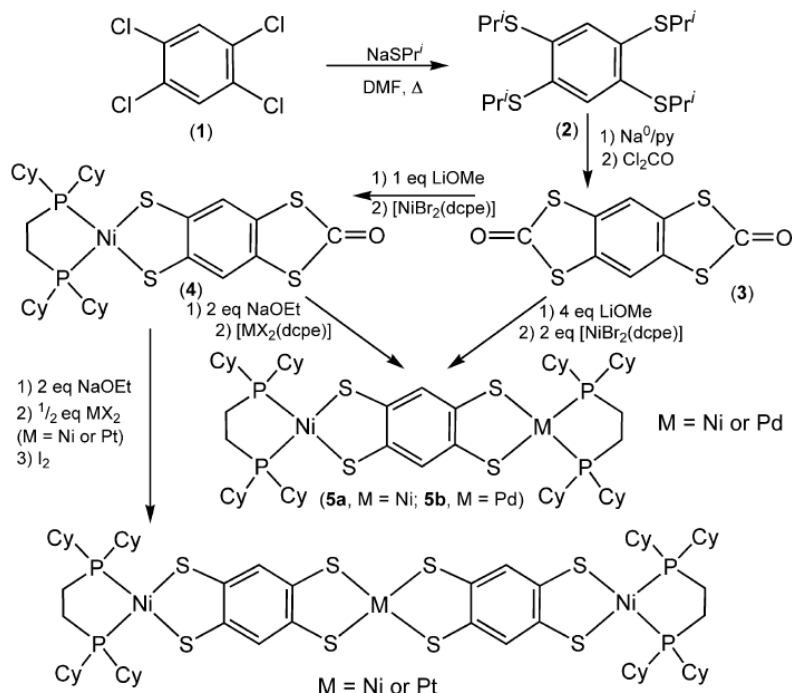


Рис. 1.38. Схема синтезу поліядерних дитіолонових комплексів. Взято з роботи [64].

Метод синтезу бі- та тріядерних гомо- та гетерометалічних дитіолонових комплексів був запропонований в роботі [64]. Він базується на використанні галогенвмісних ароматичних сполук (рис. 1.38) із подальшим їх перетворенням в тетратіофульвалати. На першій стадії реакцією нуклеофільного заміщення отримують тетратіо-похідну бензолу (2 на рис. 1.38), яку потім із доволі високим виходом перетворюють на дикетон (3 на рис. 1.38). Останній при взаємодії з основою та з подальшим додаванням солі нікелю утворює моноядерний комплекс 4, структура якого наведена на

рис. 1.39. Дану сполуку можна віднести до гетеролептичних дитіолонових комплексів, так як координаційне оточення нікелю утворене не лише атомами сульфуру. Атом металу має

майже ідеальне плоскочватратне оточення (P2NiS2-хромофор), яке є дещо викривленим з боку пло-

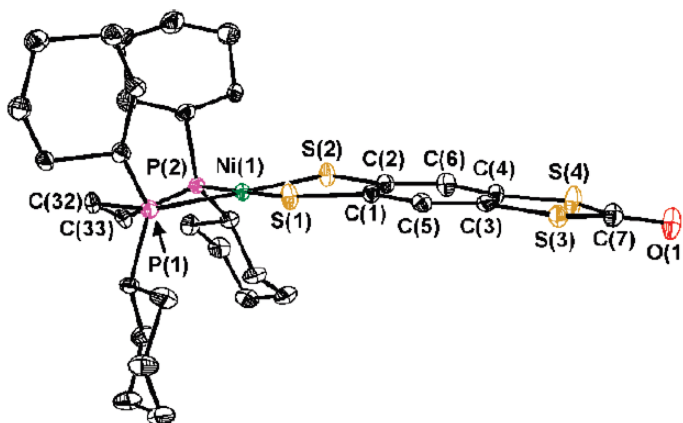


Рис. 1.39. Кристалічна структура комплексу **4**. Взято з роботи [64].

щини ароматичного кільця. Подальша взаємодія комплексу **4** із основою та сіллю нікелю у співвідношенні 2 : 1 приводить до утворення біядерного дитіолонового комплексу **5** (рис. 1.40). В кристалічній структурі **5** (рис. 1.40) спостерігається більше відхилення в координаційному оточенні йону нікелю

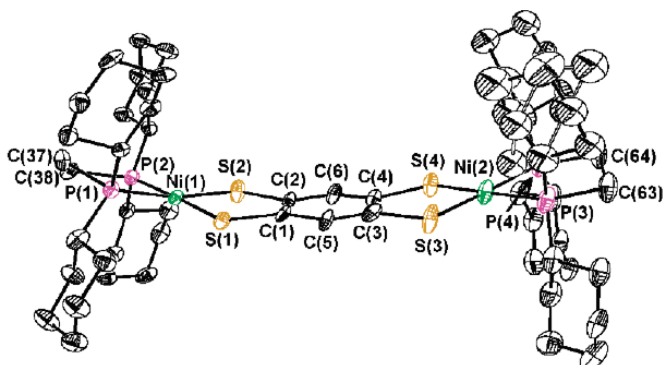


Рис. 1.40. Кристалічна структура комплексу **5**. Взято з роботи [64].

від планарного до тетраедричного. Варто зазначити, що сполука **5** може бути одержана при взаємодії основи з **3** (у співвідношенні 4:1). Вихід комплексу **5** в останньому випадку є значно вищим.

Моноядерний комплекс **4** можна розглядати як металоліганд із захищеними дитіолатними групами. Така його особливість також може бути використана для синтезу гетерометалічних дитіолонових комплексів. Так, взаємодія [PdCl₂(dcre)], де dcre – 1,2-*bis*-(дициклогексилфосфіно)-етан, із комплексом **4** приводить до утворення гетерометалічного Ni/Pd комплексу (рис. 1.38, сполука **5b**), склад якого був підтверджений за допомогою MALDI-спектрометрії.

Ідея синтезу триядерних комплексів виникла також завдяки особливостям будови сполуки **4**. Так, взаємодія **4**, основи та солі нікелю у співвідношенні 1 : 2 : 0,5 приводить до формування

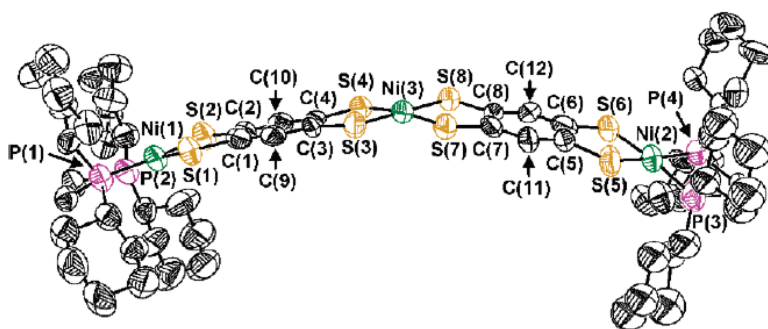


Рис. 1.41. Кристалічна структура комплексу **6**.
Взято з роботи [64].

триядерного дитіолатного комплексу нікелю (рис. 1.41). Використання PdCl_2 в аналогічних умовах дозволяє виділити подібний до сполуки **6** гомометалічний комплекс.

Пізніше ті ж самі автори розвинули даний метод [65] і одержали ряд моно- та гетерометалічних комплексів, показали його перспективність для синтезу комплексів із ядерністю вище, ніж 3.

Новий напрямок досліджень в координаційній хімії, пов'язаний із поєднанням магнітних та провідних властивостей координаційних сполук був розроблений під керівництвом М. Andruh. Комплекси з малеонітрилдитіолатом (mnt) є одними із найбільш досліджуваних сполук в цій області [47, 55, 66]. Сполуки складу $[\text{M}(\text{mnt})_2]^{n-}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}; n = 1, 2$) мають плоску геометрію із делокалізованою електронною структурою. Наявність ціанідних груп робить координаційну хімію даних комплексів дуже насиченою та різноманітною. Ці групи здатні брати участь в утворенні складних архітектур через: (а) водневі зв'язки [67], (б) взаємодії $\text{CN}\cdots\text{Hal}$ [57, 68] та (в) координаційні зв'язки, утворюючи таким чином, гетерометалічні комплекси [69]. З точки зору магнетизму найбільш цікавими є дитіоленові комплекси із $n = -1$, так як в такому випадку сполуки будуть парамагнітними. В роботі М. Andruh [70] описано синтез ряду гетерометалічних дитіоленових комплексів із використанням будівельних блоків $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^-$ та $[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\text{L}^1\}\text{Ln}(\text{O}_2\text{NO})_3]$ або $[\{\text{Cu}\text{L}^2\}\text{Ln}(\text{O}_2\text{NO})_3]$, де L^1 та L^2 – симетричні

основи Шиффа (похідні о-ваніліну та пропілендіаміну або етилендіаміну, відповідно); Ln – Gd³⁺, Sm³⁺, Tb³⁺.

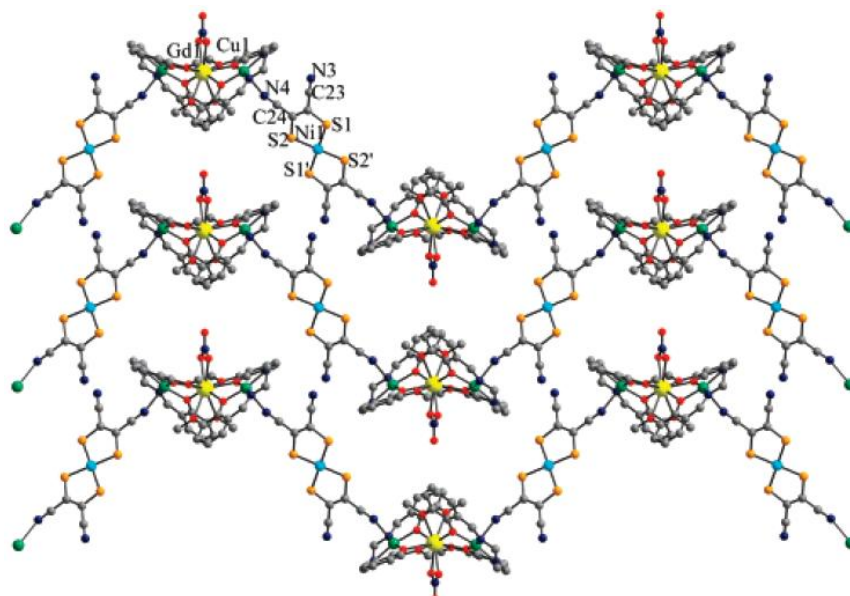


Рис. 1.42. Кристалічна будова комплексу **K36**. Взято з роботи [70].

Синтезовані сполуки мають оригінальну кристалічну будову, наприклад комплекс складу $[\{CuL^1\}_2Gd(O_2NO)\{Ni(mnt)_2\}]\cdot CH_3CN\cdot CH_3OH$ (**K36**) складається із майже лінійних трикутних фрагментів $\{Cu_2Gd\}$, які поєднані між собою через містковий $[Ni(mnt)_2]^{2-}$, що координується до аксіальних позицій атомів купруму через дві *транс*-ціаногрупи (рис. 1.42). У разі використання ліганду із коротшим лінкером (L^2) був отриманий комплекс складу $[\{(CH_3OH)CuL^2\}\{CuL^2\}Gd(O_2NO)\{Ni(mnt)_2\}][Ni(mnt)_2]\cdot CH_2Cl_2$ (**K37**). Його комплексний катіон складається із фрагментів $\{Cu_2Gd\}$, поєднаних між собою двома нітратними групами. Фрагменти дитіолонового комплексу $\{Ni(mnt)_2\}$ утворюють тетрамери, в яких координовані через ціано-групи $\{Ni(mnt)_2\}$ оточують некоординовані $\{Ni(mnt)_2\}$ (рис. 1.43). Результати дослідження магнітних властивостей показали наявність слабких ферромагніт-

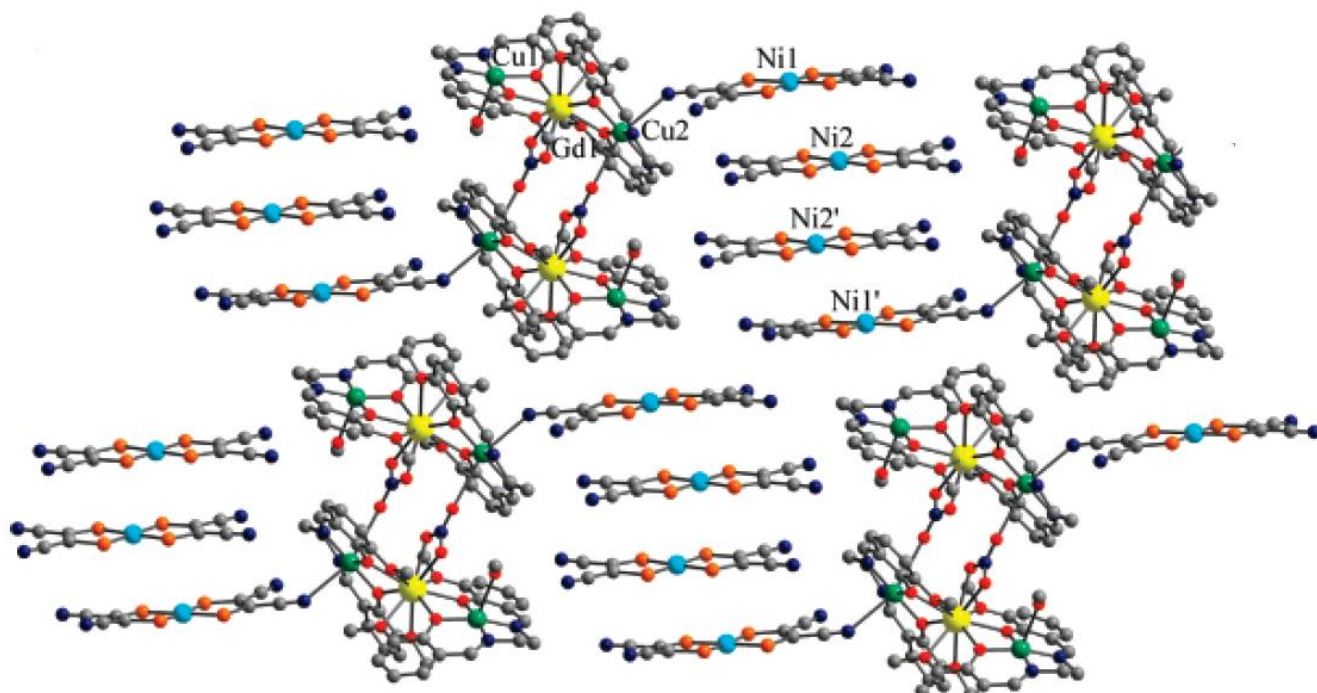


Рис. 1.43. Кристалічна упаковка комплексу **K37**. Взято з роботи [70].

них взаємодій між металічними центрами Gd^{III} та Cu^{II} для **K35**. Для сполуки **K37** разом із слабкою феромагнітною ($J_1 = 5 \text{ см}^{-1}$), була знайдена сильна антиферомагнітна взаємодія ($J_2 = -150 \text{ см}^{-1}$) для Gd^{III} і Cu^{II} та $Ni1$ і $Ni2$, відповідно.

Приклад поліфункціональності дитіолонових комплексів було продемонстровано в роботі R. Kato [71], де описано синтез комплексу, який є мономолекулярним магнетиком та має напівпровідникові властивості. Як будівельні блоки для синтезу було використано монометалічні комплекси $[Mn^{III}(5\text{-MeOsaltmen}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{PF}_6)_2]$ (5-MeOsaltmen – 1,1,2,2-тетраметилетилен-*bis*(5-метоксисаліциліденімінат) із симетричною основою Шиффа та дитіолоновий комплекс нікелю $(\text{NBu}_4)[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ (рис. 1.44, А та Б).

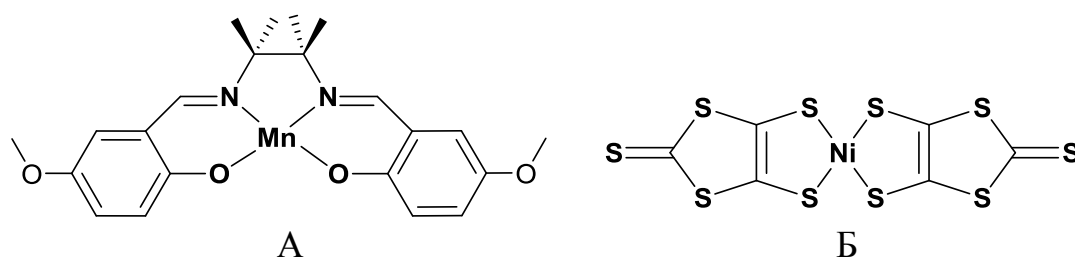


Рис. 1.44. Катіон (А) в сполуці $[Mn^{III}(5\text{-MeOsaltmen}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{PF}_6)_2]$ та аніон (Б) в сполуці $(\text{NBu}_4)[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$. Взято з роботи [71].

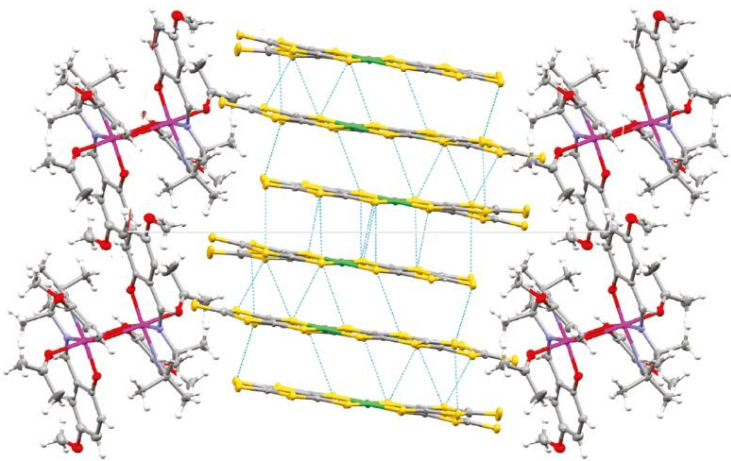


Рис. 1.45. Будова $[\text{Mn}(5\text{-MeOsaltmen})(\text{acetone})]_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_6$ (**K38**).
Взято з роботи [71].

Шляхом електрохімічної кристалізації [72] було добуто сполуку **K38**, кристалічна структура якої може бути представлена як “гібридна”, і складається із біядерних $[\text{Mn}_2]^{2+}$ катіонів та дитіолоєвих шарів, які розміщені паралельно один до одного (рис. 1.45).

Залежність питомого опору від температури для комплексу **K38** вказує на напівпровідниковий характер досліджуваної речовини із невеликим значенням енергії активації (питомий опір при кімнатній температурі складає $\rho_{\text{rt}} = 2,1 \cdot 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$, $E_a = 97$ меВ) при атмосферному тиску (рис. 1.46). Значення енергії активації зменшується при зростанні тиску до 1,7 ГПа і при зазначеному тиску комплекс **K38** поводить себе як діелектрик ($\rho_{1,7 \text{ ГПа}} = 4,5 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$, $E_a = 76$ меВ).

Результати магнетохімічних досліджень показали наявність феромагнітних взаємодій між йонами Mn(III). Температурні залежності молярної магнітної сприйнятливості при накладанні зовнішнього магнітного поля різної частоти вказують, що даний комплекс можна віднести до мономолекулярних магнетиків.

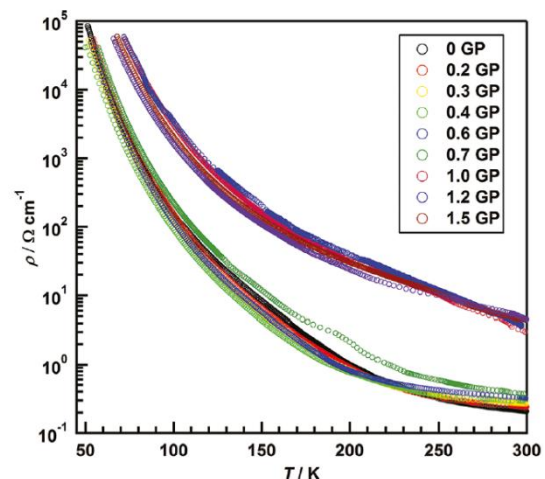


Рис. 1.46. Температурні залежності питомого опору для **K38** при різних значеннях тиску. Взято з роботи [71].

1.5. Короткі висновки

Аналіз літературних даних показує, що гетерометалічні комплекси Mn/Cu, для яких не характерна висока ядерність, більш поширені, ніж комплекси Mn/Co. В той же час для останніх чотириядерні сполуки зустрічаються значно частіше. Серед лігандів, придатних для синтезу сполук високої ядерності, найбільш перспективними є несиметричні основи Шиффа. Разом з тим, для зазначеного типу лігандів важко передбачити склад та будову продуктів взаємодії.

Гомо- та гетерометалічні тетразинові або дитіолонові комплекси привертають увагу дослідників, тим, що ліганди, які входять до їх складу, здатні утворювати стабільні радикали. Крім того, для комплексів з лігандами на основі тетразину характерна стабілізація оригінальних архітектур за рахунок невалентних взаємодій. Дитіолонові сполуки, завдяки своїм електронним властивостям, можуть бути використані для розробки гібридних матеріалів, які виявляють магнітні та провідні властивості.

РОЗДІЛ 2

ВИХІДНІ РЕЧОВИНИ, МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.

2.1. Вихідні речовини і методи дослідження

Для синтезу використовували порошки мангану (99,9%, Aldrich), купруму (99,5%, Aldrich) та кобальту (99,99%, Alfa Aesar), з розміром часток, менших ніж 0,05 мм. Саліциловий альдегід, його похідні, аміноспирти та розчинники для синтезу комплексів (ДМФА, ДМСО, метанол, ацетонітрил, ізопропанол) марки не нижче, ніж “ч.д.а.” використовували без попередньої очистки.

Вихідними речовинами для синтезу координаційних сполук були солі металів: $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (“ч.д.а.”), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (“ч.д.а.”), $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (“ч.д.а.”),

$\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (“ч.д.а.”), $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (“х.ч.”), $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (“ч.д.а.”); солі амонію: NH_4Cl (“ч.д.а.”), NH_4Br (“ч.д.а.”), NH_4I (“х.ч.”), NH_4SCN (“ч.”), NH_4OAc (“х.ч.”), NH_4BF_4 (“ч.”), NH_4NO_3 (“ч.”); оксиди CaO (“х.ч.”), BaO (“х.ч.”). Тіоціанат амонію (“ч.”) був очищений перекристалізацією із ацетонітрилу.

Аналіз на вміст металів у сполуках було проведено методом атомної абсорбції на ПААС “Сатурн-3” або методом індуктивно зв’язаної плазми (Fisons Instruments, ARL Model 3410+). Вміст азоту, вуглецю, гідрогену та сульфуру визначали на аналізаторах Carlo Erba Strumentazion та Flash 2000 Fisher Scientific Thermo Electron analyser. Наведені результати аналізу є середніми з 2–3 визначень.

ІЧ-спектри записані на спектрометрі Spectrum BX-FT IR “Perkin Elmer” в області $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ з використанням таблеток з KBr та на ATR Bruker Vertex 70 spectrophotometer. Віднесення частот поглинання виконано на підставі загальноприйнятих джерел [73-74].

Електронні спектри були записані при кімнатній температурі на спектрометрі Perkin Elmer Lambda 950 spectrometer.

Магнетохімічні дослідження проведені в університеті м. Валенсія (Іспанія) та Технічному Університеті м. Братислава (Словаччина). Магнітна сприйнятливість різнометалічних комплексів була досліджена в інтервалі температур $1,8\text{--}300\text{ K}$ на SQUID-магнетометрі MPMS-XL7 та Quantum Design SQUID магнетометрі. При перерахунку масових сприйнятливостей на молярні враховували поправки на діамагнетизм (константи Паскаля [75]) та температурно незалежний парамагнетизм йонів 3d-металів [76].

Спектри ЯМР були записані в університеті м. Анже (Франція) на приладі Bruker Avance DRX 300 спектрометр при 300 МГц для ^1H та 76 МГц для ^{13}C . Калібрування відбувалось за допомогою тетраметилсілану (ТМС). Для мультиплетності були використані такі скорочення: с – синглет, д – дублет, дд – дублет дублетів, тр – триплет, кв – квадруплет, м – мультиплет.

MALDI-TOF (матрично-активована лазерна десорбція/іонізація) спектри були записані на Bruker Biflex-IIIТМ apparatus (із лазером N₂ з довжиною хвилі 337 нм). Електроспрей мас-спектри метанольних та ацетонітрильних розчинів комплексів (10^{-3} – 10^{-5} М) були записані на Bruker Micro-Tof-Q 2 спектрометрі.

Циклічні вольтамперограми була зняті на приладі BioLogic SP-150 potentiostat, відкаліброваному за допомогою ферроцену (0,1 М розчин [ТВА]PF₆ в суміші (1 : 1) ацетонітрилу та дихлорометану). Електрохімічна комірка містила в собі три електроди: срібний електрод порівняння, платинові робочий і допоміжний електроди. Всі вимірювання виконані при кімнатній температурі при швидкості розгортки 100 мВ/с.

Дослідження фотокаталітичного окиснення води проведено в університеті м. Уппсала (Швеція). Наважку комплексу розчиняють в 50 мМ розчині фосфатного буферу (рН = 7), вносять в комірку, де знаходиться електрод Кларка та за відсутності світла додають водні розчини Ru(dipy)₃(ClO₄)₃ і натрій пероксодисульфату. Через комірку продувають аргон до досягнення концентрації кисню ~ 10 мкМ. Реакційну суміш опромінюють світлодіодом з довжиною хвилі 470 нм. Утворення кисню фіксується за допомогою оксиграфа (електрод Кларка, відмежований від реакційної суміші тефлоновою мембраною).

Електро- та фотопровідні властивості полімерних композитів, легованих різнометалічними комплексами, досліджено на кафедрі хімії високомолекулярних сполук КНУ. Зразки для досліджень готували у вигляді структур із вільною поверхнею (скляна підкладка)/(плівка полімерного композиту) та сендвіч-структур (скляна підкладка)/(шар SnO₂ : In₂O₃)/(плівка полімерного композиту)/Ag за методикою [77]. Експериментальні зразки готували шляхом нанесення диметилформамідних розчинів, які містили 67 мас. % полімеру (полівініловий спирт або полівінілбутираль) та 33 мас. % комплексу, на скляну підкладку та висушування протягом 24 год. при температурі 80 °С. Товщина плівок була виміряна за допомогою

інтерференційного мікроскопу МІІ-4 та складала 2–4 мкм. Для зразків із вільною поверхнею вимірювали спектри оптичного поглинання в діапазоні довжин хвиль світла $\lambda = 300\text{--}800$ нм.

Вимірювання електричного опору проводилось для монокристалів за наступною методикою: чотири контакти із Au були нанесені на обидві поверхні монокристалу; нитка із золота (діаметр 17 μm) була прикріплена на ці контакти за допомогою срібної пасти. Була використана низькочастотна (<100 Гц) технологія замикання із вимірюваним струмом $I_{\text{ac}} = 1 \mu\text{A}$.

2.2. Загальна методика експерименту

Синтез координаційних сполук проводили у конічній колбі об'ємом 50 мл, в яку вносили наважки порошкоподібних речовин, приливали 15–20 мл розчинника (метанол, ацетонітрил, дихлорометан, ДМФА, ДМСО), додавали розраховану кількість ліганду та перемішували на магнітній мішалці до повного розчинення вихідних речовин при нагріванні (50–60 °C для розчинів в метанолі та ацетонітрилі або 100 °C для ДМФА та ДМСО) та вільному доступі кисню повітря. При синтезі комплексів із основами Шиффа ліганд одержували *in situ* (рис. 2.1, А). Для цього в розчин вносили відповідний альдегід та аміноспирт і перемішували протягом 10–15 хвилин до появи насиченого жовтого забарвлення. Після цього вносилися наважки порошкоподібних речовин і перемішували до повного перетворення вихідних речовин. Розчин, що утворився в результаті взаємодії, при необхідності, фільтрували. Якщо за дві-три доби продукт взаємодії не виділявся, до розчину додавали висолуючий агент – ізопропанол чи діетиловий ефір. У випадку розчинів в ДМСО використовували їх суміш у співвідношенні 1 : 1. Висолювання проводили із періодичністю один раз у 24 години, оскільки надмірне висолювання призводило до утворення полікристалічного продукту. У випадку метанольних розчинів для отримання кристалічного продукту застосовували самодовільне випаровування розчинника при кімнатній температурі.

Комплекси з лігандами на основі тетразину (рис. 2.1, Б) були синтезовані за традиційними методиками, а саме взаємодією солей (або гомометалічних комплексів) 3-*d* металів із розчином відповідного ліганду в дихлорометані. Продукти взаємодії було виділено протягом доби, у випадках, коли продукт самовільно не утворювався, до розчину додавали висолуючий агент, згідно методик описаних вище.

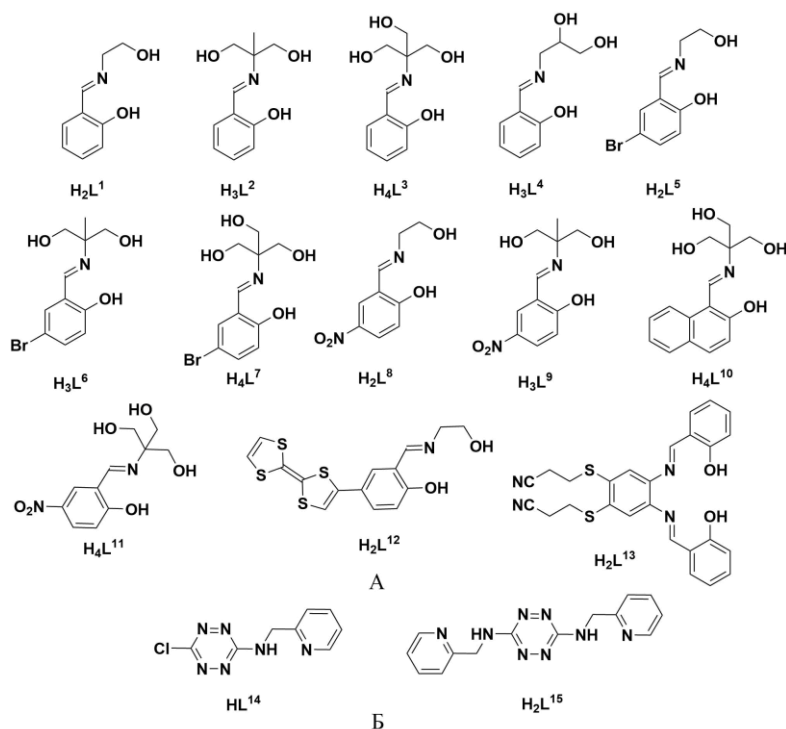


Рис. 2.1. Основи Шиффа (А) та ліганди на основі тетразину (Б).

2.3. Електрокристалізація

Електрокристалізаційна комірка, в якій проводилися експерименти, наведена на рис. 2.2.

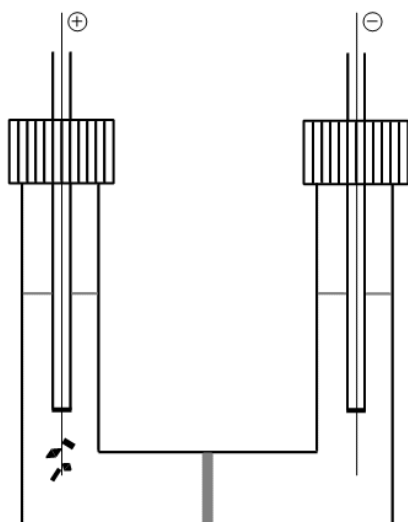


Рис. 2.2. Електрокристалізаційна

Як робочі електроди використовувалися платиновий дріт, який попередньо був очищений електролізом в 1М розчині сульфатної кислоти. Вибір органічних розчинників для проведення експерименту базувався на розчинності в них вихідної речовини та електроліту. Об'єм комірки становив 10 мл, що дозволяло отримати декілька міліграм кристалів

комірка. для подальших досліджень. В анодну частину-

ну вносилися вихідна речовина в кількості 5 мг, розчинена в 6 мл органічного розчинника. В катодну частину, в свою чергу додавали розчин електроліту в 6 мл такого ж розчинника. Обидві частини електрохімічної комірки насичувались аргоном і герметично закривались. Електролітом виступали солі, які містили катіон тетрабутиламонію. Вибір даних солей як електролітів обумовлений їх високою розчинністю в більшості органічних розчинників. Монокристали вирощували на електроді при кімнатній температурі протягом одного тижня при постійному значенні струму $0,5 \mu\text{A}$. У випадку якщо за декілька днів кристалів не спостерігалось струм поступово збільшували у 2-3 рази.

2.4. Рентгеноструктурний аналіз

Рентгеноструктурний аналіз монокристалів був проведений в лабораторіях НТК “Інститут монокристалів” (м. Харків, Україна) та університету м. Анже (Франція). Усі структури вирішено прямими методами за комплексами програм SHELX [78-79] та SIR 04 [80] у складі WinGX 2014.1 [81-82].

Надлишкова електронна густина в разі необхідності була видалена за допомогою процедури SQUEEZE у складі пакету програм Platon [83-84].

Неводневі атоми уточнювались у анізотропному наближенні. Позиції атомів водню розраховані геометрично та уточнені за моделлю «вершника» з $U_{\text{ізо}} = nU_{\text{екв}}$ неводневого атома ($n = 1,5$ для молекул води та металевих груп; $n = 1,2$ для всіх інших випадків). Незалежно від експерименту, некоординовані гідроксильні групи азометинів вважались недепротонованими.

Розподіл металів за позиціями встановлювався на основі характерних координаційних оточень з урахуванням даних елементного аналізу. Практично у всіх випадках вибраний розподіл був підтверджений даними рентгеноструктурного експерименту (мінімальні теплові параметри для

обраної комбінації металів, характерні довжини зв'язків).

Основні кристалографічні параметри, умови проведення рентгеноструктурного експерименту та відповідні номери структур у Кембріджській базі структурних даних наведені у додатку 1. Основні довжини зв'язків (Å) та величини валентних кутів (°) синтезованих комплексів наведені у додатку 3.

$[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L}^1)_4(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{I}_3$ (1). Встановлення позицій металів ґрунтувалось на даних уточнення та аналітичних даних. Встановлена присутність купруму в одній позиції, інша позиція є змішаною і зайнята більшою мірою атомом мангану (Mn = 0,6; Cu = 0,4). Ще дві позиції зайняті в більшій мірі атомами купруму (Mn = 0,2; Cu = 0,6).

$[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L}^1)_4(\text{CH}_3\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]\text{NCS}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2). Атоми тіоціанатної групи та некоординованої молекули води розупорядковані за двома позиціями із заселеністю 0,65 та 0,35. Вони уточнені в ізотропному наближенні.

$[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L}^1)_4(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{2,55}]\text{Br}\cdot 0,45\text{H}_2\text{O}$ (3). Аніон Br^- , атом O(4S) молекули води та C(1A) від молекули метанолу розупорядковані кожен за двома позиціями із заселеностями 0,68/0,32; 0,6/0,4; 0,5/0,5, відповідно. Вони уточнені в ізотропному наближенні.

$[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L}^1)_4(\text{H}_2\text{O})_{3,4}]\text{BF}_4\cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$ (4). Три атоми фтору від аніона розупорядковані за двома позиціями із заселеностями 0,55/0,45. Атом O(4W) молекули води розупорядкований за двома позиціями із заселеностями 0,60/0,40.

$[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{L}^1)_3(\text{ea})(\text{H}_2\text{O})(\text{NCS})_2]$ (6). Атоми сульфуру однієї з тіоціанатних груп S(1A) та S(1B) розупорядковані за двома позиціями із заселеностями 0,73/0,27.

$[\text{Co}_2\text{Mn}_2(\text{HL}^3)_4(\text{DMFA})_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (7). Атоми кисню в молекулах води O(1WA)/O(1WB) та O(2WA)/O(2WB) розупорядковані за двома позиціями із заселеностями 0,43 та 0,57; 0,56 та 0,44, відповідно.

$[\text{Co}_2\text{Mn}_2(\text{HL}^{11})_4(\text{DMFA})_2]\cdot \text{DMFA}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (9). Атом кисню в молекулі води O(2WA)/O(2WB) розупорядкований за двома позиціями із

заселеностями 0,64 та 0,36.

$[\text{Co}_2\text{Mn}_2(\text{HL}^{10})_4(\text{DMFA})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{DMFA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**10**). Атоми карбону та кисню гідроксигруп основи Шиффа C(15A)/C(15B), O(4A)/O(4B) розупорядковані за двома позиціями із заселеностями 0,73 та 0,27; C(60A)/C(60B), O(16A)/O(16B) розупорядковані за двома позиціями із заселеностями 0,95 та 0,05. Всі неводневі атоми однієї із некоординованих молекул ДМФА розупорядковані за двома позиціями із заселеностями 0,78 та 0,22. Атом кисню в молекулі води O(2WA)/O(2WB) розупорядкований за двома позиціями із заселеностями 0,63 та 0,37.

$[\text{Co}_2\text{Mn}_2(\text{L}^9)_4(\text{DMFA})_2] \cdot 2\text{DMFA} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**12**). Всі неводневі атоми однієї із некоординованих молекул ДМФА розупорядковані за двома позиціями із заселеностями 0,7 та 0,3. Одна з координованих молекул ДМФА розупорядкована за двома позиціями із заселеностями 0,71 та 0,29. Всі атоми розчинників уточнювались в ізотропному наближенні.

$[\text{CuL}^{13}] \cdot 0,5\text{CH}_3\text{OH}$ (**14**). Атоми карбону C(21A)/C(21B), C(22A)/C(22B) розупорядковані за двома позиціями із заселеністю 0,55 та 0,45, відповідно. Атом кисню в молекулі метанолу O(3A)/O(3B) розупорядкований за двома позиціями із заселеностями 0,83 та 0,17.

$[\text{TBA}]_2[\{\text{Cu}(\text{L}^{13})_2\}_2\text{Cu}] \cdot 5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**17**). Залишкова електронна густина, що відповідає одній молекулі дихлорометану, була видалена за допомогою процедури SQUEEZE.

$[\text{PPh}_4][\{\text{Ni}(\text{L}^{13})_2\}_2\text{Ni}] \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**18**). Атом хлору в молекулі розчинника Cl(3A)/Cl(3B) розупорядкований за двома позиціями із заселеностями 0,70 та 0,30, відповідно. Залишкова електронна густина, що відповідає одній молекулі дихлорометану, була видалена за допомогою процедури SQUEEZE.

$[\text{PPh}_4][\{\text{Cu}(\text{L}^{13})_2\}_2\text{Cu}] \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**19**). Залишкова електронна густина, що відповідає одній молекулі дихлорометану, була видалена за допомогою процедури SQUEEZE.

$[\text{Cu}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{L}^{14})_2]$ (**22**). Атом хлору в молекулі ліганду Cl(1A)/Cl(1B) розупорядкований за двома позиціями із заселеностями 0,82 та 0,18.

$[\text{Cu}(\text{Hfac})_2(\text{H}_2\text{L}^{15})]$ (24). Атоми фтору F(1A)/F(1B), F(2A)/F(2B) розупорядовані за двома позиціями, кожна із заселеністю 0,5. Атоми фтору F(7A)/F(7B), F(9A)/F(9B) розупорядковані за двома позиціями із заселеностями 0,58 та 0,42, відповідно.

$[\text{Ni}(\text{Hfac})_2(\text{H}_2\text{L}^{15})]$ (25). Атоми фтору F(4A)/F(4B), F(6A)/F(6B) розупорядовані за двома позиціями із заселеностями 0,44 та 0,56, відповідно. F(2A)/F(2B), F(3A)/F(3B) та F(3A)/F(3B) розупорядовані за двома позиціями із заселеностями 0,71 та 0,29, відповідно. F(10A)/F(10B), F(11A)/F(11B) та F(12A)/F(12B) розупорядовані за двома позиціями із заселеностями 0,82 та 0,18, відповідно.

$[\text{Co}(\text{Hfac})_2(\text{H}_2\text{L}^{15})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (26). Атом карбону C(20A)/C(20B) та атоми фтору F(9A)/F(9B), F(10A)/F(10B), F(11A)/F(11B) були змодельовані як розупорядкований за двома позиціями із заселеностями 0,44 та 0,56, відповідно. Атоми фтору F(4A)/F(4B), F(5A)/F(5B) розупорядовані за двома позиціями із заселеностями 0,25 та 0,75 (компоненти А та В, відповідно).

$[\{\text{Cu}(\text{Hfac})_2\}_2(\text{H}_2\text{L}^{15})] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (27). Атоми фтору F(4A) та F(4B) змодельовані як розупорядковані за двома позиціями із заселеностями 0,26 та 0,74, відповідно.

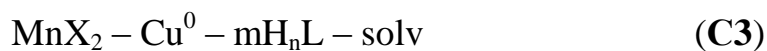
РОЗДІЛ 3

ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНІ КОМПЛЕКСИ З ОСНОВАМИ ШИФФА

3.1. Тетраядерні кубанові комплекси Mn(III)/Cu(II) та Co(II, III)/Cu(II)

Для синтезу гетерометалічних комплексів був обраний метод прямого синтезу, який полягає у використанні як вихідних нульвалентних металів або їх оксидів [85]. Поступове надходження металу в розчин створює сприятливі умови для формування монометалічних фрагментів, які надалі можуть об'єднуватися в більш складні архітектури. Були досліджені такі системи:





$\text{X} = \text{Cl}^-$, OAc^- ; $\text{Y} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , SCN^- , OAc^- , BF_4^- , NO_3^- ; $m = 1-3$; $\text{BA} - \text{CaO}$, BaO ; $\text{solv} = \text{DMFA}$, DMSO , CH_3CN , CH_3OH ; $\text{H}_n\text{L} =$ загальна формула основ Шиффа, наведених на рис. 2.1 (із H_2L^{12} дослідження не проводились через високу вартість вихідних сполук).

Система **C1** виявилась непридатною для синтезу через низьку швидкість розчинення металів. Так, після 12 годин взаємодії їх помітного розчинення не спостерігалось. Тому було вирішено змінити один із металів на його сіль (системи **C2-C3**).

Із системи **C2** в метанолі було виділено відомі гомометалічні комплекси міді $[\text{Cu}(\text{HL}^1)_2]$ [86] та $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{L}^3)_4]$ [87], а із системи **C3** – гомометалічні комплекси мангану $\{[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{HL}^1)_2\text{Cl}]_n$ [88] та $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{HL}^2)_2] \cdot 2\text{DMFA}$ [89] із розчинів в метанолі та DMFA , відповідно. При цьому мольне співвідношення $\text{Mn}:\text{Cu}:\text{H}_n\text{L}$ не впливає на склад продуктів взаємодії, однак впливає на їх вихід та швидкість реакції. Так, швидкість розчинення металів значно зростала при співвідношенні 1 : 1 : 3 в порівнянні із співвідношенням 1 : 1 : 1. При використанні інших розчинників (DMSO , CH_3CN) виділити продукти взаємодії в кристалічному стані не вдається внаслідок утворення маслоподібних субстанцій.

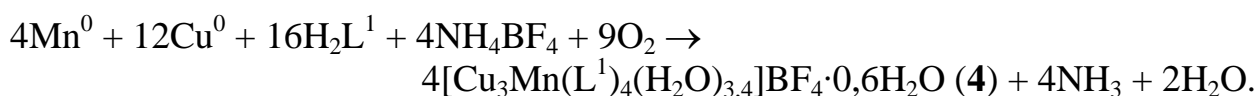
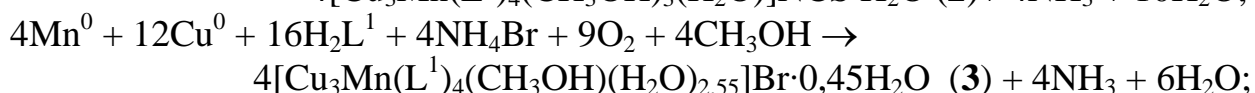
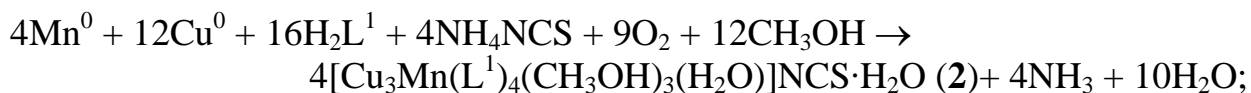
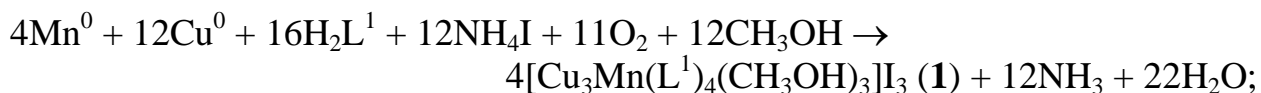
Таким чином, вибраний варіант прямого синтезу не сприяє утворенню гетерометалічних комплексів, оскільки за таких умов утворюються більш термодинамічно стійкі гомометалічні комплекси вказаних металів.

Наступна спроба полягала у використанні амонійного методу прямого синтезу [90], один із варіантів якого полягає у взаємодії порошків металів із розчином ліганду, у присутності солі амонію (система **C4**). Із такої системи також були одержані виключно гомометалічні комплекси міді $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{L}^3)_4]$ (**K1**), $[\text{Cu}_4(\text{L}^1)_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**K2**) та $[\text{Cu}(\text{HL}^1)_2]$ (**K3**), склад яких залежить від кількості ліганду в системі. При низькій концентрації ліганду ($\text{Cu} : \text{H}_n\text{L} = 1 :$

1), утворюються сполуки $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{L}^3)_4]$ (**K1**) та $[\text{Cu}_4(\text{L}^1)_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**K2**) [91] з мінімальним відношенням ліганду до металу (1 : 1). При збільшенні концентрації ліганду ($\text{Cu} : \text{H}_n\text{L} = 1 : 3$) його співвідношення до металу у продуктах взаємодії становить 1 : 2 (сполука **K3**). З таких розчинників як ДМФА, ДМСО або CH_3CN виділити продукти реакції не вдалося.

Відомо, що склад та будова комплексів з ОШ великою мірою залежить від рН середовища, в якому проводився синтез. Введення в систему так званого лужного (протоноакцепторного) реагенту (ВА) понижує кислотність середовища, збільшує ступінь депротонованості ліганда, а отже може принципово змінювати його координаційно-хімічні властивості. Тому була проведена модифікація системи **C4** в **C5** шляхом введення реагенту з основними властивостями. Із системи **C5** було виділено чотири нові гетеробіметалічні Mn/Cu комплекси.

Взаємодію в досліджених системах можна пояснити протіканням таких реакцій:



Утворення трийодид-аніона можна пояснити тим, що в розчині частина амоній йодиду окиснюється до йоду, який добре взаємодіє з NH_4I , утворюючи таким чином I_3^- .

У випадку ліганду H_4L^3 була отримана суміш блакитних і коричневих кристалів. Блакитними кристалами виявився гомометалічний комплекс купруму складу $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{L}^3)_4]$, описаний в роботі [87], в той час як коричневі кристали (комплекс мангану) виявилися непридатними для РСА.

Методики синтезу нових комплексів наведено в додатку 2.

Інфрачервоні спектри комплексів **1-4** є подібними. Для всіх сполук характерним є присутність валентного коливання $\nu(\text{C}=\text{N})$ іміногрупи, що свідчить про утворення ліганду. Ці смуги поглинання досить інтенсивні та знаходяться при 1633 см^{-1} (**1**), 1634 см^{-1} (**2**), 1639 см^{-1} (**3**), 1637 см^{-1} (**4**).

В ІЧ-спектрі комплексу (**2**) присутня інтенсивна смуга при 2054 см^{-1} , що відповідає валентному коливанню $\nu(\text{CN})$ некоординованої тіоціанатної групи [73].

В ІЧ-спектрах комплексів можна ідентифікувати широкі смуги поглинання $\nu(\text{OH})$ при $3430\text{--}3300 \text{ см}^{-1}$ (**1**), $3600\text{--}3200 \text{ см}^{-1}$ (**2**), $3480\text{--}3175 \text{ см}^{-1}$ (**3**), $3600\text{--}3100$ (**4**). При цьому спостерігається кореляція між кількістю молекул води, що входять до складу комплексу та інтенсивністю смуг $\nu(\text{OH})$ в ІЧС. Так, для сполук **1** та **2**, у внутрішній сфері котрих знаходяться переважно лише координовані молекули метанолу, смуги поглинання групи $\nu(\text{OH})$ є не такими широкими, як для **3** та **4**, де в координаційній сфері переважають молекули води.

Для всіх комплексів в областях $3050\text{--}3010 \text{ см}^{-1}$ та $2900\text{--}2890 \text{ см}^{-1}$ спостерігаються смуги поглинання, які належать до валентних коливань $\nu(\text{CH})$ ароматичного кільця та до коливань аліфатичних С–Н зв'язків, відповідно [73].

3.1.1. Кристалічна будова $[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L}^1)_4(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{I}_3$ (**1**), $[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L}^1)_4(\text{CH}_3\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]\text{NCS}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L}^1)_4(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{2,55}]\text{Br}\cdot 0,45\text{H}_2\text{O}$ (**3**), $[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L}^1)_4(\text{H}_2\text{O})_{3,4}]\text{BF}_4\cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$ (**4**)

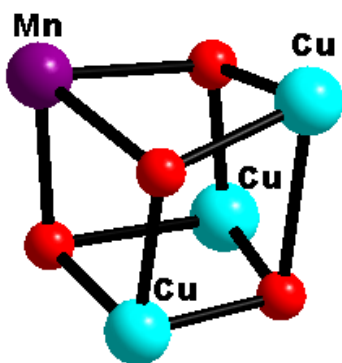


Рис. 3.1. Кулево-стрижнева презентація фрагмента $\{Cu_3Mn(\mu_3-O)_4\}$ в комплексах **1-4**.

Дані PCA показали, що в цілому кристалічна будова комплексів **1-4** подібна. Вона базується на тетраядерному фрагменті $\{Cu_3Mn(\mu_3-O)_4\}$ (рис. 3.1), де металічні центри поєднані між собою через μ_3 -O місткові атоми від основи Шиффа і утворюють кубанову геометрію комплексів.

Молекули ліганду H_2L^1 в сполуках **1-4** двічі депротоновані та виявляють тридентатну (N,O,O) координацію. Фрагмент $\{Cu_3Mn(\mu_3-O)_4\}$ належить до $\{M_4(\mu_3-X)_4\}$ (M = атом металу, X = містковий атом) молекулярно структурного типу (МСТ), який згідно з CSD, переважає над всіма іншими тетраядерними МСТ (майже 30% всіх відомих тетраядерних комплексів).

Комплекс **1** містить три кристалографічно незалежні атоми купруму, два з яких, Cu(1) та Cu(2), мають викривлену октаедричну конфігурацію з O_5N оточенням (атоми оксигену та нітрогену ліганду та атоми оксигену від координованої молекули метанолу) (рис. 3.2, А). Координаційним поліедром для атома Cu(3) є квадратна піраміда із O_4N оточенням. Екваторіальні зв'язки Cu–O(N) лежать в межах 1,901(2) – 1,992(2) Å, тоді як аксіальні Cu–O мають значення від 2,379(3) до 2,580(2) Å. Цис-кути O–Cu–O(N) приймають значення від 72,63(8)° до 109,52(9)°, а значення транс-кутів дорівнює від 155,88(8)° до 177,40(11)°.

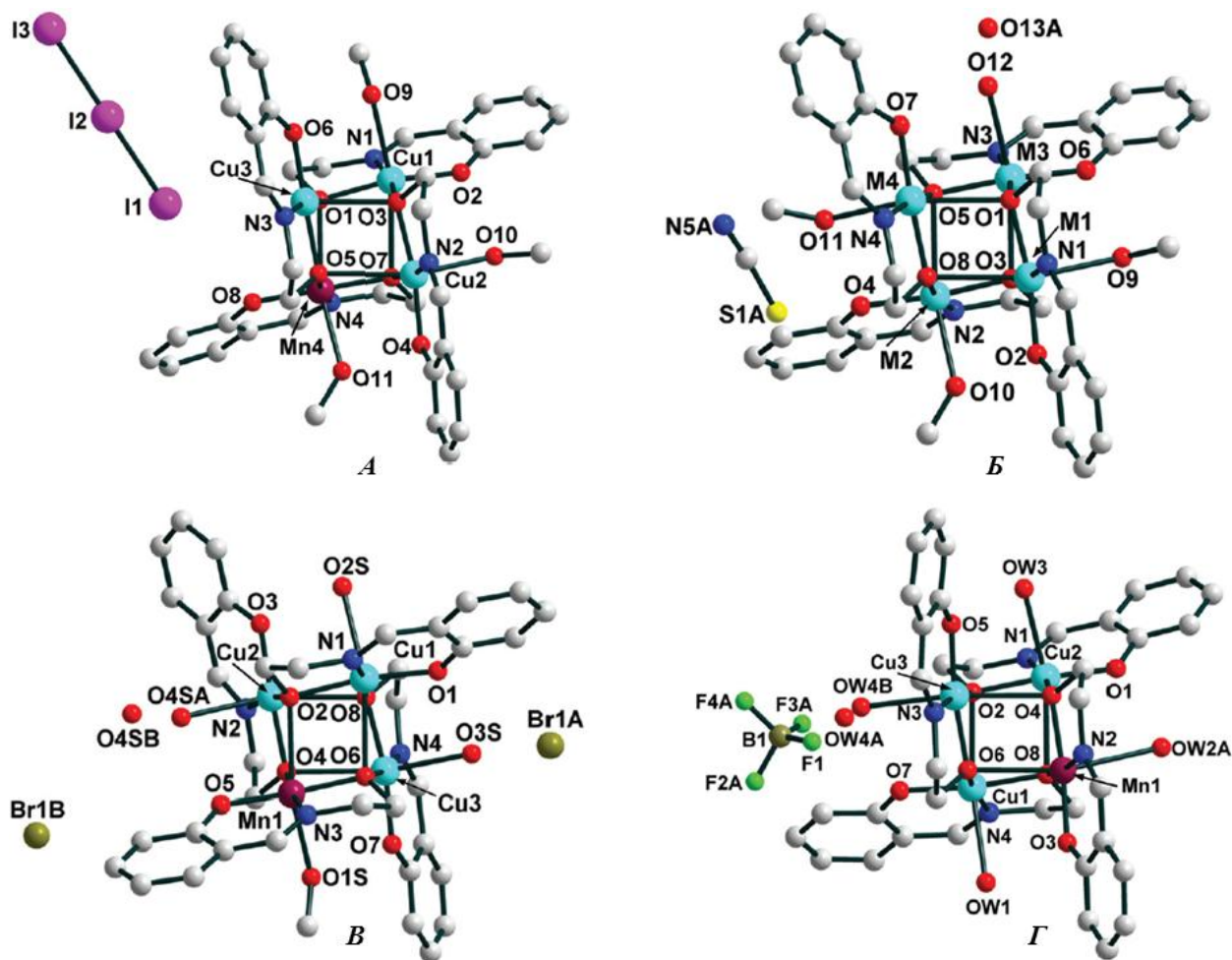


Рис. 3.2. Молекулярна будова комплексів **1** (А), **2** (Б), **3** (В), **4** (Г). Атоми гідрогену не наведені.

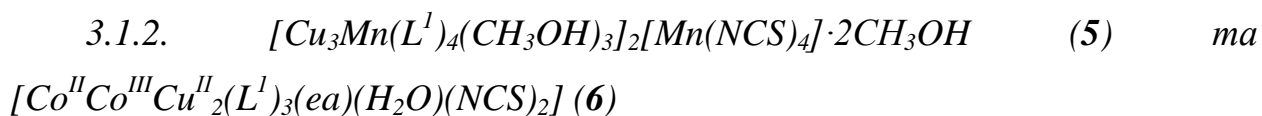
Знайдено слабкий контакт [3,8604(6) Å] між атомом купруму Cu(3) та атомом йоду I(1) некоординованого трийодат-аніона I_3^- і не дивлячись на той факт, що величина цього контакту є більшою за суму Ван-дер-Ваальсівських радіусів відповідних атомів (3,38 Å), він не повинен бути проігнорованим. Значення кута O(3)–Cu(3)⋯I(1) = 162,99(5)° також підтверджує цей факт. Атом Mn(III) має геометрію викривленого октаедра із O₅N координаційним оточенням, сформованим за рахунок атомів кисню і нітрогену від основи Шиффа та метанолу, із екваторіальними Mn–O(N) довжинами зв'язків від 1,8675(2) до 1,958(3) Å та аксіальними Mn–O, які мають значення 2,320(3) та 2,411(2) Å. Цис- та транс-кути O–Mn–O(N) лежать в межах від 75,26(8)° до 101,81(9)°, та від 159,06(9)° до 176,71(11)°, відповідно. Відстані M⋯M, в тетрадерному фрагменті, лежать в межах 3,115(1)–3,520(9) Å.

Внутрішньомолекулярні O–H...O водневі зв'язки в структурі **1**, утворені атомами кисню органічного ліганду та молекулами метанолу, додатково стабілізують тетраядерну структуру комплексу [довжини O...O лежать в межах 2,672(8)–2,691(12) Å, тоді як кути O–H...O приймають значення від 166,71(22) до 175,17(19)°].

У кристалічних структурах комплексів **2-4** всі атоми металів мають октаедричне O₅N оточення із сильним аксіальним видовженням (рис. 3.2. Б-Г). Екваторіальні O₃N позиції кожного металічного центру утворені атомами кисню і нітрогену від ліганду (довжини зв'язків M–O(N) змінюються від 1,862(5) до 1,986(3) Å). Один із атомів кисню в аксіальному положенні належить основі Шиффа, в той час як другий – координованій молекулі води або метанолу, із довжинами зв'язків M–O в межах від 2,355(9) до 3,055(12) Å. Цис-кути O–M–O(N) приймають значення 72,4(2)° до 112,96(16)°, тоді як значення *транс*-кутів дорівнює від 155,29(15)° до 176,9(3)°. Відстані M...M в кубановому фрагменті лежать в межах 3,1040(18)–3,5242(7) Å.

В кожній із цих сполук некоординовані аніони займають порожнини між щільно упакованими комплексними катіонами і пов'язані з ними електростатично, в тому числі і через міжмолекулярні водневі зв'язки.

Незважаючи на подібність кристалічних структур **1-4**, вони все ж відрізняються кількістю і набором координованих молекул CH₃OH та H₂O. У випадку комплексу **1** до кубанового ядра координуються лише молекули метанолу, утворюючи фрагмент {Cu₃Mn(μ₃-O)₄}(CH₃OH)₃. Координація четвертої молекули розчинника не відбувається через можливу слабку взаємодію між п'ятикоординованим атомом міді та некоординованим I₃⁻ аніоном. Комплекс **2**, що містить чотири координовані молекули розчинника (по одній на кожен металічний центр), є прикладом змішаної комбінації CH₃OH/H₂O, в той час як для сполуки **3** було встановлено формування змішано-сольватних фрагментів {Cu₃Mn(μ₃-O)₄}(H₂O)₃(CH₃OH) та {Cu₃Mn(μ₃-O)₄}(H₂O)₂(CH₃OH)}. Комплекс **4**, як і у випадку комплексу **1**, містить лише один тип координованого розчинника (вода).



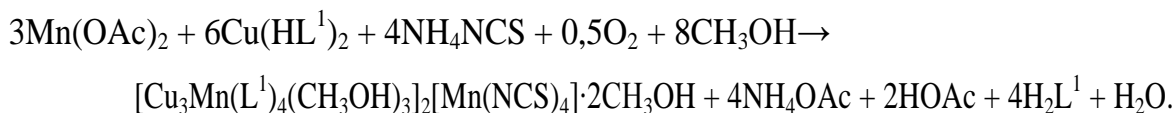
Була зроблена спроба використати відомі комплекси, котрі утворюються як побічні продукти в описаних вище системах, як металоліганди. Для цього були досліджені системи **C6-7**:



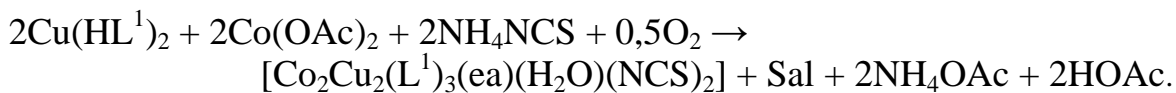
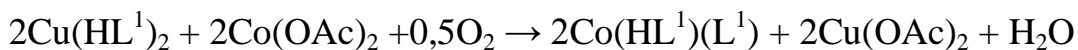
X = Cl⁻, CH₃COO⁻ (OAc); solv = ДМФА, ДМСО, CH₃CN, CH₃OH; Cu(HL¹)₂ = комплекс міді відомої будови [92], який був обраний через наявність вакантних аксіальних позицій у атома купруму.

Із метанольних розчинів систем **C6-7** було виділено два нові гетерометалічні комплекси складу [Cu₃Mn(L¹)₄(CH₃OH)₃]₂[Mn(NCS)₄] · 2CH₃OH (**5**) та [Co^{II}Co^{III}Cu₂(L¹)₃(ea)(NCS)₂(H₂O)] (**6**), які утворюються при взаємодії Cu(HL¹)₂ із манган (кобальт) ацетатом та амоній тіоціанатом при молярному співвідношенні Cu(HL¹)₂ : Mn(OAc)₂ / Co(OAc)₂ : NH₄NCS = 1 : 1 : 2.

Взаємодію в дослідженій системі можна пояснити протіканням такої реакції:



При утворенні комплексу **6** була знайдена невелика домішка описаного в літературі монометалічного комплексу [Co(HL¹)(L¹)] · CH₃OH · H₂O [93]. Тому утворення даної сполуки можна пояснити такими схемами реакцій:



Координований депротонований залишок моноетаноламіну утворюється внаслідок часткового розкладу основи Шиффа.

При використанні хлоридів мангану та кобальту було виділено гомометалічний комплекс міді відомої будови [Cu₄(L¹)₄] · 3H₂O [91].

З таких розчинників як ДМФА, ДМСО або CH_3CN кристалічних продуктів реакції виділити не вдалося.

В ІЧ спектрах комплексів **5** та **6** можна однозначно ідентифікувати смугу валентного коливання тіоціанатної групи 2080 (**5**) та 2077 cm^{-1} (**6**). Збільшення частоти коливання $\nu(\text{CN})$ на 30 cm^{-1} , порівняно з некоординованою тіоціанатною групою, свідчить про її координацію через атом нітрогену [94].

Для ІЧ спектрів характерна присутність валентного коливання $\nu(\text{CN})$ іміногрупи при 1620 (**5**) та 1636 cm^{-1} (**6**). Широка смуга в області валентних коливань $\nu(\text{OH})$ при $3600\text{--}3300$ (**5**) та $3600\text{--}3150 \text{ cm}^{-1}$ (**6**), свідчить про наявність водневих зв'язків у сполуках [95]. При 3050 cm^{-1} та 2900 cm^{-1} знаходяться валентні коливання $\nu(\text{CH})$ ароматичного кільця та аліфатичних $\text{C}\text{--}\text{H}$ зв'язків, відповідно.

Рентгеноструктурний аналіз показує, що комплекс **5** складається із двох гетерометалічних $[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L}^1)_4(\text{CH}_3\text{OH})_3]^{2+}$ катіонів, які мають дещо різну геометрію, аніона $[\text{Mn}(\text{NCS})_4]^{2-}$ та двох некоординованих молекул метанолу (рис. 3.3).

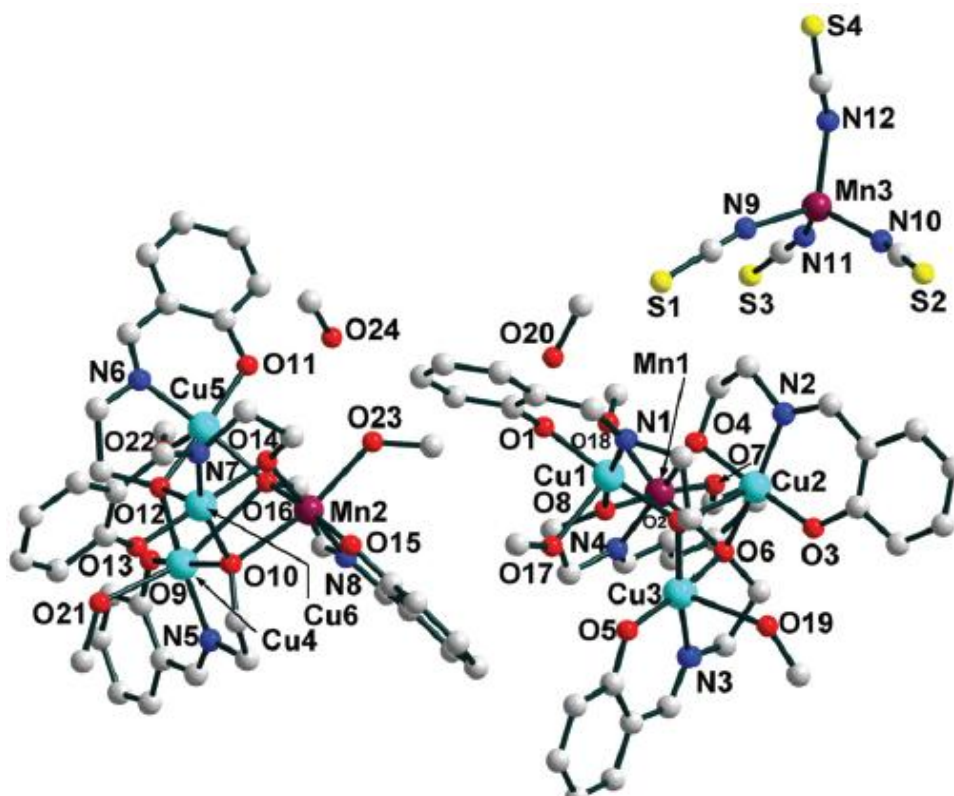


Рис. 3.3. Молекулярна будова комплексу **5**. Атоми гідрогену не наведені.

В основі кожного катіона лежить подвійно-відкритий кубановий фрагмент $\{Cu_3Mn(\mu-O)_2(\mu_3-O)_2\}$ (рис. 3.4).

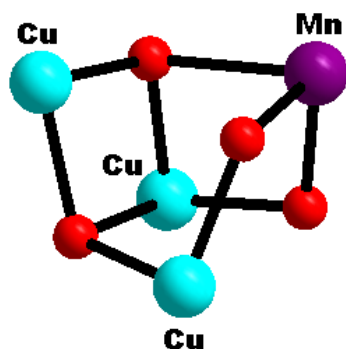


Рис. 3.4. Кулево-стрижнева презентація фрагмента $\{Cu_3Mn(\mu-O)_2(\mu_3-O)_2\}$ в комплексі **5**.

В Кембриджській базі структурних даних були знайдені лише два комплекси із таким МСТ: $[(\mu_2-SC_6H_4NO_2)_2(\mu_3-SC_6H_4NO_2)_2(CuPPh_3)_4]$ [96] та $[Li_3(tmeda)_2Cr^*TaS_3Cl]_2(\mu-tmeda)$ (*tmeda* = тетраметилетилендіамін, $Cr^* = C_5Me_5$) [97]. Отже, сполука **5** є який є першим представником гетерометалічних комплексів 3d-металів з молекулярно-структурним типом $\{M_4(\mu-X)_2(\mu_3-X)_2\}$.

Всі атоми купруму в сполуці **5** мають викривлене квадратно-пірамідальне оточення (O_4N хромофор), яке у випадку атомів Cu1, Cu3, Cu4 та Cu5 утворене донорними атомами від двох лігандів та однієї координованої молекули метанолу, тоді як у випадку Cu2 і Cu6 – виключно від трьох депротонованих ОШ. Екваторіальні зв'язки Cu–O(N) лежать в межах 1,889(4)–1,996(4) Å, тоді як аксіальні Cu–O мають значення від 2,376(4) до 2,504(5) Å. Цис-кути навколо атомів купруму приймають значення від 73,39(15)° до 124,94(17)°, а значення *транс*-кутів дорівнює від 158,44(19)° до 179,13(16)°.

Обидва атоми мангану Mn1 та Mn2 відкритого кубанового фрагмента мають викривлену октаедричну геометрію, сформовану атомами нітрогену органічного ліганду та киснями метанолу, із довжинами зв'язків Mn–O(N) від 1,857(4) до 2,331(4) Å. Цис- та *транс*-кути O–Mn–O(N) лежать в межах від 76,60(14)° до 102,76(16)°, та від 165,12(16)° до 173,75(16)°, відповідно. Атом Mn3 в комплексному аніоні $[Mn(NCS)_4]^{2-}$ має деформоване тетраедричне оточення із довжинами Mn–N = 2,020(6)–2,061(7) Å та кутами N–Mn–N = 102,8(3)–118,4(3)°. Відстані $M \cdots M$ в тетраедричних фрагментах лежать в межах 3,087(2)–3,608(2) Å.

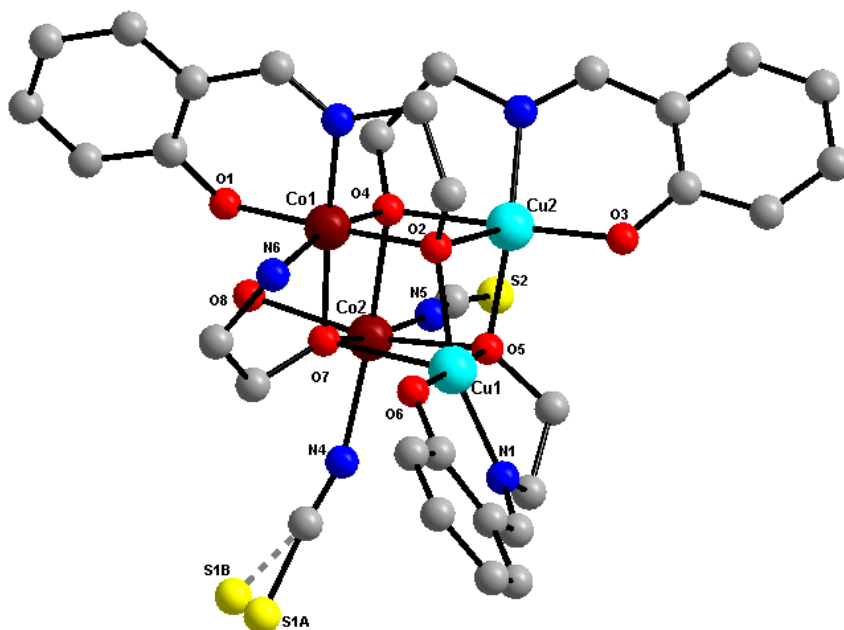
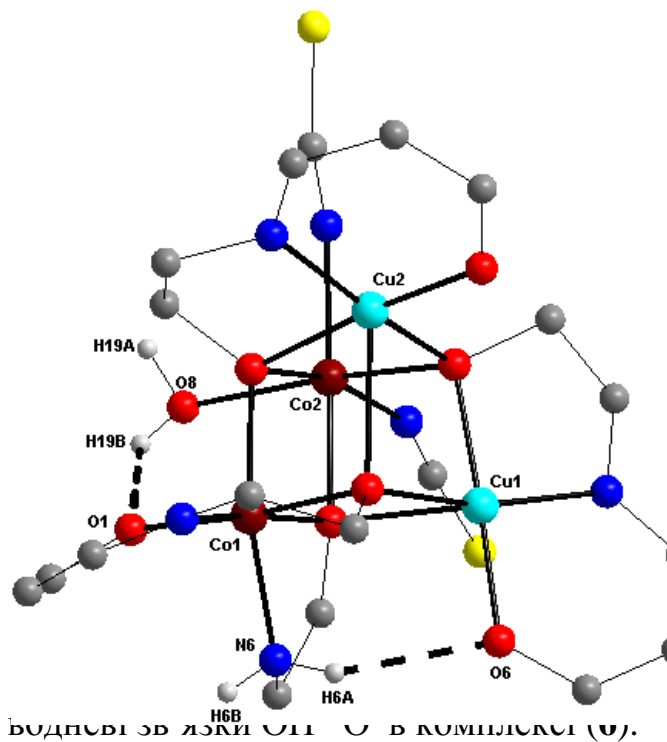


Рис. 3.5. Молекулярна будова комплексу **6**. Атоми гідрогену не наведені.

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 тетрадерному ядрі кубанового типу, в основі якого лежить фрагмент $\{\text{Cu}_2\text{Co}_2(\mu_3\text{-O})_4\}$ (рис. 3.5). Всі металічні центри пов'язані між собою через $\mu_3\text{-O}$ атоми депротонованих гідроксогруп від основи Шиффа та залишку моноетаноламіну. Полідентатні ліганди виявляють різні способи координації і в спрощеному вигляді їх можна охарактеризувати через систему Харріса [98]: $3.3_{123}1_11_1$ та $3.3_{123}1_1$ (для ОШ та моноетаноламіну, відповідно).

Геометрія координаційного оточення обох атомів купруму (CuO_4N хромофор) може бути описана як деформована квадратно-пірамідальна. Так, екваторіальні зв'язки Cu-O(N) лежать в межах $1,872(4)\text{--}1,991(3)$ Å, тоді як аксіальні Cu-O мають значення $2,369(3)$ та $2,398(3)$ Å. *Цис*-кути навколо атомів купруму приймають значення від $71,9(1)^\circ$ до $118,6(1)^\circ$, а значення *транс*-кутів дорівнює від $162,8(2)^\circ$ до $176,4(2)^\circ$. Всі атоми кобальту (CoO_4N_2 хромофор) мають викривлену октаедричну геометрію, причому спостерігається значно сильніше викривлення для йону Co(II) , ніж для Co(III) . Значення довжин зв'язків $2,145(4)/2,141(6)$ і $1,910(3)/1,910(5)$ Å для Co(II)-O/Co(II)-N та $\text{Co(III)-O/Co(III)-N}$, відповідно, є типовими для сполук

кобальту [99]. Аналіз методом BVS підтверджує коректність ступенів окиснення кобальту у сполучі: $\text{Co}^{+2}(2) = 2,01$ та $\text{Co}^{+3}(1) = 3,28$. Відстані $\text{M}\cdots\text{M}$ в кубановому фрагменті [3,067(5)–3,309(5) Å] дозволяють розглядати дану сполуку як координаційний кластер.



Як і у випадку комплексів **1-5**, кубанове ядро сполуки **6** додатково стабілізоване внутрішньо-молекулярними водневими зв'язками [d(O(1)⋯O(8)) = 2,77 Å, ∠(O(1)–H(19B)–O(8)) = 145°] та NH⋯O [d(O(6)⋯N(6)) = 2,98 Å, ∠(N(6)–H(6A)–O(6)) = 142°] (рис. 3.6). Також всі атоми гідрогену від координованої молекули води і аміногрупи моноетаноламіну беруть участь в

утворенні численних міжмолекулярних водневих зв'язків, формуючи таким чином, одновимірний ланцюг вздовж осі *b* (рис. 3.7).

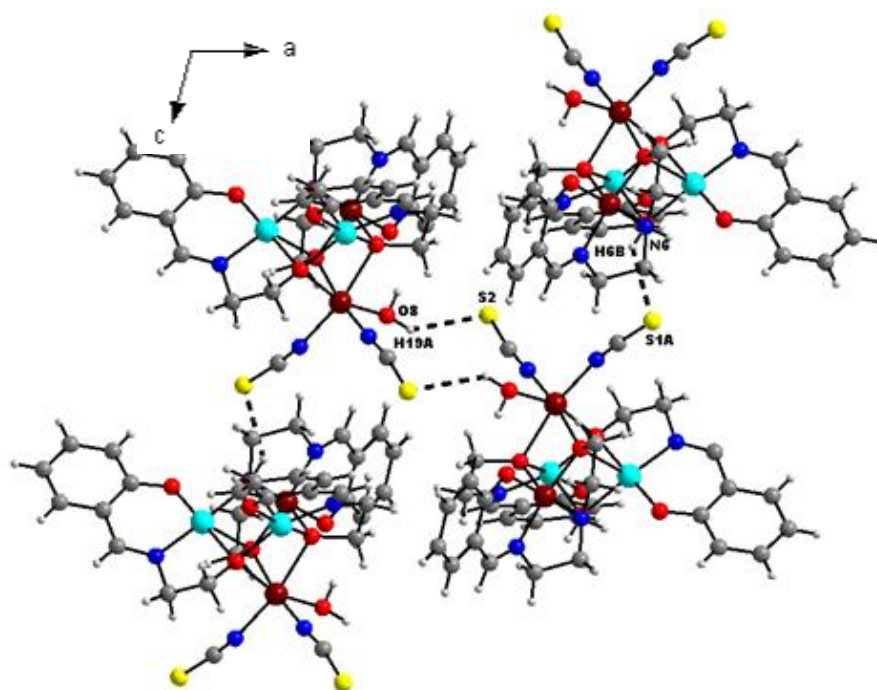
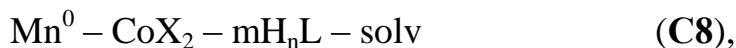


Рис. 3.7. Міжмолекулярні водневі зв'язки $\text{OH}\cdots\text{S}$ [$d(\text{S}(2)\cdots\text{O}(8)) = 3,27 \text{ \AA}$, $\angle(\text{O}(8)\text{--H}(19\text{A})\text{--S}(2)) = 125^\circ$] і $\text{NH}\cdots\text{S}$ [$d(\text{N}(6)\cdots\text{S}(1\text{A})) = 3,35 \text{ \AA}$, $\angle(\text{N}(6)\text{--H}(6\text{B})\text{--S}(1\text{A})) = 137^\circ$] в комплексі **6**.

3.2. Тетраядерні комплекси Co(III)/Mn(III) з послідовним розташуванням металічних центрів

Досвід, отриманий при синтезі гетерометалічних Mn/Cu комплексів, був застосований для дослідження систем:

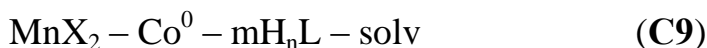


де $\text{X} = \text{Cl}^-$, CH_3COO^- ; $m = 1\text{--}3$; $\text{solv} = \text{DMFA}$, DMSO , CH_3CN , CH_3OH ; H_nL = загальна формула основ Шиффа, наведених на рис. 2.1 (із H_2L^{13} дослідження не проводились).

Із досліджених систем вдалося виділити ряд гомо- та гетерометалічних сполук. Так із розчину в ДМФА при мольному співвідношенні металів до ліганду 1 : 1 : 3 за допомогою висолювання діетиловим ефіром було виділено шість нових Mn/Co комплексів. У випадку мольних співвідношень 1 : 1 : 1 та 1 : 1 : 2 продуктів взаємодії виділити не вдалося.

Із метанолу було виділені вже описані в літературі комплекси складу $[\text{Co}(\text{HL}^1)(\text{L}^1)] \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [93] та $[\text{Co}(\text{HL}^5)(\text{L}^5)]$ [100]. Встановлено, що дані сполуки утворюються при мольному співвідношенні металів до ліганду 1 : 1 : 2 та 1 : 1 : 3. При відношенні 1 : 1 : 1 продуктів реакції виділити не вдається.

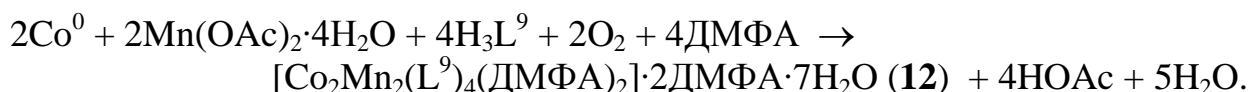
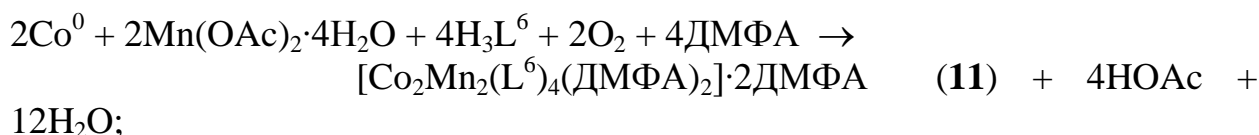
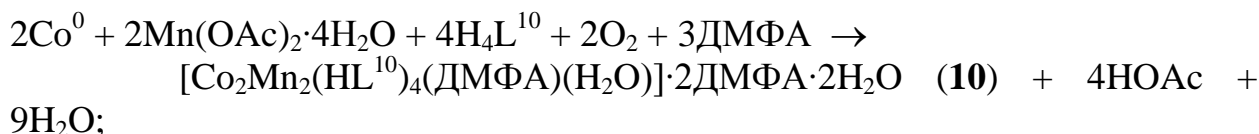
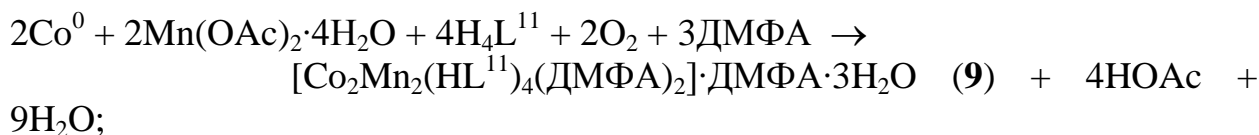
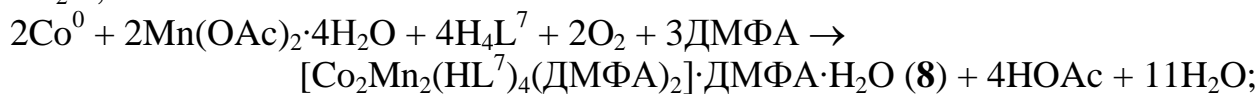
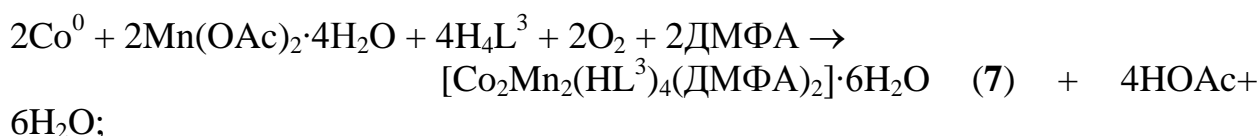
Для перевірки впливу умов синтезу на склад продуктів взаємодії була досліджена така система:



($\text{X} = \text{Cl}^-$, CH_3COO^- ; $m = 1\text{--}3$; $\text{solv} = \text{DMFA}$, DMSO , CH_3CN , CH_3OH ; H_nL = загальна формула основ Шиффа, наведених на рис. 2.1, із H_2L^{13} дослідження не проводились).

Із розчину в ДМФА було виділено гетерометалічні Mn/Co комплекси, такого ж складу, як і із системи **C8**. Таким чином, можна сказати, що на утворення даних сполук не впливає склад вихідних реагентів.

Взаємодію в досліджених системах можна пояснити протіканням таких реакцій:



Методики синтезу нових комплексів наведено в додатку 2.

Для перевірки можливості утворення гетерометалічних комплексів в умовах методу амонійного синтезу були вивчені такі системи:



$\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{SCN}^-, \text{OAc}^-, \text{BF}_4^-, \text{NO}_3^-$; $m = 1-3$; $\text{BA} = \text{CaO}, \text{BaO}, \text{Et}_3\text{N}$;
 $\text{solv} = \text{ДМФА}, \text{ДМСО}, \text{CH}_3\text{OH}$; $\text{H}_n\text{L} =$ загальна формула основ Шиффа, наведених на рис. 2.1.

На жаль зафіксувати утворення гетерометалічних комплексів в наведених системах не вдалось. Гомометалічний комплекс кобальту був виділений із розчинів в ДМФА, причому він утворювався як в присутності протоноакцепторного агента (С11), так і без нього (С10). Будова комплексу не встановлювалась, але вміст металу, визначений методом атомно-абсорбційного аналізу, був однаковим у випадку обох систем. Із метанольних розчинів було виділено відомий комплекс кобальту складу

$[\text{Co}(\text{HL}^1)(\text{L}^1)] \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [93] та комплекс мангану, який не досліджувався. Із розчинів ДМСО продуктів взаємодії виділити не вдалося.

ІЧ-спектри для комплексів $\text{Co}(\text{III})/\text{Mn}(\text{III})$ **7-12** є подібними. Присутність характеристичного валентного коливання $\nu(\text{C}=\text{N})$ іміногрупи, свідчить про наявність основи Шиффа. Смуга поглинання такого коливання є досить інтенсивною та знаходиться при 1645 cm^{-1} для (**7**), 1648 cm^{-1} для (**8**), 1646 cm^{-1} для (**9**), 1644 cm^{-1} для (**10**), 1655 cm^{-1} для (**11**), 1660 cm^{-1} для (**12**). В ІЧ-спектрах комплексів можна ідентифікувати широкі смуги поглинання $\nu(\text{OH})$ в діапазоні $3500\text{--}3100 \text{ cm}^{-1}$, які свідчать про наявність великої кількості водневих зв'язків.

В ІЧ-спектрах всіх комплексів в областях $3020\text{--}3010 \text{ cm}^{-1}$ та $2900\text{--}2850 \text{ cm}^{-1}$ спостерігаються смуги поглинання, які належать до валентних коливань $\nu(\text{CH})$ ароматичного кільця та до коливань аліфатичних $\text{C}\text{--}\text{H}$ зв'язків, відповідно [73].

*3.2.1. Кристалічна будова $[\text{Co}_2\text{Mn}_2(\text{HL}^3)_4(\text{DMFA})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**7**), $[\text{Co}_2\text{Mn}_2(\text{HL}^7)_4(\text{DMFA})_2] \cdot \text{DMFA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**8**), $[\text{Co}_2\text{Mn}_2(\text{HL}^{11})_4(\text{DMFA})_2] \cdot \text{DMFA} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**9**), $[\text{Co}_2\text{Mn}_2(\text{HL}^{10})_4(\text{DMFA})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{DMFA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**10**), $[\text{Co}_2\text{Mn}_2(\text{L}^6)_4(\text{DMFA})_2] \cdot 2\text{DMFA}$ (**11**) та $[\text{Co}_2\text{Mn}_2(\text{L}^9)_4(\text{DMFA})_2] \cdot 2\text{DMFA} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**12**)*

Кристалічна структура комплексів **7-12** є подібною (рис. 3.8) і для усіх сполук вона базується на тетраядерному фрагменті $\{\text{Co}_2\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_6\}$, з нелінійною, послідовною, ланцюгоподібною організацією металічних центрів ($\text{Co} \cdots \text{Mn} \cdots \text{Mn}' \cdots \text{Co}'$) (рис. 3.9). Атоми металів зв'язані між собою через два місткові атоми кисню від депротонованих гідроксогруп органічного ліганду. Відповідно до Кембриджської бази структурних даних, гетерометалічні комплекси $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{III}}$ (**7-12**) є першими представниками сполук з молекулярно-структурним типом $\{M_4(\mu\text{-X})_6\}$.

Координаційне оточення атомів кобальту в усіх сполуках утворене виключно атомами кисню та нітрогену від основ Шиффа. Атоми мангану

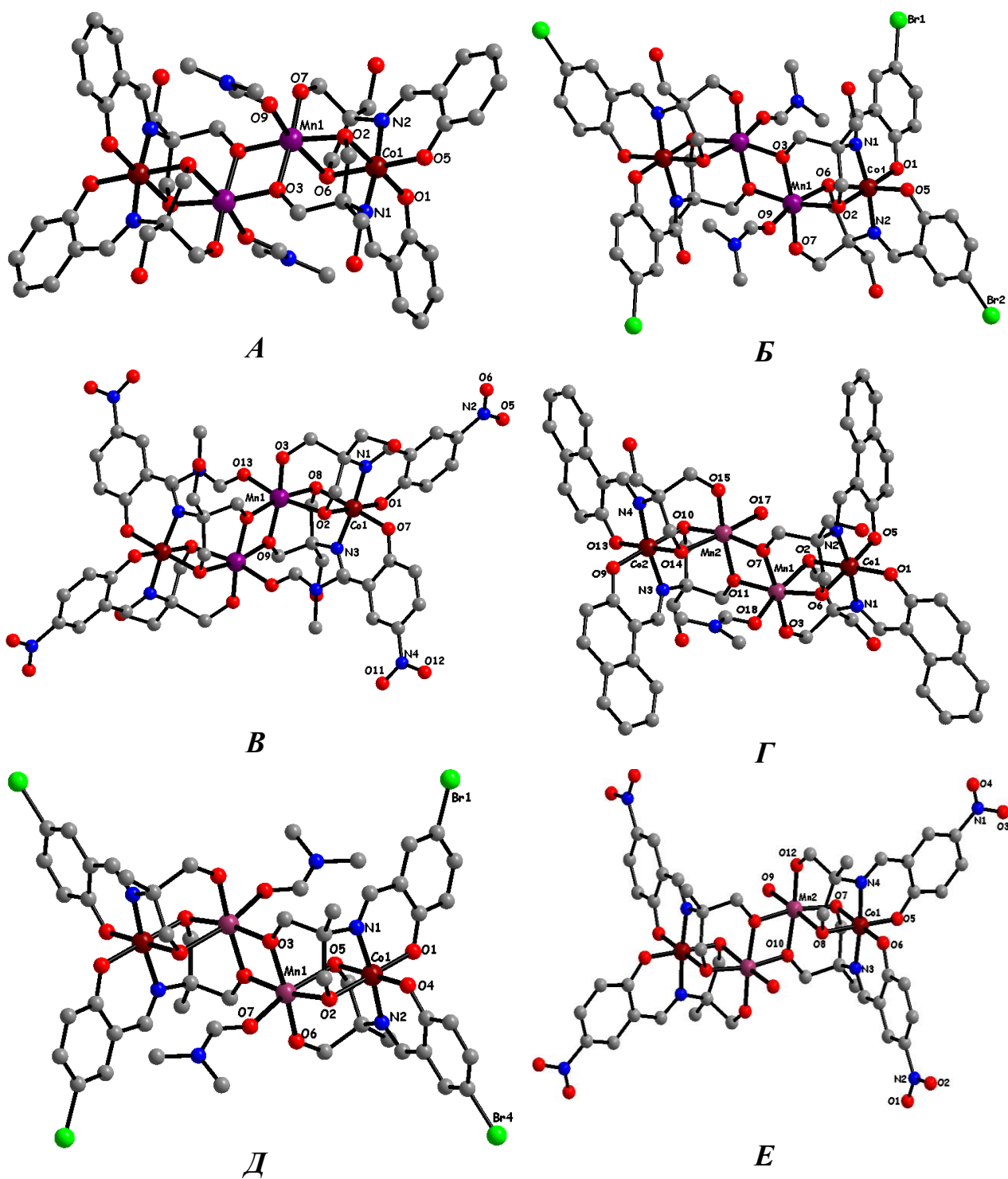


Рис. 3.8. Молекулярна будова комплексів 7 (А), 8 (Б), 9 (В), 10 (Г), 11 (Д), 12 (Е). Молекули розчинника та атоми гідрогену не наведені.

мають цілком очікуване кисневе оточення, від лігандів та координованих молекул розчинника (для комплексів 7-9, 11, 12 – виключно ДМФА, для 10 – ДМФА та молекула води).

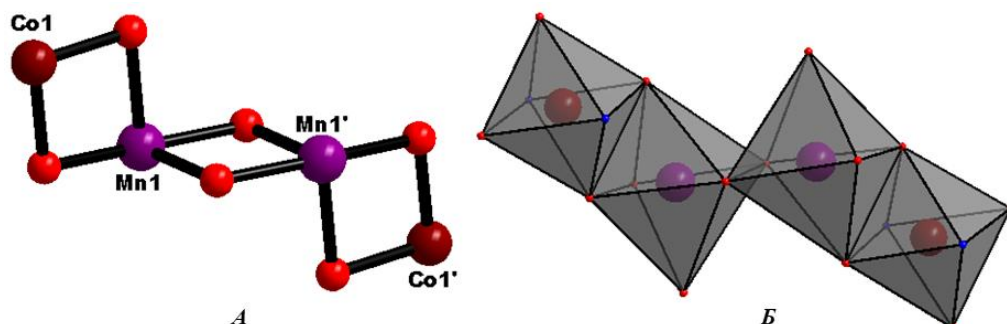


Рис. 3.9. Кулево-стрижнева (А) та полідрична (Б) презентації тетрадерного фрагмента $\{Co_2Mn_2(\mu-O)_6\}$ в комплексах **7-12**.

Для атомів кобальту та мангану в усіх одержаних сполуках спостерігаються подібні координаційні поліедри (хромофори CoN_2O_4 та MnO_6

Довжин зв'язків та значення кутів в комплексах 7-12

ν , Å	Mn-O, Å	транс O-Mn-O, °	транс O-Co-O(N), °	цис O-Mn-O, °
(34)-	1,8507(45)-	164,070(141)-	173,766(212)-	79,339(150)-
(31)	2,2079(37)	175,656(178)	177,826(151)	94,566(143)
(35)-	1,8560(53)-	164,275(229)-	171,684(178)-	75,445(169)-
(43)	2,1326(82)	171,943(203)	178,768(173)	97,063(205)
(65)-	1,8239(53)-	163,897(231)-	174,752(261)-	74,996(213)-
(55)	2,1509(72)	168,941(230)	178,237(266)	94,773(223)
(85)-	1,8444(53)-	167,323(310)-	172,160(339)-	74,825(259)-
(74)	2,1890(66)	172,404(309)	178,638(339)	97,610(321)
(46)-	1,8442(54)-	162,458(226)-	174,134(220)-	77,285(197)-
(47)	2,1962(62)	173,551(219)	178,388(203)	96,333(212)
(47)-	1,8433(34)-	168,580(168)-	174,309(167)-	78,045(188)-
(55)	2,1614(90)	174,309(167)	177,978(170)	96,400(184)

викривлені октаедри, причому ступінь викривлення у випадку мангану є вищий, ніж для поліедру кобальту (табл. 3.1), що є наслідком ефекту Яна-Теллера.

В кристалічній упаковці комплексів **7** та **12** вздовж осі *c* існують порожніми розміром 944 та 1457 Å³, відповідно. В них розміщені молекули води та ДМФА.

На рис. 3.10 наведена можлива схема самоорганізації тетраядерних Mn/Co комплексів **7–12**. У літературі було запропоновано подібні схеми самоорганізації для гетерометалічних комплексів вищої ядерності [101-103].

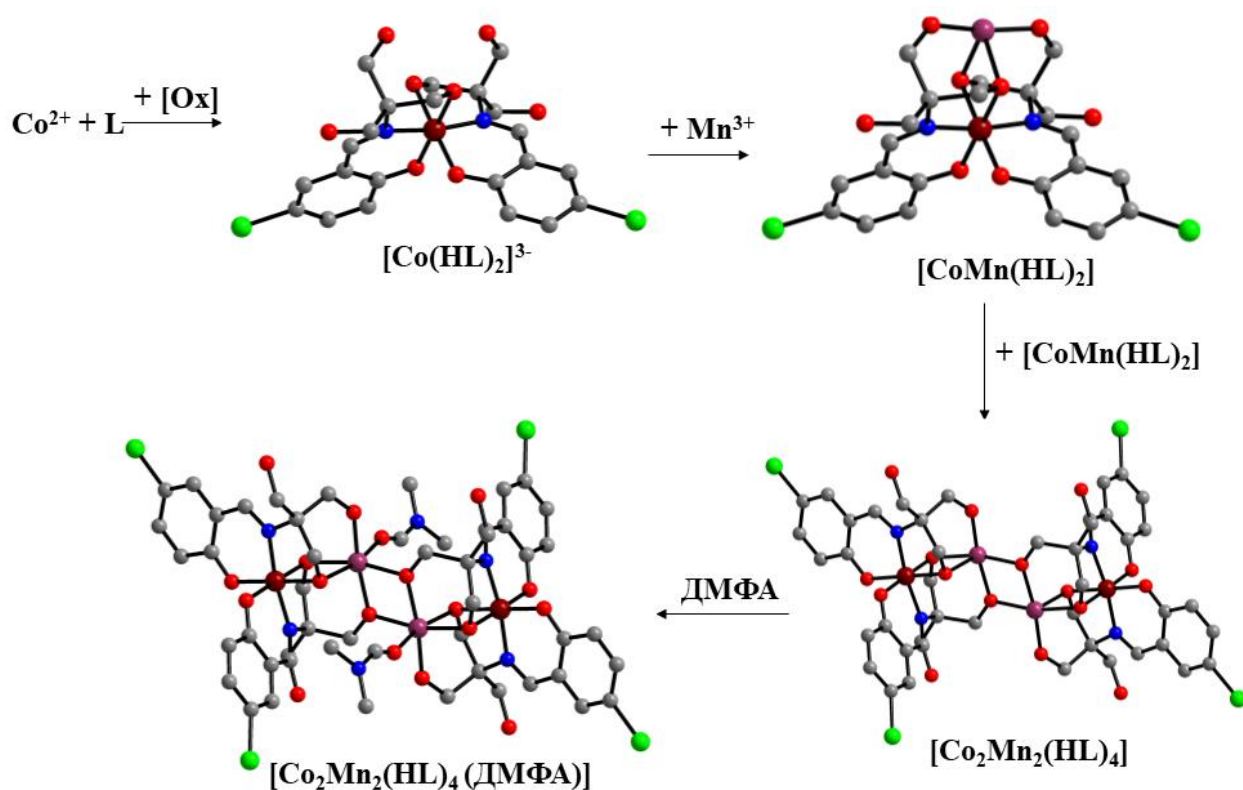


Рис. 3.10. Можлива схема самозбірки для сполук **7–12**. Показано на прикладі комплексу **8**.

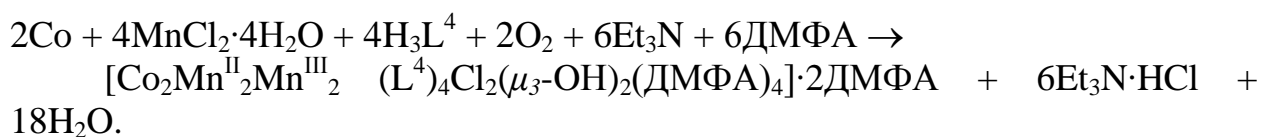
На першому етапі відбувається координація двох молекул органічного ліганду до катіонів Co^{II} з подальшим його окисненням до Co^{III} , що веде до утворення дуже типової для кобальту частинки $[\text{Co}(\text{HL})_2]^{3-}$ із N,O-донорним оточенням центрального атома. Імовірність утворення такої частинки атомом мангану набагато нижча, бо найбільш спорідненим для кобальту є N- та O-донорні атоми, тоді як для мангану(III) – O-донорні атоми. Дане

припущення було підтверджене тим, що під час синтезу такої серії комплексів йони кобальту надходили в розчин поступово по мірі розчиненням порошку металу, в той час як йони мангану були в розчині в необхідній кількості до початку синтезу. Не дивлячись на велику різницю концентрацій металів, формування частинок $[\text{Mn}(\text{HL})_2]^{3-}$ помічено не було.

Наступним етапом є приєднання атома мангану до частинки $[\text{Co}(\text{HL})_2]^{3-}$ із утворенням гетерометалічного фрагмента $[\text{CoMn}(\text{HL})_2]$. Наявність у основи Шиффа двох вже депротонованих гідроксогруп створює ідеальне координаційне оточення для мангану. Подальше об'єднання біядерних блоків веде до утворення тетраядерного фрагмента $[\text{Co}_2\text{Mn}_2(\text{HL})_4]$, де в атомів мангану наявні вільні координаційні місця, які займають молекули розчинника, даючи таким чином повністю сформований комплекс.

3.3. $[\text{Co}_2\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{L}^4)_4\text{Cl}_2(\mu_3\text{OH})_2(\text{DMFA})_4]\cdot 2\text{DMFA}$ (**13**)

Взаємодія порошку металічного кобальту з неводними розчинами, які містили в собі хлорид мангану, триетиламін та основу Шиффа H_3L^4 (рис. 2.1), при вільному доступі кисню повітря протягом чотирьох годин призводить до утворення реакційних сумішей темно-коричневого кольору. Із розчину в ДМФА вдалося отримати гетерометалічний комплекс складу $[\text{Co}_2\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{L}^4)_4\text{Cl}_2(\mu_3\text{-OH})_2(\text{DMFA})_4]\cdot 2\text{DMFA}$ (**13**), утворення якого можна пояснити протіканням реакції:



Для ІЧ спектру комплексу **13** характерна присутність валентного коливання $\nu(\text{C}=\text{N})$ іміногрупи, що свідчить про утворення ліганду. Ця смуга поглинання досить інтенсивна та знаходиться при 1632 cm^{-1} . В областях $3100\text{--}2975\text{ cm}^{-1}$ та $2975\text{--}2840\text{ cm}^{-1}$ спостерігаються смуги поглинання, які належать до валентних коливань $\nu(\text{C}\text{--}\text{H})$ ароматичного кільця та до коливань аліфатичних $\text{C}\text{--}\text{H}$ зв'язків, відповідно. Смуги поглинання ДМФА повністю

співпадають із смугами поглинання ліганду тому молекули ДМФА в цьому випадку не можуть бути ідентифіковані методом ІЧ спектроскопії.

Сполука **13** кристалізується в моноклінній сингонії і є молекулярним гетерометалічним комплексом. Його будова базується на гексаядерному фрагменті $\{Co^{III}_2Mn^{II}_2Mn^{III}_2(\mu_2-O)_8(\mu_3-O)_2\}$, в якому металічні центри поєднані μ_2 - та μ_3 -містковими атомами кисню депротонованих гідроксогруп основ Шиффа (рис. 3.11). В літературі зустрічається лише один приклад гексаядерного фрагмента із таким розташуванням металів [104]. Так, ядро гексаядерного комплексу нікелю із 4,4',4''-нітрилотрибензойною кислотою як лігандом є дикубановим із лише містковими атомами кисню, що є рідкісним типом фрагментів для комплексів нікелю. Таким чином, сполука **13**, в якій атоми мангану мають різні ступені окиснення є першим представником гетерометалічних комплексів із МСТ $\{M_6(\mu-X)_8(\mu_3-X)_2\}$.

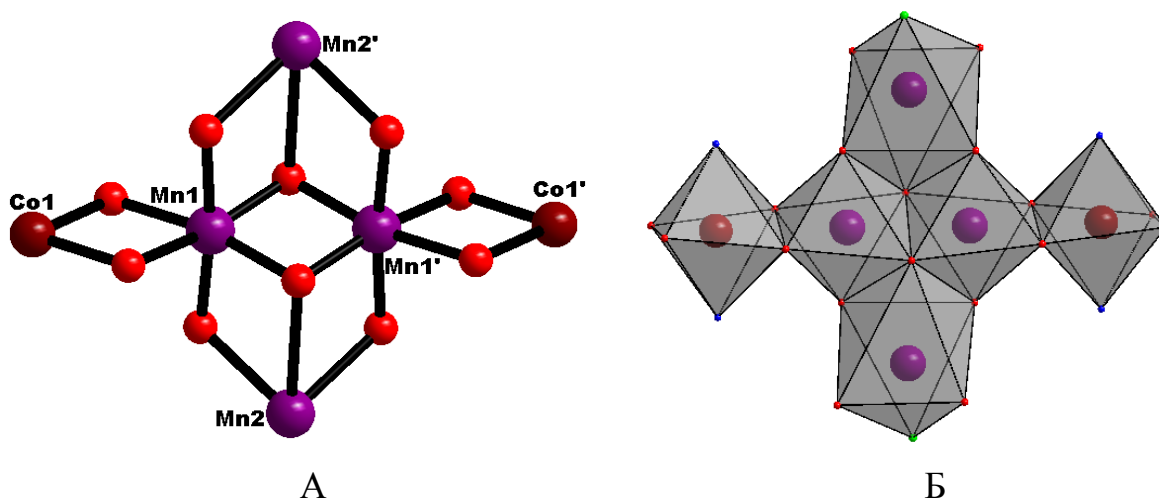


Рис. 3.11. Кулево-стрижнева (А) та поліедрична (Б) презентації гексаядерного фрагмента $\{Co_2Mn^{II}_2Mn^{III}_2(\mu_2-O)_8(\mu_3-O)_2\}$ в комплексі **13**.

Молекулярна структура **13** наведена на рис. 3.12. Координаційне оточення навколо атому Со сформоване виключно донорними атомами лігандів, в той час як до атомів Mn(2) координуються хлоридні аніони та молекули розчинника. Йон Mn(1) має виключно кисневе оточення.

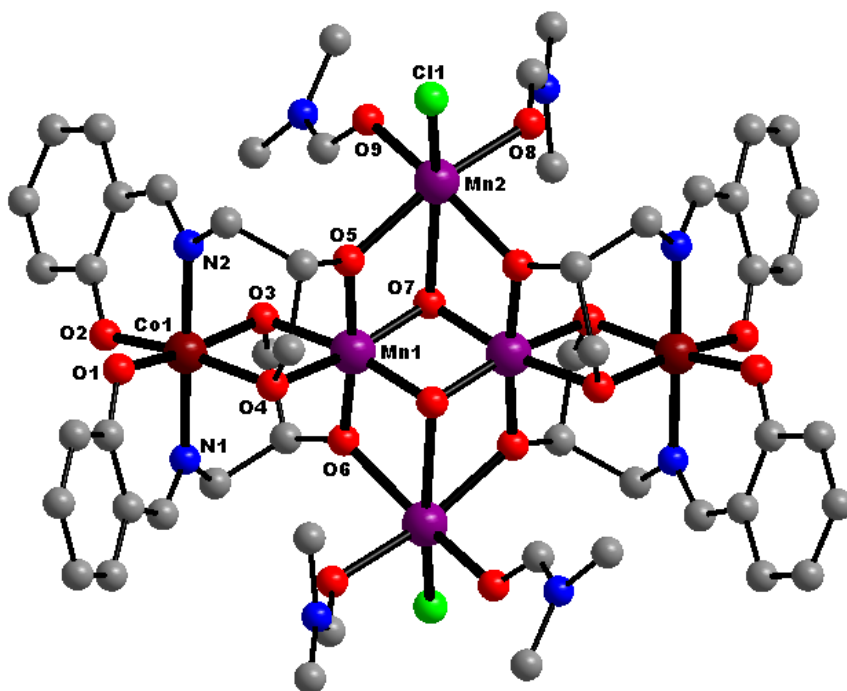


Рис. 3.12. Молекулярна будова комплексу $[\text{Co}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{L}^4)_4\text{Cl}_2(\mu_3\text{-OH})_2(\text{ДМФА})_4]\cdot 2\text{ДМФА}$ (**13**). Молекули розчинника та атоми гідрогену не наведені.

Координаційний поліедр кожного атома металу – викривлений октаедр, причому ступінь деформації октаедрів різний. Так, для атомів Co(1) та Mn(1) спостерігається спотворення геометрії поліедру значно менше, ніж для поліедру Mn(2). Довжини зв'язків Co-(O)N знаходяться в межах 1,8775(14)–1,9478(16) Å. Значення валентних *цис*- та *транс*-кутів лежать в межах 83,505(60)–95,736(62)° та 168,547(59)–178,742(67)°, відповідно. Довжини зв'язків Mn-(O)Cl змінюються в межах 1,8435(13)–2,4080(5) Å. Значення *цис*- та *транс*-кутів варіюють в межах 65,650(45)–102,996(42)° та 152,490(57)–172,774(57)°, відповідно.

Більш детальний аналіз довжин зв'язків металів із донорними атомами дозволяє приписати ступінь окиснення кобальту +3, що дуже добре корелює із літературними даними для поліядерних комплексів кобальту [105-106]. У випадку мангану існують два кристалографічно незалежні атоми, з великою різницею в довжинах зв'язків Mn–O. Так, для атому Mn(1), на основі літературних джерел [107-109], було присвоєно ступінь окиснення +3, тоді як Mn(2) має ступінь окиснення +2. Одержані результати були підтверджені за

допомогою методу валентних зв'язків. Тоді формулу комплексу **13** можна представити як $[\text{Co}_2\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{L}^4)_4\text{Cl}_2(\mu_3\text{-OH})_2(\text{ДМФА})_4]\cdot 2\text{ДМФА}$.

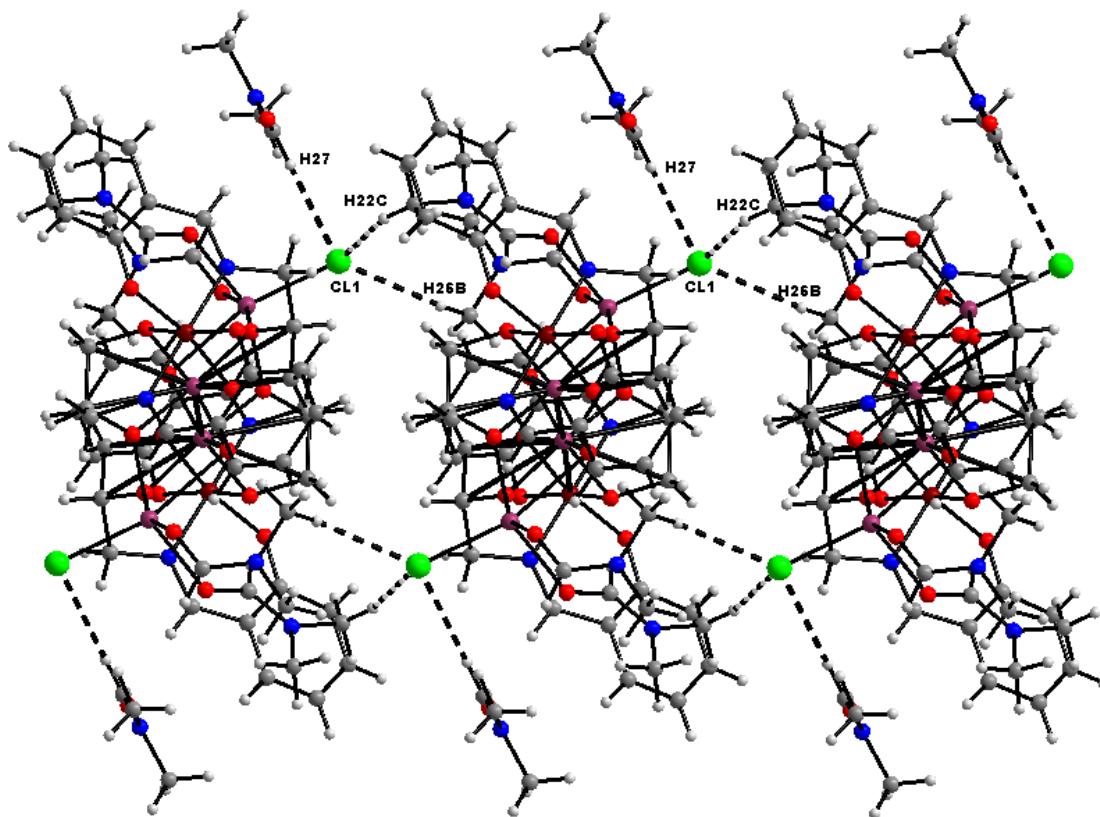


Рис. 3.13. Водневі зв'язки у структурі комплексу **13**.

Також у комплексі були знайдені сильні міжмолекулярні водневі зв'язки $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{Cl}$ [$d(\text{C}27\cdots\text{C}11) = 3,75 \text{ \AA}$, $\angle(\text{C}27\text{-H}27\text{-C}11) = 167^\circ$; $d(\text{C}22\cdots\text{C}11) = 3,66 \text{ \AA}$, $\angle(\text{C}22\text{-H}22\text{C}\text{-C}11) = 152^\circ$; $d(\text{C}26\cdots\text{C}11) = 3,64 \text{ \AA}$, $\angle(\text{C}26\text{-H}26\text{B}\text{-C}11) = 158^\circ$] між координованими та некоординованими молекулами ДМФА та хлорид-аніонами. Тому це дозволяє розглядати сполуку **13** як ланцюгоподібний полімер (рис. 3.13).

Для даного комплексу можна запропонувати таку схему самозбірки (рис. 3.14). Варто зазначити, що дана схема є суцільно теоретичною та базується на літературних даних. Як і у випадку тетраядерних комплексів **7–12** на першому етапі відбувається формування стабільної частинки $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})_2]^{3-}$, до якої в подальшому приєднується катіона мангану із утворенням гетерометалічного фрагмента $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{OH})_2(\text{L})_2]^{2-}$. Присутність гідроксильних груп можна пояснити наявністю в системі води, яка, як

відомо, може поляризуватися під дією Mn^{III} . Подальша самозбірка біядерних частинок в тетрадерні, як у випадку комплексів **7–12**, малоімовірна через однаковість зарядів і, як наслідок, через їх відштовхування. Тому в подальшому можливе приєднання ще одного катіона мангану із утворенням триядерного фрагмента $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}(\text{OH})_2(\text{L})_2]$, який може приєднувати хлорид-аніон із формуванням триядерної частинки $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}(\text{OH})_2(\text{Cl})(\text{L})_2]^-$. Утворені триядерні частинки можуть в подальшому об'єднуватися в гексадерний комплекс **13**.

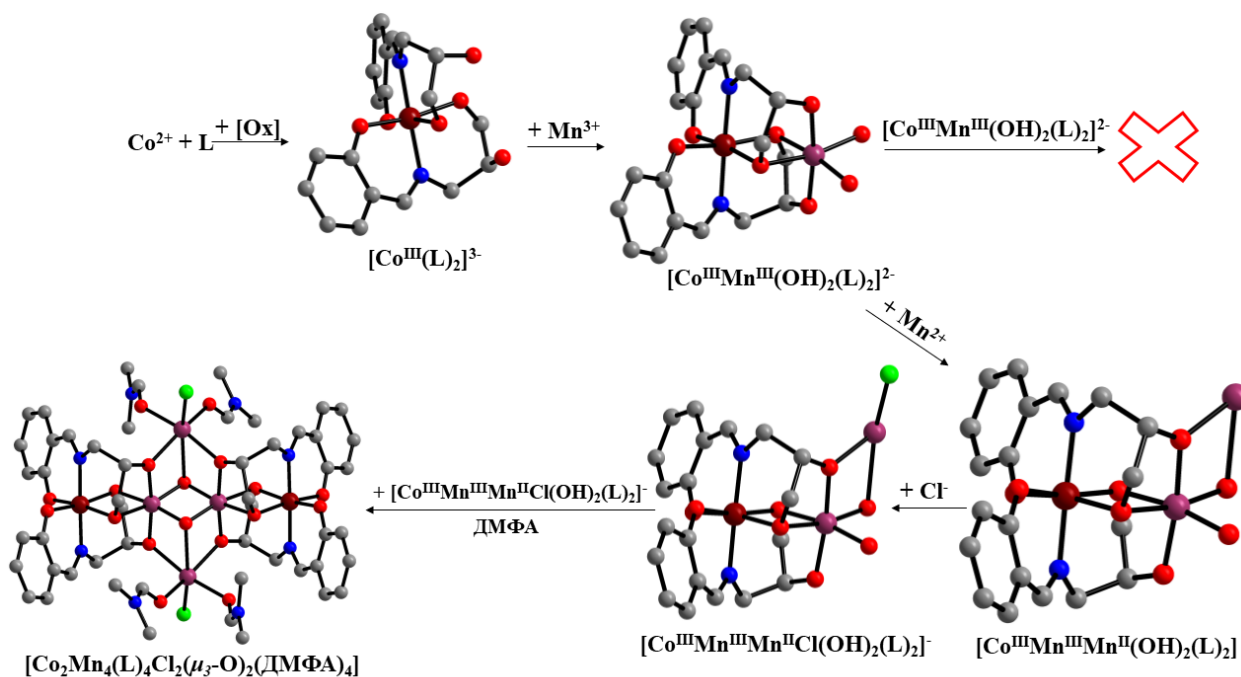


Рис. 3.14. Можлива схема самозбірки для комплексу **13**.

Молекули ДМФА доповнюють координаційну сферу атомів мангану, та утворюють водневі зв'язки з хлорид-аніонами.

3.4. Комплекси із дитіолоновими основами Шиффа

Синтез вихідного ліганду H_2L^{13} для отримання гетерометалічних дитіолонових комплексів проводився із прекурсора 4,5-дібромобензен-1,2-діаміну (рис. 3.15), який був отриманий у великій кількості по методиці синтезу, описаній в літературі [110].

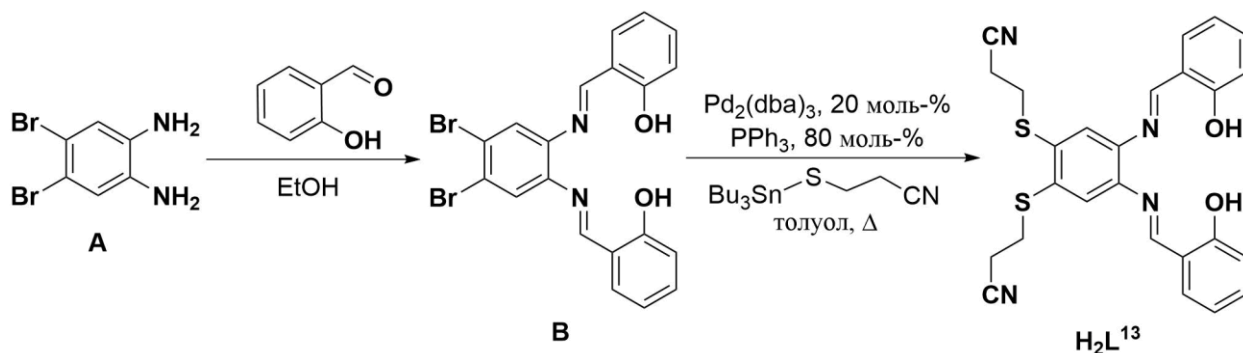


Рис. 3.15. Схема синтезу ліганду H_2L^{13} .

Симетрична основа Шиффа (**B**) була одержана в результаті реакції конденсації із майже кількісним виходом. Прекурсор 3-((трибутилстанил)тіо-пропаннітрил} був синтезований в дві стадії, згідно із оптимізованою методикою (рис. 3.16) [111].

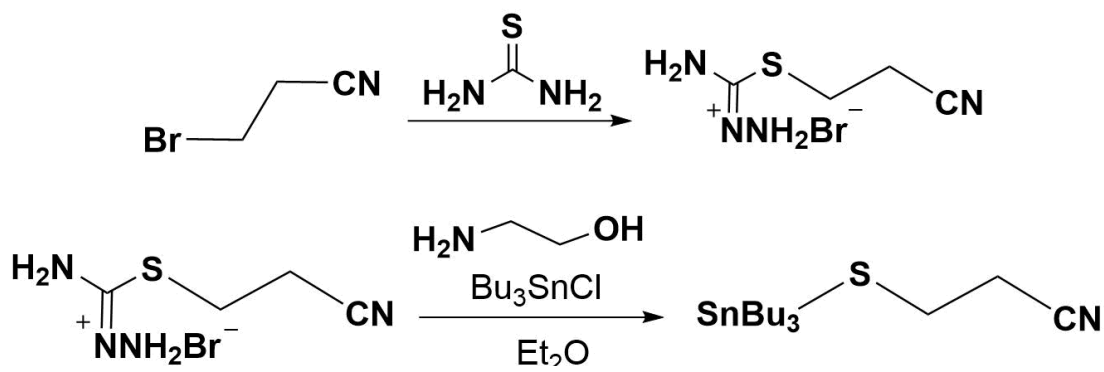


Рис. 3.16. Схема синтезу 3-((трибутилстанил)тіо-пропаннітрилу}.

Ліганд H_2L^{13} був отриманий за реакцією Стілле [112] в присутності паладієвого каталізатора при кип'ятінні в толуолі. Рентгеноструктурний аналіз кристалів, отриманих при дифузії діетилового ефіру в концентрований розчин сполуки в хлороформі, показав що остання кристалізується в триклінній сингонії із однією незалежною молекулою в елементарній комірці (рис. 3.17, A). Молекула ліганду не є плоскою. Так в одній площині лежить центральний бензеновий фрагмент, одна із 3-тіо-пропаннітрильних груп а також фрагмент конденсованого саліцилового альдегіду, тоді як друга тіо-пропаннітрильна група разом із іншою частиною ОШ знаходяться під кутом в 47° до вищезгаданої площини.

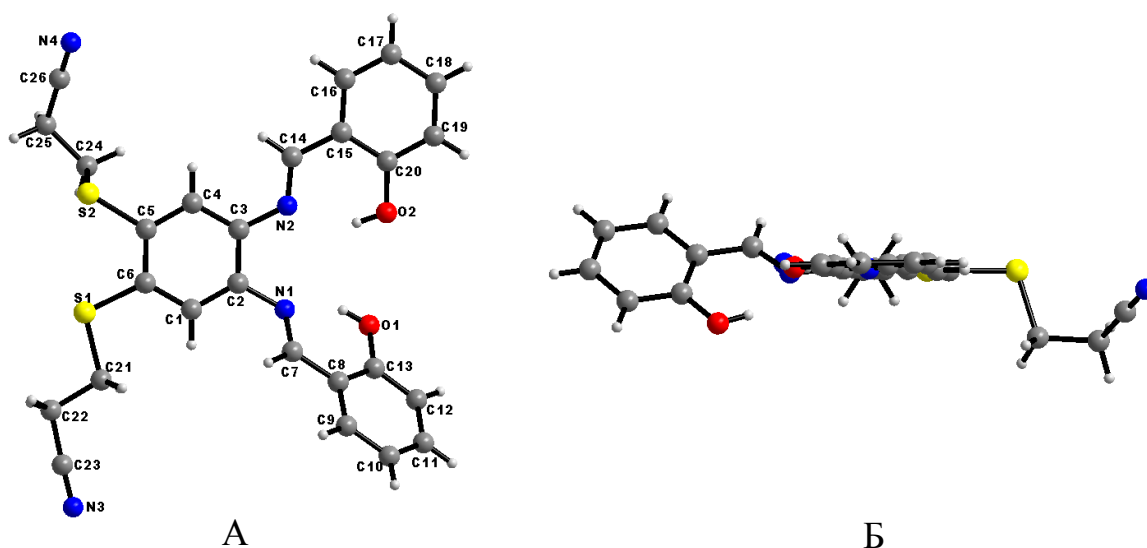


Рис. 3.17. Кристалічна структура ліганду H_2L^{13} (А) та його вигляд збоку (Б).

Основні довжини зв'язків в молекулі ліганду наведені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2.

Основні довжини зв'язків (Å) для H_2L^{13}			
C1—C6	1,3927(19)	C13—O1	1,349(2)
C1—C2	1,394(2)	C14—N2	1,282(2)
C2—C3	1,4055(19)	C14—C15	1,450(2)
C2—N1	1,4107(17)	C15—C16	1,398(2)
C3—C4	1,3981(19)	C15—C20	1,411(2)
C3—N2	1,4079(18)	C16—C17	1,375(2)
C4—C5	1,385(2)	C17—C18	1,391(2)
C5—C6	1,406(2)	C18—C19	1,382(2)
C5—S2	1,7773(14)	C19—C20	1,392(2)
C6—S1	1,7625(14)	C20—O2	1,3460(18)
C7—N1	1,2836(19)	C21—C22	1,531(2)
C7—C8	1,4539(19)	C21—S1	1,8105(15)
C8—C9	1,399(2)	C22—C23	1,463(2)
C8—C13	1,406(2)	C23—N3	1,142(2)
C9—C10	1,381(2)	C24—C25	1,530(2)
C10—C11	1,378(3)	C24—S2	1,8165(16)
C11—C12	1,384(3)	C25—C26	1,458(3)
C12—C13	1,397(2)	C26—N4	1,138(3)

В кристалічній упаковці даної сполуки молекули організовані тиким чином, що будь-яких додаткових взаємодій між ними не спостерігається (рис. 3.18), в тому числі і міжмолекулярних водневих зв'язків.

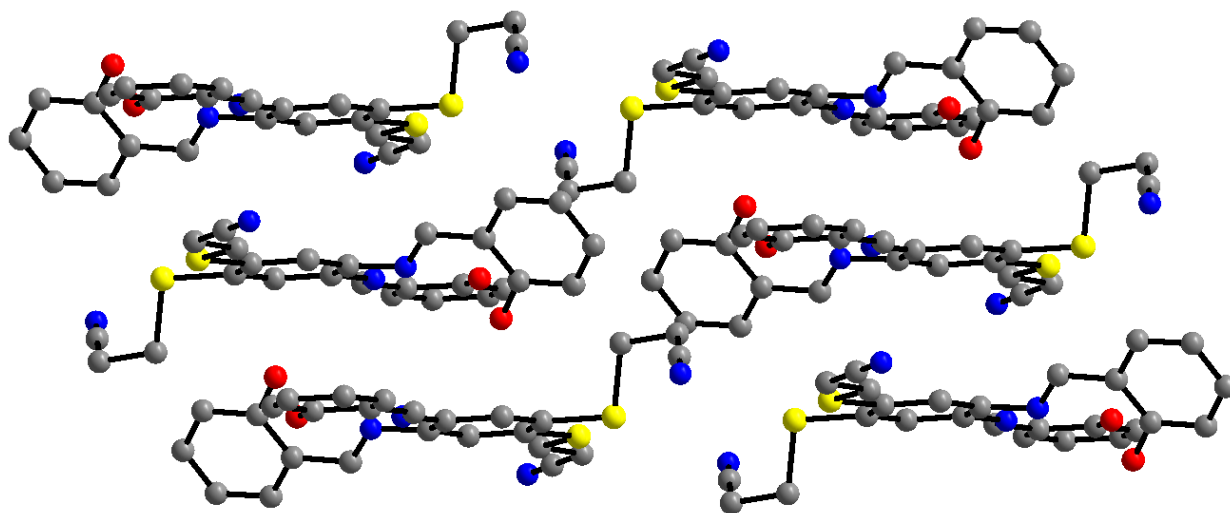


Рис. 3.18. Кристалічна упаковка ліганду H_2L^{13} . Атоми гідрогену не наведені.

Наступним етапом був синтез монOMETALІЧНИХ КОМПЛЕКСІВ із вищеписаною основою Шиффа за методикою синтезу подібних комплексів із симетричними основами Шиффа, які добре відомі і описані в літературі [113-118].

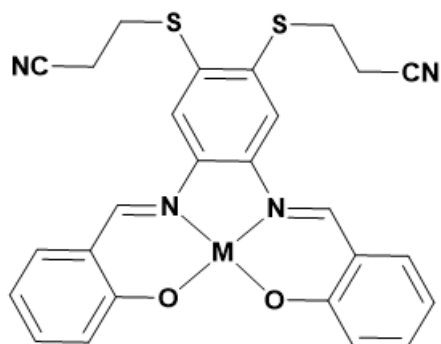


Рис. 3.19. Будова гомометалічних комплексів із H_2L^{13} ($\text{M} - \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$).

Реакцією ацетатів металів, а саме купруму, нікелю або цинку були добуті моноядерні комплекси (рис. 3.19), склад та будову яких було встановлено за допомогою елементного аналізу, MALDI-TOF та, у випадку мідного комплексу, рентгено-структурного аналізу. PCA показав, що монOMETALІЧНИЙ КОМПЛЕКС КУПРУМУ $[\text{CuL}^{13}] \cdot 0,5\text{CH}_3\text{OH}$ (**14**) кристалізується в моноклінній сингонії із молекулою розчин-

ника (рис. 3.20, А). Координуючись до йону купруму ліганд змінює свою геометрію: вся ароматична система, знаходиться в одній площині, тоді як дві 3-тіо-пропаннітрильні групи відходять від неї в різні боки (рис. 3.20, Б).

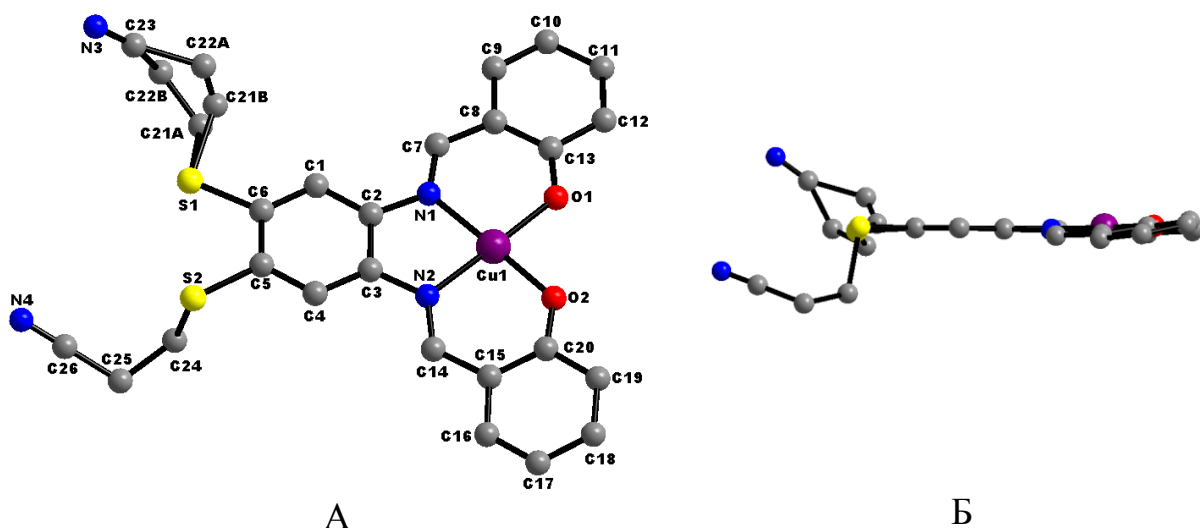


Рис. 3.20. Кристалічна структура $[\text{CuL}^{13}] \cdot 0,5\text{CH}_3\text{OH}$ (**14**) (А) та її вигляд збоку (Б). Молекули розчинника та атоми гідрогену не наведені.

Йон купруму знаходиться в майже ідеальному плоскочватратному оточенні. Довжини зв'язків Cu–O та Cu–N відповідно дорівнюють 1,8932(25), 1,8909(22) Å; 1,9406(23), 1,9567(25) Å. Цис-кути N(O)–Cu–N(O) лежать в межах 84,108(99)–94,046(98)°, тоді як *транс*-кути O–Cu–N мають майже однакові значення 177,612(99) та 177,868(95)°. Наведені структурні характеристики є подібними до тих мідних комплексів із симетричними основами Шиффа, що були описані в літературі [119-121].

Була зроблена спроба використати комплекс **14** як металоліганд для одержання гетерометалічних сполук. Нижче наведена схема синтезу гетерометалічного триядерного Cu/Ni/Cu комплексу.

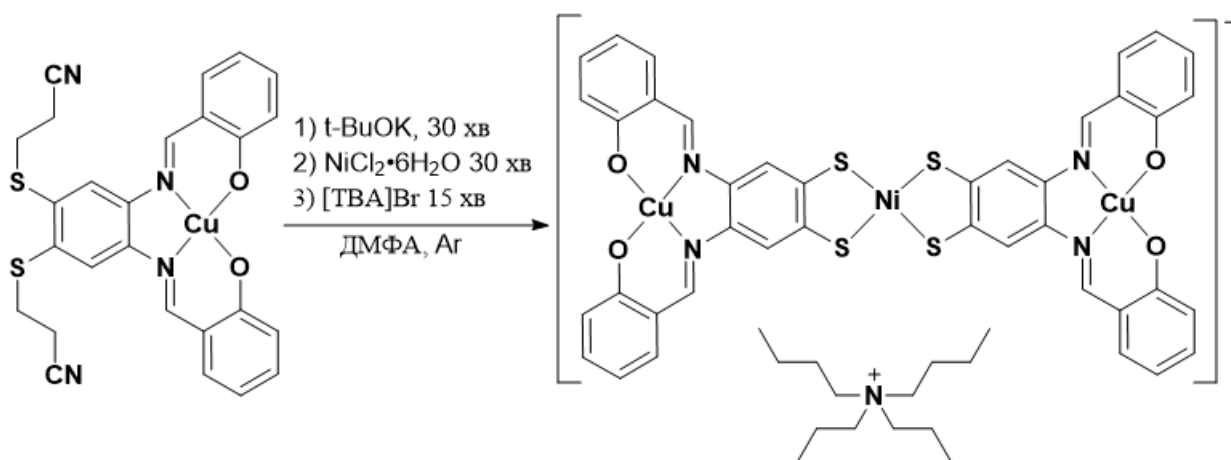


Рис. 3.21. Схема синтезу гетерометалічного комплексу **15**.

Синтез проходить в три стадії і не є складним. На першій стадії відбувається депротекція тіолатних груп під дією основи (в даному випадку *трет*-бутоксиду калію) в розчині ДМФА в атмосфері аргону. *Трет*-бутоксид калію був вибраний через великий розмір аніона щоб уникнути побічних реакцій нуклеофільного заміщення при комплексоутворенні, які можуть мати місце при використанні метилату натрію. Генерування дитіолат-йону відбувається відразу після додавання основи, що можна дуже легко помітити візуально через зміну кольору реакційної суміші. Нікель хлорид гексагідрат додається на наступному етапі, що приводить до утворення дитіоленового комплексу. Останнім додають тетрабутиламоній бромід ([ТВА]Br) як джерело протийону, що покращує розчинність цільового продукту. Варто зазначити, що в літературі найбільше прикладів дитіоленових комплексів саме із ТВА⁺ катіоном, хоча відомі приклади застосування для аналогічних цілей інших об'ємних катіонів, наприклад тетрафенілфосфонію (PPh₄⁺) [122-124] або тетраетиламонію (TEA⁺) [125-126]. Після закінчення реакції ДМФА випаровують під пониженим тиском на роторному випарювачі й осад розчиняють в дихлорометані.

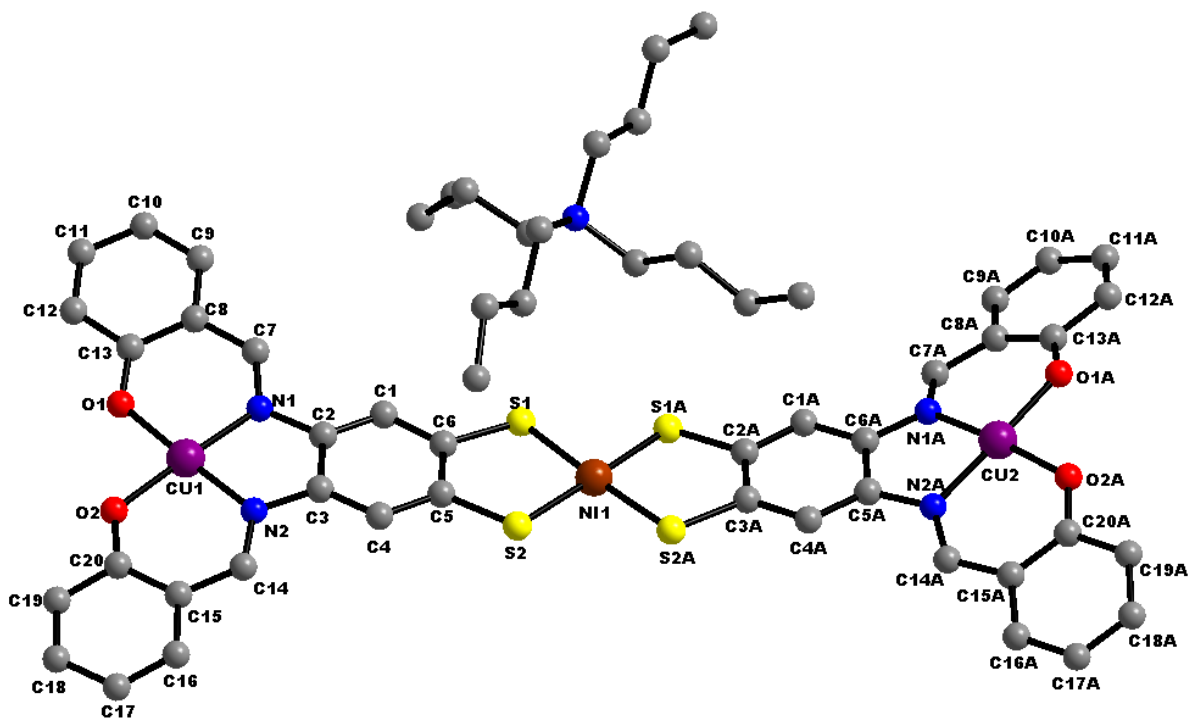


Рис. 3.22. Будова комплексу [ТВА]₂[{Cu(L¹³)₂}₂Ni]₂·2CH₂Cl₂ (**15**). Молекули розчинника та атоми гідрогену не наведені.

Кристали, придатні для РСА, були отримані шляхом дифузії парів пентану в розчин комплексу в дихлорометані. Комплекс $[\text{TVA}]_2[\{\text{Cu}(\text{L}^{13})_2\}_2\text{Ni}]_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**15**) кристалізується в триклінній сингонії із двома молекулами розчинника (рис. 3.22).

Геометрія комплексного аніона $[\{\text{Cu}(\text{L}^{13})_2\}_2\text{Ni}]^-$ є майже плоскою (рис. 3.23), що характерно для дітіолоєвих комплексів. Однак при більш детальному аналізі було помічено, що один із фрагментів $\{\text{Cu}(\text{L}^{13})_2\}$ трохи виходить за межі площини через взаємодію із депротонуваним фенолятним атомом кисню від сусіднього аніона (рис. 3.23). Таким чином, структуру комплексу **15** можна розглядати як димерну через додаткову взаємодію одного із йонів купруму із сусіднім фрагментом.

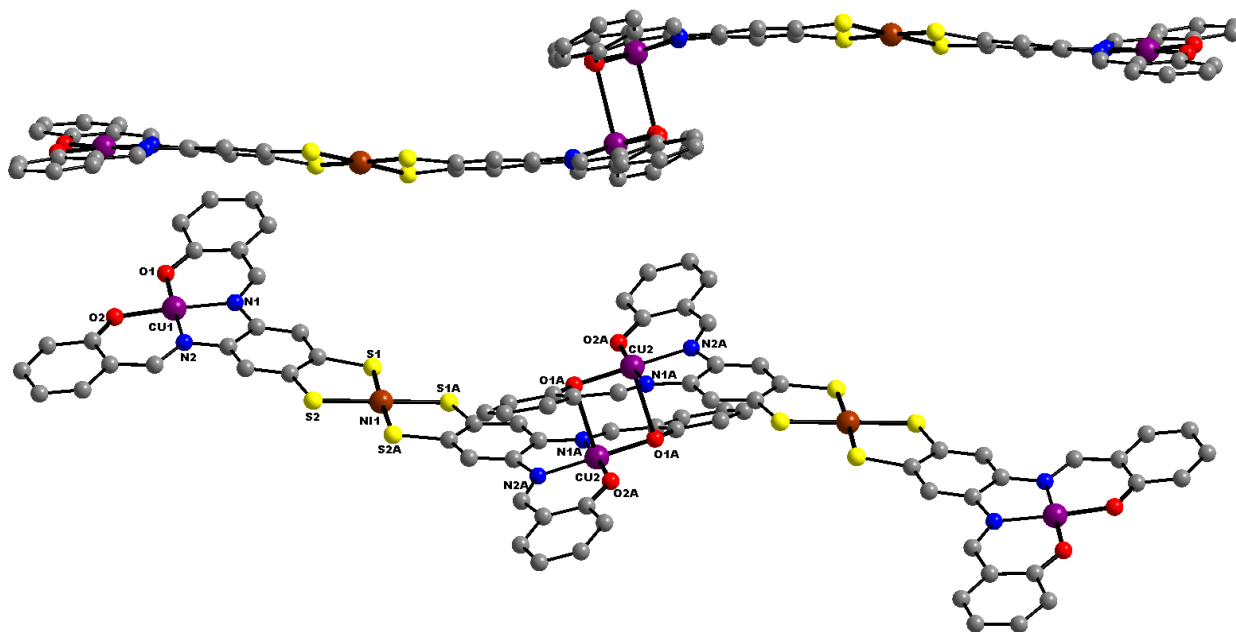


Рис. 3.23. Будова аніона сполуки **15**. Катіони TVA^+ , молекули розчинника та атоми гідрогену не наведені.

Атоми металів Ni1 та Cu1 мають майже ідеальне плоско-квадратне оточення, утворене атомами сульфуру у випадку нікелю та кисню із нітрогеном від основи Шиффа для купруму. Довжини зв'язків Ni–S лежать в межах від 2,1422(18) до 2,1664(19) Å. Цис-кути S–Ni–S знаходяться в межах 85,810(66)–92,295(69)°, тоді як *транс*-кути майже однакові 177,975(77) та 177,130(79)°. Значення довжин зв'язків Cu(1)–O та Cu(1)–N відповідно дорівнюють 1,8657(39), 1,8745(43) Å; 1,8998(43), 1,9200(47) Å та є меншими

ніж відповідні довжини у вихідному прекурсорі $[\text{CuL}^{13}] \cdot 0,5\text{CH}_3\text{OH}$ (**14**). Значення *цис*- та *транс*-кутів $\text{N}(\text{O})\text{--Cu}(1)\text{--N}(\text{O})$ є близькі до кутів в гомометалічному комплексі.

Координаційний поліедр іншого атому міді $\text{Cu}2$ – квадратна піраміда. Координація оксигену від фенолятної групи основи Шиффа призводить до невеликої деформації оточення. Так, екваторіальні зв'язки $\text{Cu}(2)\text{--O}$ та $\text{Cu}(2)\text{--N}$ є більш видовженими, порівняно із $\text{Cu}1$, і складають відповідно 1,8973(49) та 1,8906(51) Å; 1,9249(50) та 1,9284(50) Å. Аксиальний зв'язок $\text{Cu}(2)\text{--O}(1\text{A})$ має значення 2,6303(59) Å. В літературі описаний всього лише один димер міді із аналогічним типом зв'язування атомів міді через фенолятний кисень від сусідньої молекули [127]. Довжина аксіального зв'язку $\text{Cu}\text{--O}$ в даному випадку має значення 2,783(11) Å, який значно довший, ніж для комплексу **15**. Відстані $\text{Cu}\cdots\text{Ni}$, в межах одного аніона дорівнюють 8,0743(15) та 8,1239(14) Å, в той час відстань $\text{Cu}(2)\cdots\text{Cu}(2)$ значно коротша і складає 3,1884(17) Å (у подібному димері, описаному в літературі, це значення становить 3,436 Å).

В кристалічній упаковці аніони утворюють порожнини, в яких розміщені катіони TVA^+ та некоординовані молекули дихлорометану (рис. 3.24).

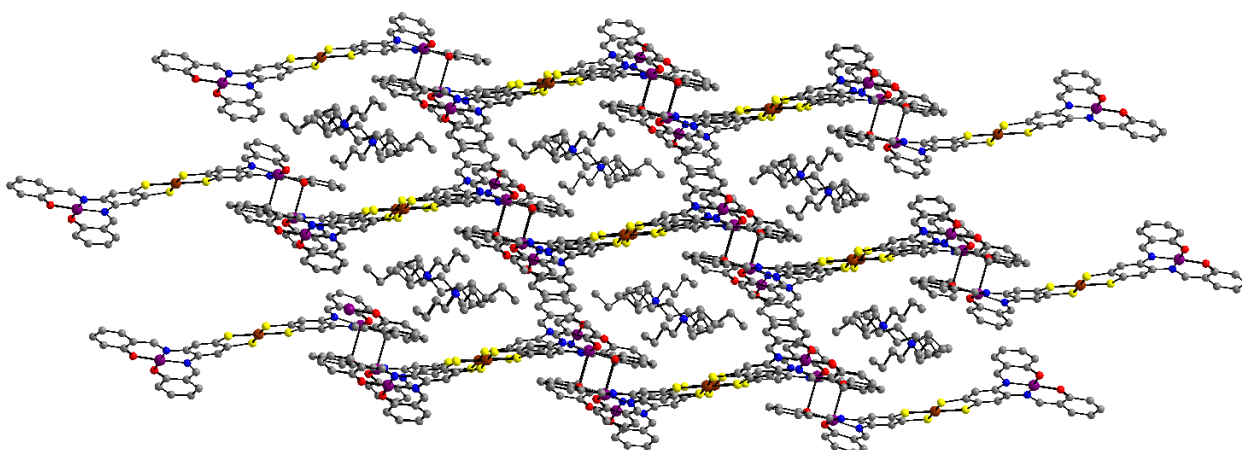


Рис. 3.24. Кристалічна упаковка комплексу $[\text{TVA}]_2[\{\text{Cu}(\text{L}^{13})_2\}_2\text{Ni}]_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**15**). Молекули розчинника та атому гідрогену не наведено.

Також було синтезовано ряд гомометалічних комплексів купруму та нікелю з двома різними комплексними катіонами та досліджено вплив

останніх на упаковку комплексів. Схема синтезу нових гомометалічних комплексів нікелю та купруму наведена на рис. 3.25 (де основа – *t*-BuOK, [TBA]OH, cat⁺ – TBA, PPh₄).

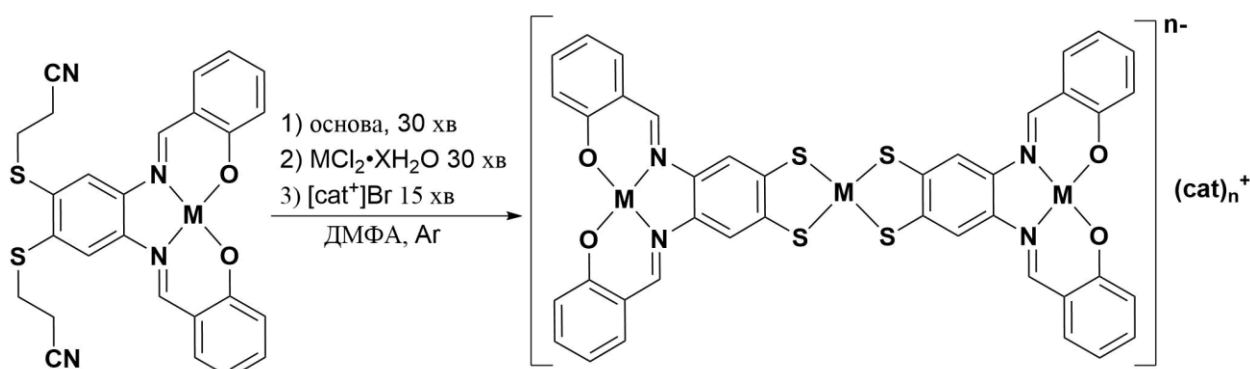


Рис. 3.25. Схема синтезу гомометалічних комплексів **16** (M – Ni, cat⁺ – TBA), та **17** (M – Cu, cat⁺ – TBA), **18** (M – Ni, cat⁺ – PPh₄) та **19** (M – Cu, cat⁺ – PPh₄).

У цілому методика синтезу комплексів є подібною до синтезу сполуки **15**, за виключенням того, що в якості основи замість *t*-BuOK інколи використовували [TBA]OH, що значно збільшувало вихід цільового продукту та скорочувало час синтезу, так як остання основа містить в собі одразу і протийон. Кристали, придатні для PCA, були отримані шляхом повільного випаровування розчину комплексу в дихлорометані під вакуумом. Комплекси $[TBA]_2[\{Ni(L^{13})_2\}_2Ni] \cdot 6CH_2Cl_2$ (**16**) та $[TBA]_2[\{Cu(L^{13})_2\}_2Cu] \cdot 5CH_2Cl_2$ (**17**) кристалізуються в моноклінній та триклінній сингоніях відповідно та містять у своєму складі некоординовані молекули розчинника. Основою кожної сполуки є комплексний триядерний аніон $[\{M(L^{13})_2\}_2M]^{2-}$. Геометрія аніона є лінійною і додаткових взаємодій між аніонами, як у випадку сполуки **15**, знайдено не було (рис. 3.26). Також методом рентгеноструктурного аналізу було зафіксовано наявність в обох сполуках (**16** та **17**) двозарядженого аніона $[\{M(L^{13})_2\}_2M]^{2-}$, що є дуже рідкісним явищем серед дитіолонових комплексів. Найбільш поширеним для 3d-металів є існування однозаряджено катіона, як було встановлено для сполуки **15**.

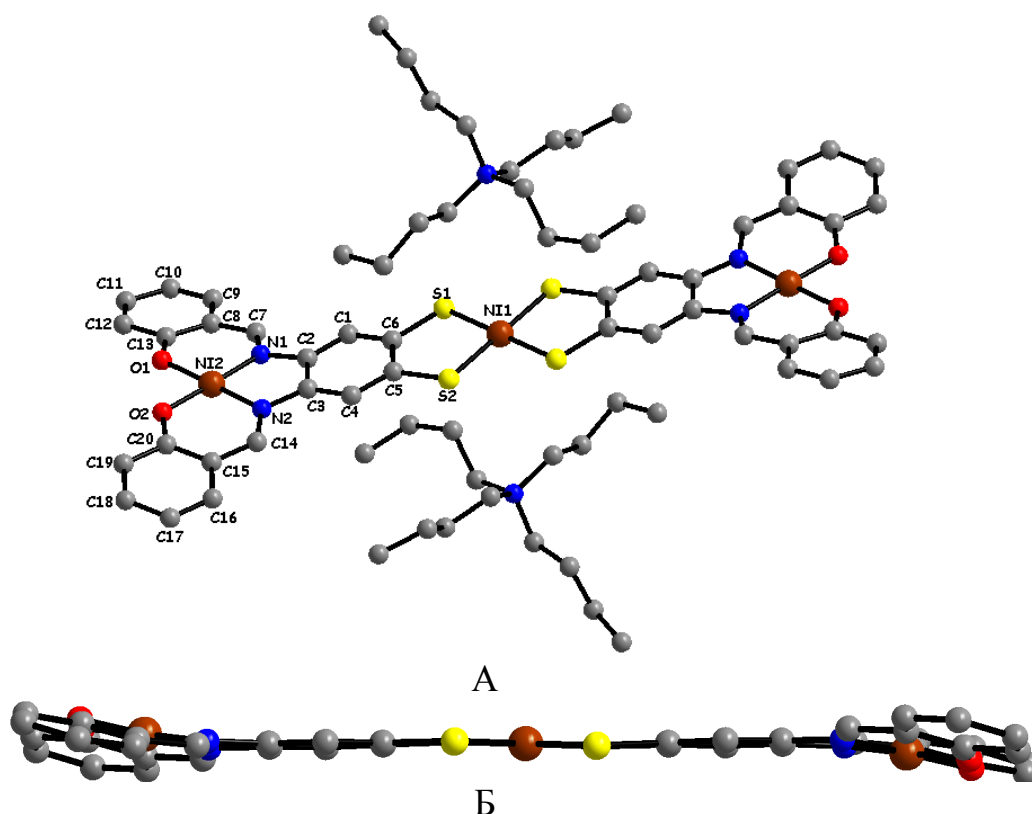


Рис. 3.26. Молекулярна будова комплексу $[TBA]_2[\{Ni(L^{13})_2\}_2Ni] \cdot 6CH_2Cl_2$ (А) (**16**) та планарна будова його комплексного аніона (Б). Молекули розчинника та атоми гідрогену не наведені. Будова $[TBA]_2[\{Cu(L^{13})_2\}_2Cu] \cdot 5CH_2Cl_2$ (**17**) є подібною, тому не наводиться.

У комплексі **16** всі атоми нікелю мають плоскочватратне оточення. Довжини зв'язків Ni(1)–S мають значення 2,1571(7) та 2,1771(7) Å. Значення *цис*-кутів S–Ni(1)–S дорівнює 88,25(3) та 91,75(3)°, тоді як *транс*-кутів – 180°. Значення довжин зв'язків Ni(2)–O та Ni(2)–N відповідно дорівнюють 1,841(2), 1,853(2) Å; 1,860(3), 1,869(3) Å. Довжини зв'язків для сполуки купруму **17** в цілому є подібними, хоча обидва комплекси не є ізоструктурними. Всі атоми купруму знаходяться в плоскочватратному оточенні із довжини зв'язків Cu(1)–S – 2,2585(17) та 2,2592(18) Å. Значення довжин зв'язків Cu(2)–O та Cu(2)–N відповідно дорівнюють 1,899(5) та 1,902(4) Å; 1,958(5) та 1,961(5) Å.

В кристалічних упаковках обох комплексів простежується подібна організація комплексних аніонів. Останні формують паралельні шари, які додатково стабілізовані $\pi \cdots \pi$ стекінговими взаємодіями (рис. 3.27). При більш детальному аналізі цих контактів було виявлено, що для комплексу нікелю **16**

вони утворені лише між фенольними кільцями, тоді як у випадку сполуки **17** спостерігається значна частина взаємодій іону купруму та фенольного кільця. Довжини цих контактів для комплексів нікелю **16** та купруму **17** відповідно складають 3,758 та 3,407 Å.

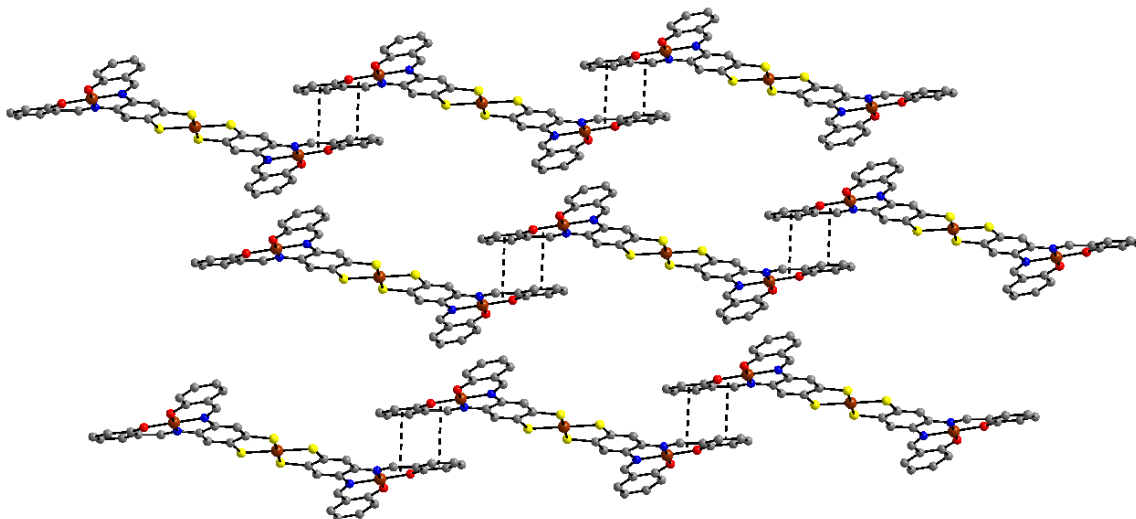


Рис. 3.27. $\pi \cdots \pi$ Стекінгові взаємодії в комплексі (**16**).

Рентгеноструктурний аналіз комплексів $[\text{PPh}_4][\{\text{Ni}(\text{L}^{13})_2\}_2\text{Ni}] \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**18**) та $[\text{PPh}_4][\{\text{Cu}(\text{L}^{13})_2\}_2\text{Cu}] \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**19**) встановив, що вони є ізоструктурними та кристалізуються в орторомбічній сингонії. На відміну від сполук **16**, **17**, їх основу складає однозаряджений аніон $[\{\text{M}(\text{L}^{13})_2\}_2\text{M}]^-$, який має лінійну геометрію (рис. 3.28).

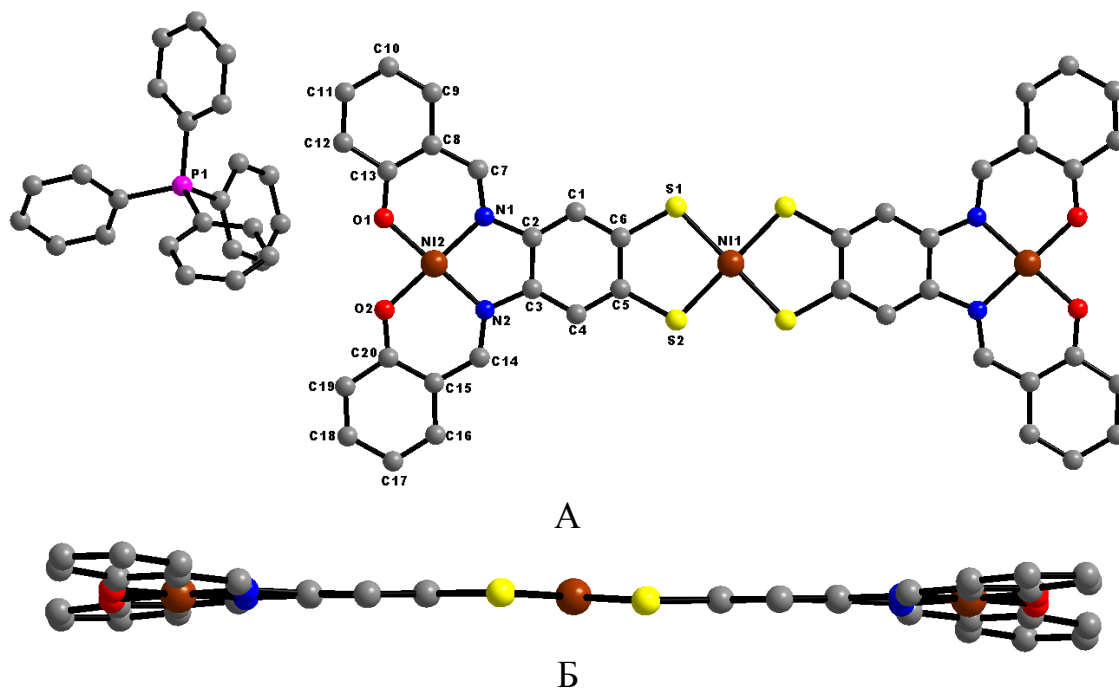


Рис. 3.28. Молекулярна будова комплексу $[\text{PPh}_4][\{\text{Ni}(\text{L}^{13})_2\}_2\text{Ni}] \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (А) (**18**) та планарна будова комплексного аніона (Б). Молекули розчинника та атоми гідрогену не наведені.

Всі атоми нікелю мають плоскочватратне оточення. Довжини зв'язків $\text{Ni}(1)\text{--S}$ мають значення 2,1431(8) та 2,1548(7) Å. Значення *цис*-кутів $\text{S--Ni}(1)\text{--S}$ дорівнюють 87,619(27) та 92,381(20)°, *транс*-кутів – 180°. Дані значення вказують на те, що деформованість координаційного поліедру для центрального атома нікелю у комплексі **18** є значно меншою, ніж для **15**. Значення довжин зв'язків $\text{Ni}(2)\text{--O}$ та $\text{Ni}(2)\text{--N}$ відповідно дорівнюють 1,8458(24), 1,8506(24) Å; 1,8780(29), 1,8727(24) Å.

Так як комплекс $[\text{PPh}_4][\{\text{Cu}(\text{L}^{13})_2\}_2\text{Cu}] \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**19**) є ізоструктурним до **18**, значення довжин зв'язків металів із донорними атомами ліганду не дуже відрізняються між собою. Зв'язки $\text{Cu}(1)\text{--S}$ мають значення 2,1725(12) та 2,1762(10) Å. Значення довжин зв'язків $\text{Cu}(2)\text{--O}$ та $\text{Cu}(2)\text{--N}$ відповідно дорівнюють 1,894(3), 1,915(4) Å; 1,945(4), 1,966(4) Å.

Кристалічна упаковка комплексу **18** (рис. 3.29) організована подібним чином, як і для **17**. Комплексні аніони утворюють порожнини, в яких розміщені катіони PPh_4^+ та некоординовані молекули дихлорометану.

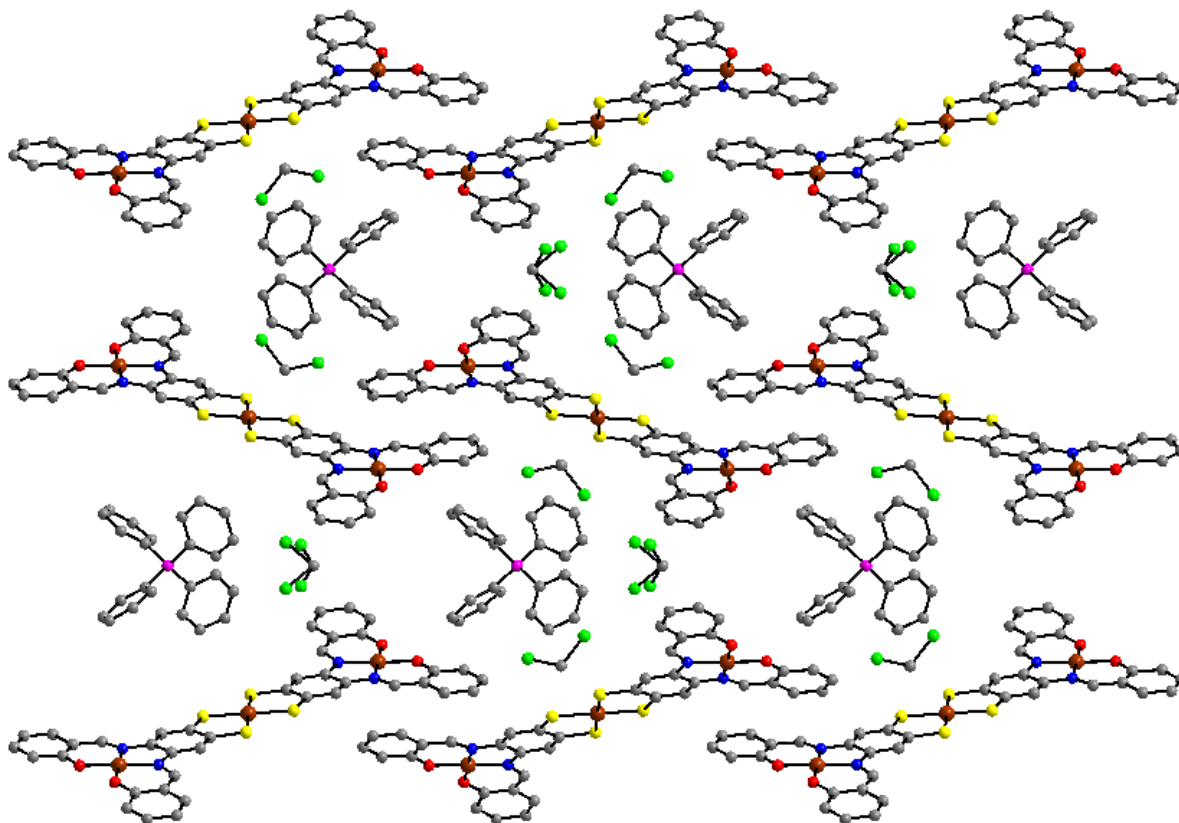


Рис. 3.29. Кристалічна упаковка комплексу $[\text{PPh}_4][\{\text{Ni}(\text{L}^{13})_2\}_2\text{Ni}] \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**18**). Атому гідрогену не наведено. Упаковка $[\text{PPh}_4][\{\text{Cu}(\text{L}^{13})_2\}_2\text{Cu}] \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**19**) є подібною, тому не наводиться.

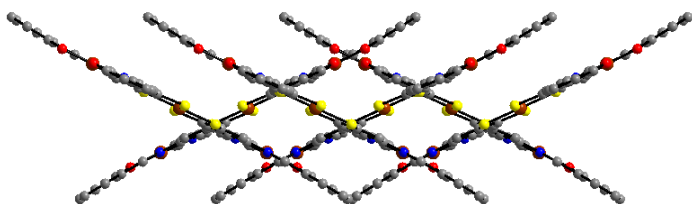


Рис. 3.30. Розташування комплексних аніонів в комплексі **18**.

В упаковці сполуки **18** комплексні аніони лежать паралельно один до одного, утворюючи два типи шарів (рис. 3.30), які розміщені один відносно одного під кутом 51° .

Відстань між сусідніми аніонами в межах одного шару достатньо велика ($>7 \text{ \AA}$), але були знайдені міжаніонні $\pi \cdots \pi$ стекінгові взаємодії (рис. 3.31). Довжини цих контактів для комплексу нікелю **18** та купру-му **19** відповідно складають $3,685$ та $3,668 \text{ \AA}$.

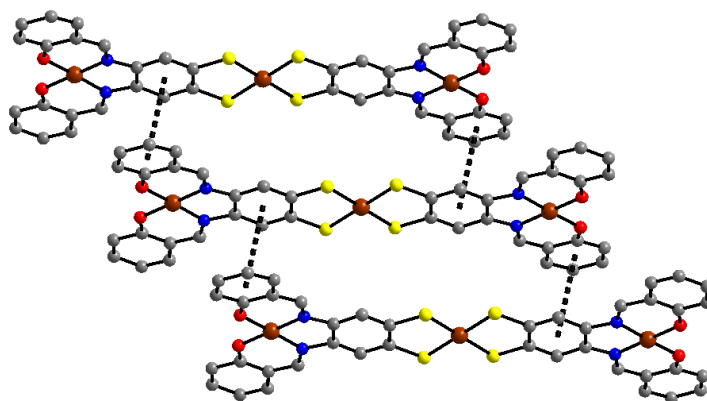


Рис. 3.31. $\pi \cdots \pi$ Стекінгові взаємодії в комплексі $[\text{PPh}_4][\{\text{Ni}(\text{L}^{13})_2\}_2\text{Ni}] \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**18**).

3.4.1. Дослідження провідних властивостей

Дослідження провідних властивостей, проведене для гомометалічних дитіолонових комплексів нікелю, показали, що сполуки мають подібні характеристики. Залежність питомого опору від температури для комплексів **16**, **18** (рис. 3.32) вказує, що досліджувані сполуки мають напівпровідникові властивості із значенням провідності при кімнатній температурі порядку $10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (табл. 3.3).

Таблиця 3.3.

Значення електропровідності та енергії активації для комплексів **16**, **18**

Сполука	$\sigma_{294}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$E_a, \text{ eV}$
---------	--	-------------------

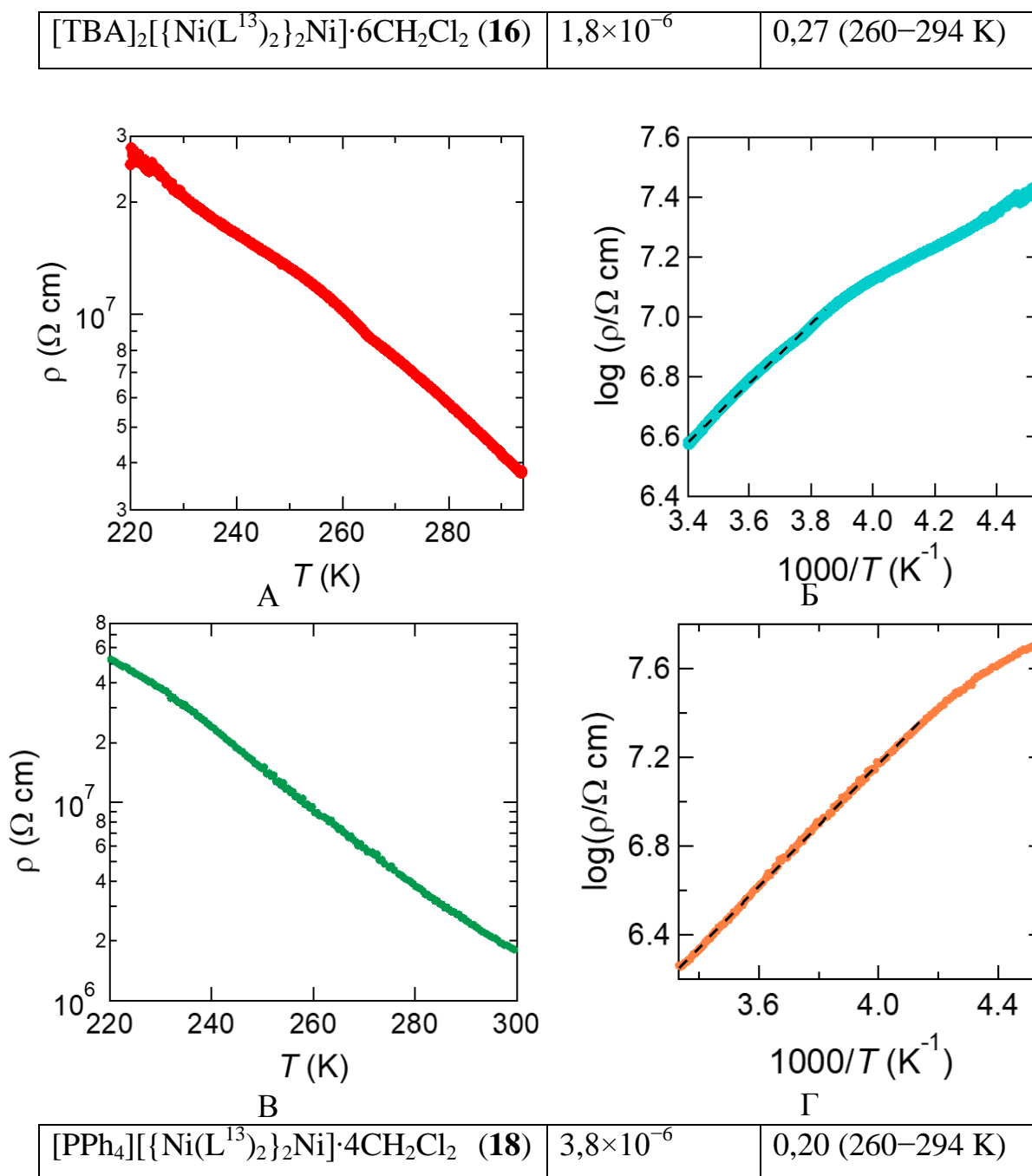


Рис. 3.32. Залежності питомого опору від температури для **16** (А), **18** (В) та логарифмічна залежність ρ від оберненої температури для **16** (Б), **18** (Г).

Присутність в кристалічній упаковці коротких $\pi \cdots \pi$ взаємодій між сусідніми комплексними аніонами в сполуках **16** та **18** створює можливості для делокалізації електронів і, як наслідок, до виникнення провідності. У випадку досліджених сполук низькі значення провідності можуть бути пояснені наявністю в упаковці великого за розміром PPh_4^+ катіона (для **18**) та

наявністю двох спарених електронів на зовнішніх молекулярних орбіталях сполуки **16**.

Гомометалічні комплекси купруму **17**, **19** та гетерометалічний комплекс **15** не досліджувалися через малий розмір кристалів та їх ламкість.

3.5. Магнітні властивості

3.5.1. Тетраядерні кубанові комплекси Cu^{II}_3/Mn^{III}

Результати дослідження магнітних властивостей комплексів **1-5** наведені на рис. 3.32. Теоретичне значення $\mu_{\text{еф.}}$ для системи із трьох атомів Cu(II) та одного атому Mn(III) може бути розраховане за формулою $\mu_{\text{еф.}} = [3g_{\text{Cu}}^2 S_{\text{Cu}}(S_{\text{Cu}} + 1) + g_{\text{Mn}}^2 S_{\text{Mn}}(S_{\text{Mn}} + 1)]^{1/2} \mu_B$ та складає 5,7 М.Б. (всі значення $g = 2,0$; $S_{\text{Cu}} = 1/2$, $S_{\text{Mn}} = 2$). З пониженням температури від кімнатної ефективний магнітний момент для комплексу **1** поступово зменшується від значення $\mu_{\text{еф.}} = 5,54$ М.Б. до 1,98 М.Б. при 2 К (рис. 3.33, А, Б). Це є свідченням домінування антиферромагнітних взаємодій між магнітними центрами. Значення молярної магнітної сприйнятливості зростає при зменшенні температури до 2,0 К і вказує, що стан із $S > 0$ є основним. Розраховане граничне значення молярної намагніченості ($M_1 = M_{\text{mol}}/N_A \mu_B = 3g_{\text{Cu}} S_{\text{Cu}} + g_{\text{Mn}} S_{\text{Mn}}$) становить 7 для $S = 7/2$. Експериментальне значення M_1 при $T = 2,0$ К становить 1,2, що підтверджує домінування антиферромагнітних взаємодій. Для моделювання магнітної поведінки був використаний такий гамільтоніан:

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

($a = x, y, z$), де перший член відповідає ізотропному обміну, другий – розщепленню в нульовому полі, третій – Зеєманівському розщепленню.

Заключні значення магнітних параметрів наведені в таблиці 3.4, з якої видно, що магнітні властивості комплексів **1** і **2** та **3** і **4** є подібними. В комплексах наявні антиферромагнітні взаємодії середньої сили між металічними центрами (Mn···Mn, Cu···Cu, Mn···Cu).

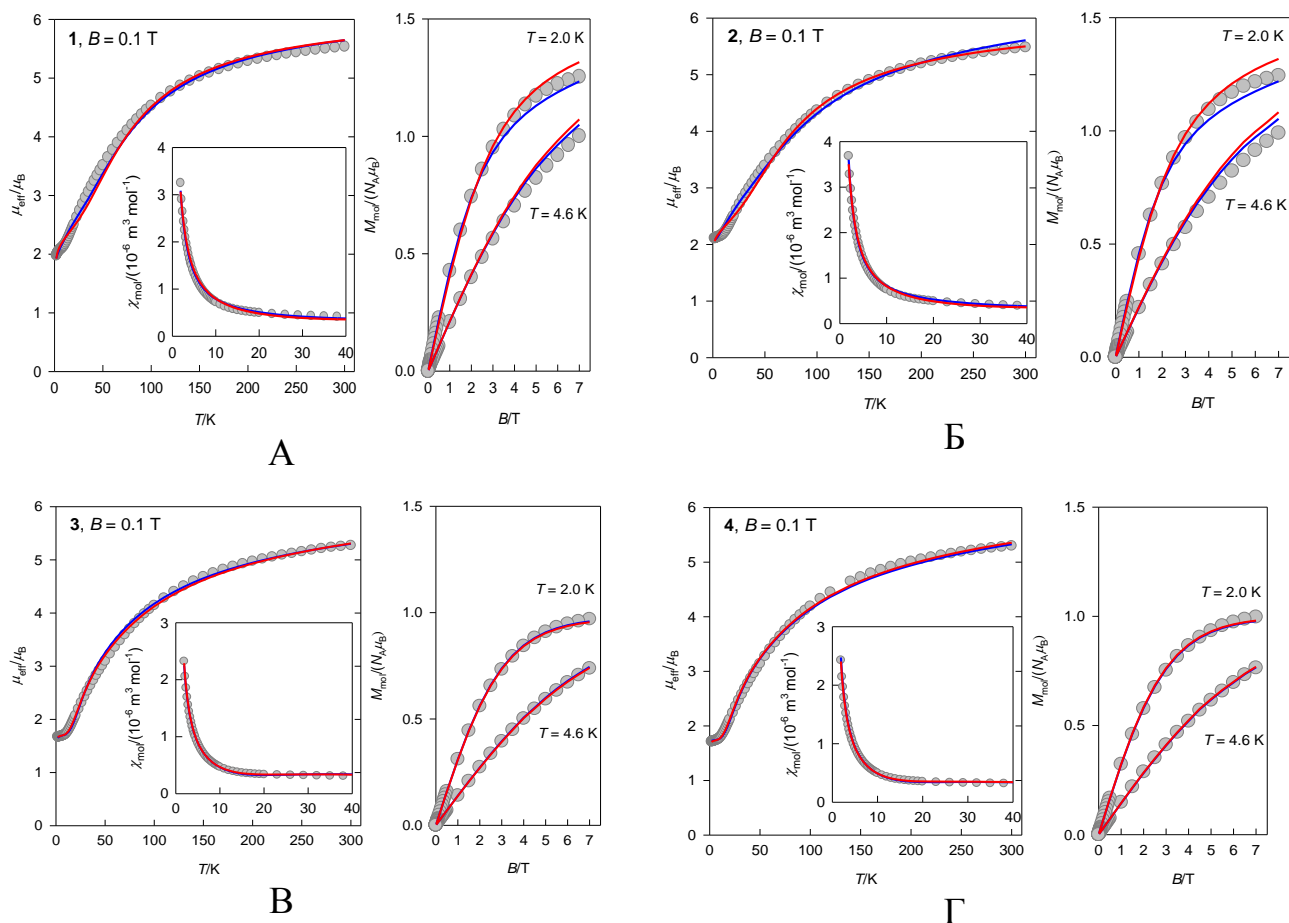


Рис. 3.33. Температурні залежності $\mu_{\text{эф.}}$ (зліва), $\chi_{\text{mol.}}$ (вкладка зліва) та залежності намагніченості від напруженості магнітного поля (справа) для комплексів **1** (А), **2** (Б), **3** (В), **4** (Г) (о – експериментальні значення, суцільна лінія – розраховані залежності).

Таблиця 3.4.

Магнітні параметри для комплексів **1-5**

Сполука	g_{Mn}	g_{Cu}	J_2/hc	J_4/hc	D_{Mn}/hc	$(zj)/hc$	$\chi_{\text{ТМ}}$	$R(\chi)/\%$	$R(M)/\%$
1	1,859	2,313	-54,8	-27,0	-13,6	-0,075	+0,2	4,0	3,4
2	1,869	2,349	-54,8	-27,0	-14,4	-0,013	+14,4	3,5	4,3
3	1,988	2,009	-45,0	-37,5	-2,8	-0,079	+12,2	2,2	0,7
4	2,000	2,000	-52,5	-39,1	-2,5	~0	+15,0	1,9	1,0
5	1,851	2,178	-22,7	-11,6	-23,4	0,268	+40,0	2,5	3,3

Сполука **5** складається із двох $\{\text{Cu}^{\text{II}}_3\text{Mn}^{\text{III}}\}$ кубанових фрагментів відкритого типу та одного $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{NCS})_4]^{2-}$ аніона. Теоретичне значення $\mu_{\text{еф.}}$ розраховане за формулою $\mu_{\text{еф.}} = [6g_{\text{Cu}}^2 S_{\text{Cu}}(S_{\text{Cu}} + 1) + 2g_{\text{Mn}}^2 S_{\text{Mn}}(S_{\text{Mn}} + 1) + g_{\text{Mn}'}^2 S_{\text{Mn}'}(S_{\text{Mn}'} + 1)]^{1/2} \mu_{\text{B}}$, складає 10,34 М.Б. (всі значення $g = 2,0$, $S_{\text{Cu}} = 1/2$, $S_{\text{Mn}} = 2$, $S_{\text{Mn}'} = 5/2$). При кімнатній температурі значення $\mu_{\text{еф.}}$ є набагато вищим (12,7 М.Б.) завдяки вищим значенням g -факторів магнітних центрів (рис. 3.34).

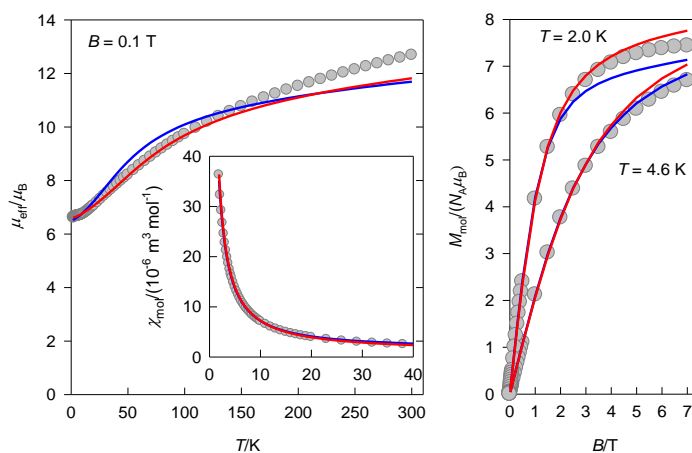


Рис. 3.34. Температурні залежності $\mu_{\text{еф.}}$ (зліва), χ_{mol} . (вкладка зліва) та залежності намагніченості від напруженості магнітного поля (справа) для комплексу **5**.

Значення молярної намагніченості розраховане за формулою $M_1 = 6g_{\text{Cu}}S_{\text{Cu}} + 2g_{\text{Mn}}S_{\text{Mn}} + g_{\text{Mn}'}S_{\text{Mn}'}$, і становить 19. Експериментальне значення M_1 при $T = 2,0$ К і $B = 7$ становить 7,4. Це знову підтверджує домінування антиферомагнітних взаємодій разом зі значним розщепленням у кристалічному полі. Заключні значення магнітних параметрів також наведені в таблиці 3.4, з якої видно, що константи обмінних взаємодій для комплексу **5** є значно меншими ніж для **1–4**. Це може бути наслідком більшої деформації структури **5** і більших відстаней між металічними центрами.

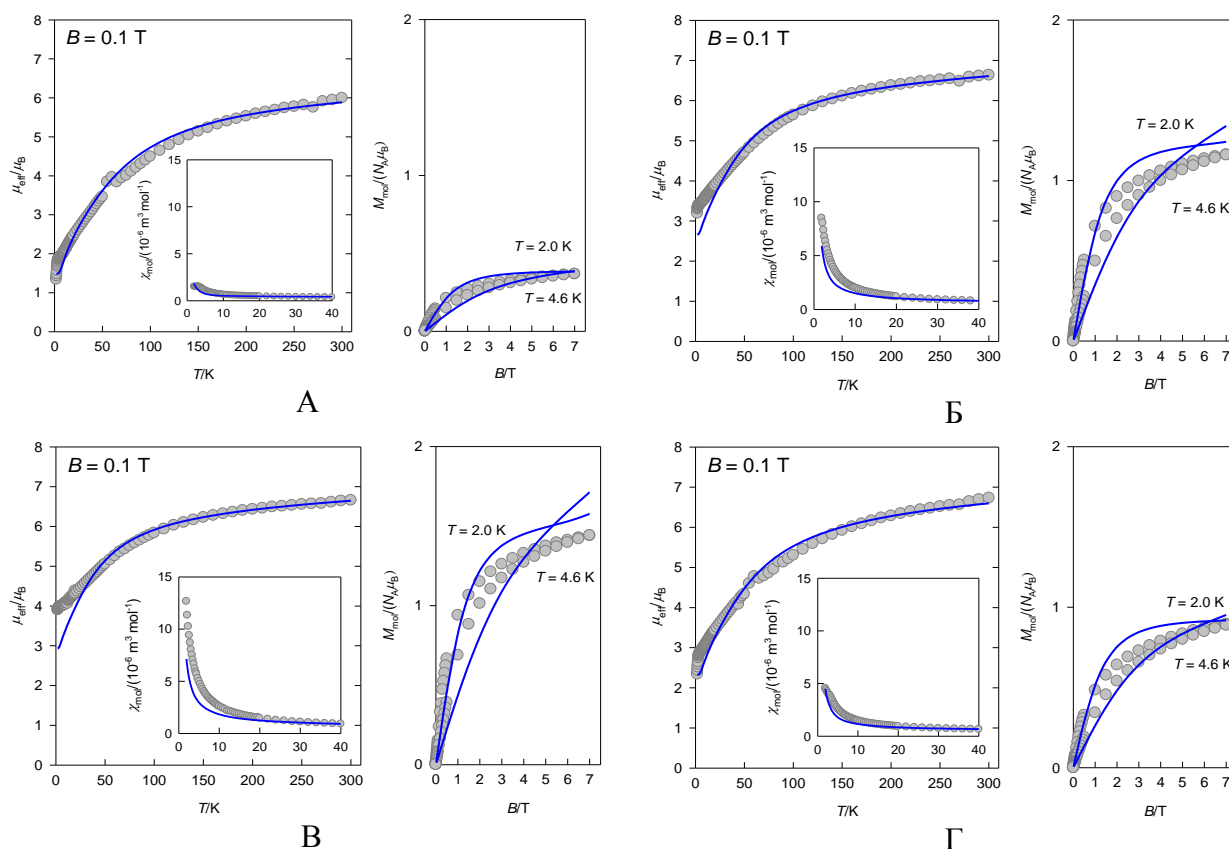
3.5.2. Тетраядерні комплекси $\text{Co}(\text{III})/\text{Mn}(\text{III})$ з послідовним розташуванням металічних центрів

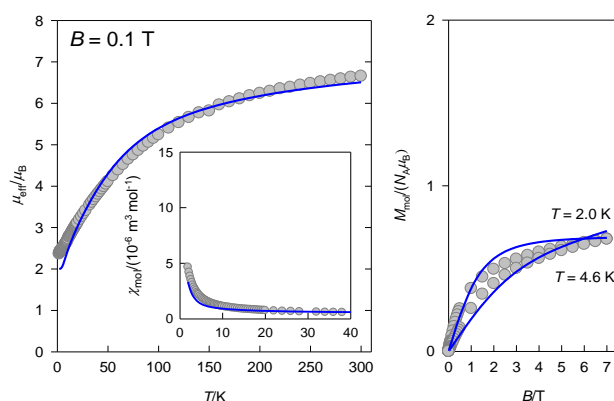
У випадку комплексів **7–9**, **11**, **12**, до складу яких входять два йони мангану (III) та кобальту (III), які є магнітно інертними, був використаний

гамільтоніан для біядерних систем, який передбачає взаємодію між двома йонами Mn(III):

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

Ефективний магнітний момент для комплексу **7** при кімнатній температурі приймає значення 6,00 М.Б. Значення, розраховане за формулою $\mu_{\text{еф.}} = g[2s(s + 1)]^{1/2}$ ($g = 2,0$; $s = 2$), становить 6,93 М.Б. і зменшується при зниженні температури, що свідчить про наявність обмінних взаємодій антиферромагнітної природи ($J < 0$). Тому ефективний магнітний момент має досягати нульового значення при низьких температурах, але не у цьому випадку: при $T = 1,9$ К $\mu_{\text{еф.}} = 1,34$ М.Б., а максимум на кривій магнітної сприйнятливості спостерігається при $T \sim 2,8$ К (рис. 3.35, А), що може свідчити про присутність в зразку парамагнітних домішок.





Д

Рис. 3.35. Температурні залежності μ_{ef} . (зліва), χ_{mol} . (вкладка зліва) та залежності намагніченості від напруженості магнітного поля (справа) для комплексів **7** (А), **8** (Б), **9** (В), **11** (Г), **12** (Д) (о – експериментальні значення, суцільна лінія – розраховані залежності).

У випадку значної антиферромагнітної взаємодії анізотропний член може бути опущений через розщеплення в нульовому полі. У такому випадку основний стан є досить ізольованим синглетом ($S = 0$) і це не впливає на значення D -параметрів. Отримані магнітні параметри вказані в таблиці 3.5. Змодельовані магнітні функції в основному правильні, однак далеко не ідеальні.

У межах даної серії комплексів спостерігаються такі особливості:

1) Намагніченість на формульну одиницю насичується при $T = 2,0$ К і $B = 7,0$ Т до значень $M_I = 0,37$; 1,16; 1,44; 0,89 і 0,68 (для комплексів **7-9**, **11**, **12**, відповідно), що свідчить про збільшення константи обмінної взаємодії.

2) Ефективний магнітний момент приймає значення $\mu_{\text{ef}} = 1,34$ (комплекс **7**); 2,37 (комплекс **8**); 2,34 (комплекс **9**); 3,19 (комплекс **11**) і 3,90 (комплекс **12**) М.Б. при $T = 1,9$ К, що свідчить про присутність парамагнітних домішок у зразках досліджених комплексів та про наявність різних спінових станів в йонах Mn^{III} , внаслідок деформації октаедричного оточення кристалічним полем.

3) Значення констант обмінної взаємодії J/hc корелює з кутом Mn-O(R)-Mn .

Таблиця 3.5.

Магнітні параметри для комплексів **7-9**, **11-12**

Параметр	7	8	9	11	12
α (Mn-O-Mn)/°	100,66	104,55	105,00	102,71	101,96

$\mu_{\text{эф.}}, \text{ М.Б.}$	1,34	2,37	2,34	3,19	3,90
$J, \text{ см}^{-1}$	-18,3	-12,1	-10,2	-15,0	-15,3
g	1,80	1,92	1,91	1,95	1,93
$\chi_{\text{ТМ}}$	10,5	20	20	20	20
χ_{PI}	0,051	0,16	0,20	0,12	0,087
g_{PI}	[1,90]	[1,92]	[1,90]	[1,95]	[1,93]
$R(\chi)$	0,25	0,33	0,41	0,24	0,28
$R(M)$	0,10	0,11	0,13	0,093	0,83

3.5.3. $[\text{Co}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{L}^4)_4\text{Cl}_2(\mu_3\text{-OH})_2(\text{DMFA})_4] \cdot 2\text{DMFA}$ (**13**)

Результати магнетохімічних досліджень (рис. 3.36) для гексаядерного гетерометалічного комплексу **13** показали наявність слабких антиферомагнітних взаємодій між двома йонами Mn^{II} через подвійний гідроксо-місток, а також слабку феромагнітну взаємодію між йонами Mn^{III} (d_z^2 орбіталь) та Mn^{II} ($d_{x^2-y^2}$ орбіталь).

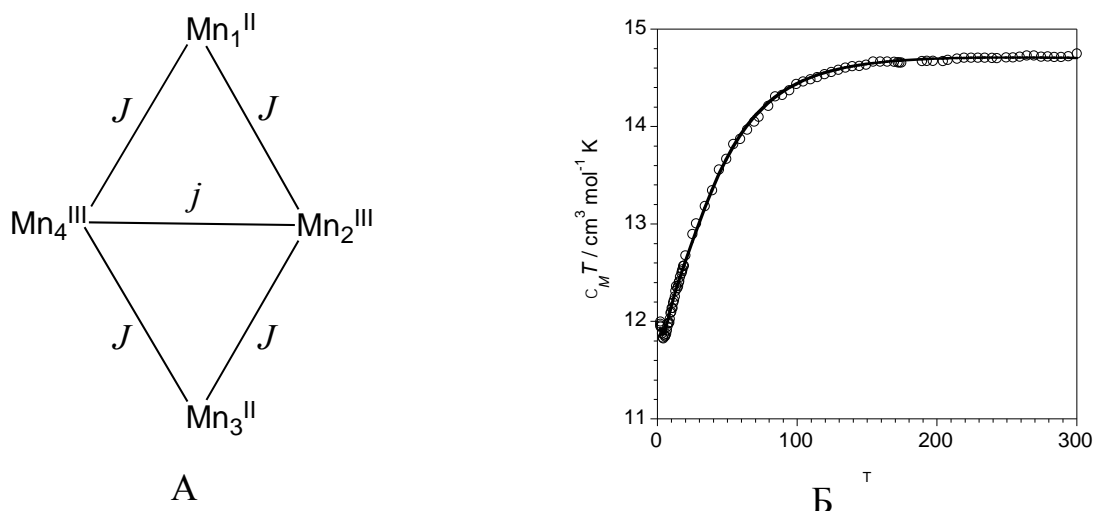


Рис. 3.36. Модель обмінних взаємодій (А) та температурна залежність магнітної сприйнятливості для комплексу **13** (о – експериментальні значення, суцільна лінія – розрахована залежність).

Для моделювання магнітної поведінки був використаний такий гамільтоніан:

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

В результаті оптимізації, отримані такі параметри: $J_{\text{Mn(II)/Mn(III)}} = +3,55(2) \text{ см}^{-1}$, $j_{\text{Mn(III)/Mn(III)}} = -15,1(1) \text{ см}^{-1}$, $|D| = 3,92(2) \text{ см}^{-1}$, $g_{\text{Mn(II)}} = 2,01$, $g_{\text{Mn(III)}} = 1,98$.

3.6. Короткі висновки

Вивчено умови утворення гетерометалічних комплексів Cu/Mn і показано, що останні можна одержати методом прямого амонійного синтезу в присутності оксидів лужноземельних металів (CaO, BaO).

Комплекс $[\text{Cu}(\text{HL}^1)_2]$ при взаємодії із ацетатами кобальту (II) або мангану (II) руйнується і виступає джерелом катіонів Cu^{2+} та основи Шиффа.

Синтезована нова ОШ H_2L^{13} , що містить дитіолоновий фрагмент. Показано, що сполуки $[\text{CuL}^{13}] \cdot 0,5\text{CH}_3\text{OH}$ та $[\text{NiL}^{13}]$ можуть бути використані як металоліганди для синтезу гетерометалічних комплексів.

Методом РСА встановлено, що комплекси Cu/Mn (**1-4**) містять тетраядерний фрагмент кубанового типу $\{\text{Cu}_3\text{Mn}(\mu_3\text{-O})_4\}$, а комплекс **5** – подвійно-відкритий кубановий фрагмент $\{\text{Cu}_3\text{Mn}(\mu\text{-O})_2(\mu_3\text{-O})_2\}$ і є першим прикладом гетерометалічних комплексів 3d-металів з МСТ $\{M_4(\mu\text{-X})_2(\mu_3\text{-X})_2\}$.

Гетерометалічні комплекси Co/Mn (**7-12**) містять тетраядерний фрагмент $\{\text{Co}_2\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_6\}$ ланцюгової будови і є першими представниками сполук Co/Mn з МСТ $\{M_4(\mu\text{-X})_6\}$.

Сполука **13** містить атоми мангану в різних ступенях окиснення і базується на гексаядерному фрагменті $\{\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu_2\text{-O})_8(\mu_3\text{-O})_2\}$. Вона є першим прикладом гетерометалічних комплексів із МСТ $\{M_6(\mu\text{-X})_8(\mu_3\text{-X})_2\}$.

Дослідження магнітних властивостей показало наявність антиферомагнітних взаємодій між металічними центрами для сполук (**1-5**, **7-9**, **11**, **12**). В гексаядерному комплексі **13** присутня антиферомагнітна взаємодія між йонами Mn(II) та феромагнітна – між Mn(II)–Mn(III).

РОЗДІЛ 4

КОМПЛЕКСИ З ЛІГАНДАМИ НА ОСНОВІ 1,2,4,5-ТЕТРАЗИНУ

Тетразини – це бензеноподібні молекули, в яких чотири С–Н угруповання замінено на атоми нітрогену. Можливі ізомери наведені на рис. 4.1.

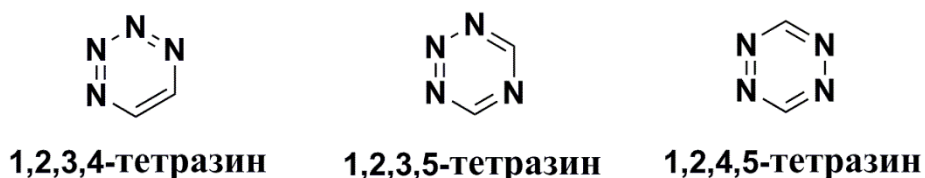
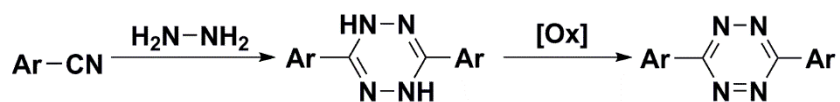


Рис. 4.1. Ізомери тетразину.

Тетразини вперше добув наприкінці ХІХ ст. Піннер шляхом взаємодії еквімолярних кількостей гідразину із бензонітрилом (рис. 4.2) [128]. Після окиснення він отримав червону сполуку 3,6-дифеніл-*s*-тетразин.

Рис. 4.2. Синтез Піннера для 2-дигідро-*s*-тетразинів.

Піннер синтезував ще кілька сполук, але не займався дослідженням їх властивостей. В подальшому все більше і більше науковців почали вивчати

такі сполуки і синтезували велику кількість тетразинів, включно із симетричними та асиметричними молекулами (рис. 4.3.).

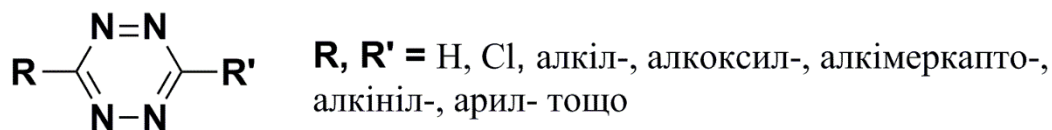


Рис. 4.3. Похідні 1,2,4,5-тетразину.

Як було зазначено вище, в молекулах *s*-тетразинів чотири СН групи заміщено на атоми нітрогену, через що дані молекули мають велику спорідненість до електрону. Так як *s*-тетразини є електронно збідненими С–N гетероциклами, то вони можуть бути відновлені при високих потенціалах ($-0,8 \sim -0,4\text{В vs Ag}^+/\text{Ag}$). При цьому велика кількість атомів нітрогену робить їх перспективними кандидатами для розробки енергетичних матеріалів [28-29]. Також характерною особливістю тетразинів є наявність низько енергетичних π^* -орбіталей, в результаті чого стає можливим $n\text{-}\pi^*$ перехід у видимій області. Завдяки цьому всі тетразини мають насичене забарвлення, яке змінюється від фіолетового до червоного.

Похідні тетразинів, такі як дипіридил-*s*-тетразин та подібні сполуки, можуть бути використані в координаційній хімії як ліганди. Також похідні *s*-тетразинів виявляють біологічну активність в тому числі протипухлинну дію [129-130].

Найбільш ефективний спосіб контрольованої модифікації тетразинів є реакції електрофільного заміщення, які в загальному проходять по схемі, зображеній на рис. 4.4.

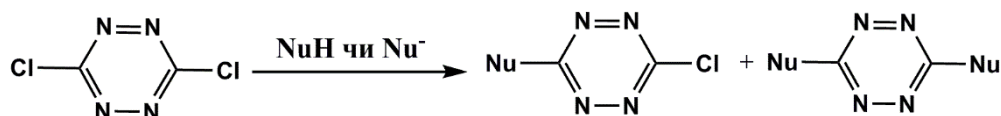


Рис. 4.4. Схема нуклефільного заміщення тетразинового кільця.

Монозаміщення зазвичай дуже легко проходить вже при кімнатній температурі, тоді як дизаміщений продукт утворюється із набагато меншим виходом і в жорсткіших умовах (нагрівання, присутність основи).

4.1. Синтез, кристалічна структура та координаційно-хімічні властивості лігандів на основі 1,2,4,5-тетразину

Для синтезу лігандів на основі тетразіну дуже часто необхідний прекурсор – 3,6-дихлоро-1,2,4,5-тетразин (ТЗ). Його синтез, який описаний в літературі [131] та включає 5 стадій, наведено на рис. 4.5.

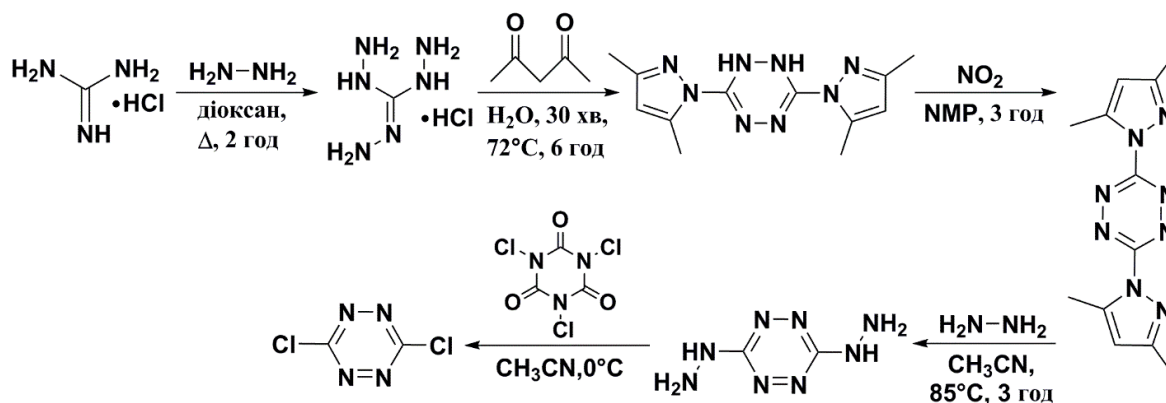


Рис. 4.5. Синтез 3,6-дихлоро-1,2,4,5-тетразину.

Загальна схема синтезу нових лігандів на основі тетразіну наведена на рисунку 4.6.

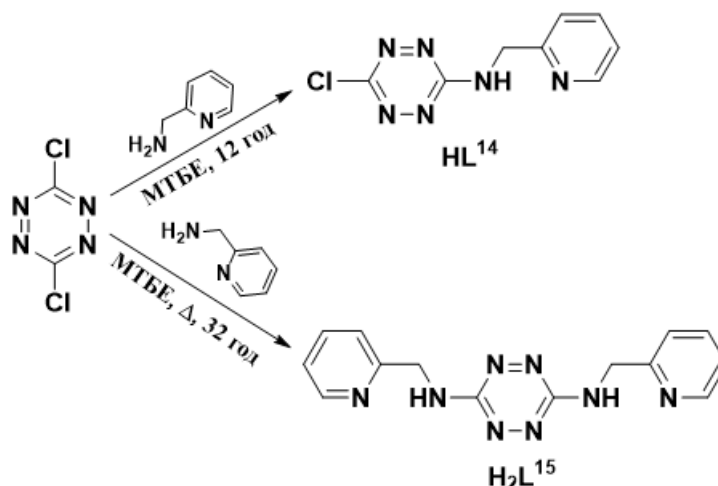


Рис. 4.6. Схема синтезу нових лігандів виходячи з ТЗ.

Методики синтезу лігандів наведені в додатку 2.

Кристалічна структура HL^{14} , H_2L^{15}

Ліганд HL^{14} кристалізується в моноклінній сингонії із однією незалежною молекулою в елементарній комірниці (рис. 4.7, А). Кут між площинами, в яких лежать тетразиновий фрагмент та піридинове кільце

складає $66,84^\circ$. Значення кута в оптимізованій структурі (рис. 4.7, Б) дещо відрізняється від експериментального і складає $80,52^\circ$.

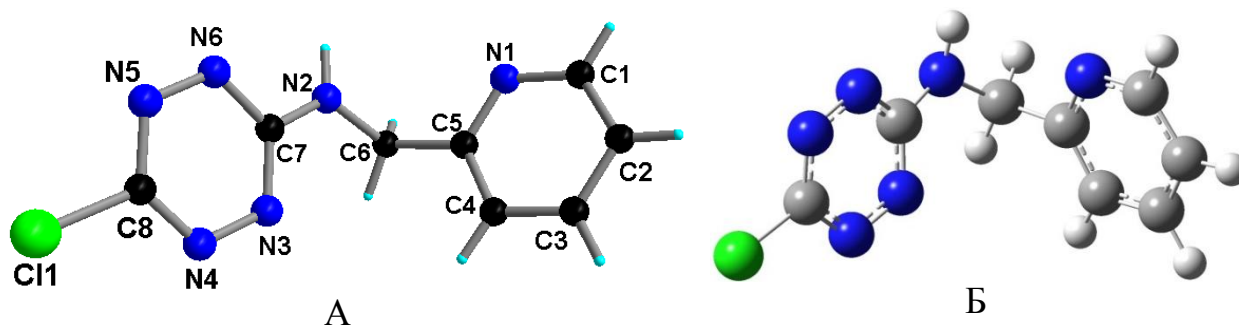


Рис. 4.7. Молекулярна (А) та оптимізована (Б) структури ліганду HL^{14} .

Довжини зв'язків N=N в тетразиновому кільці (табл. 4.1) мають характерні значення і добре корелюють із аналогічними довжинами для описаних в літературі лігандів [44].

Таблиця 4.1.

Основні довжини зв'язків (Å) для HL^{14}			
C(1)—C(2)	1,374(5)	C(7)—N(2)	1,338(4)
C(1)—N(1)	1,333(4)	C(7)—N(3)	1,342(4)
C(2)—C(3)	1,378(6)	C(7)—N(6)	1,359(4)
C(3)—C(4)	1,373(5)	C(8)—Cl(1)	1,722(3)
C(4)—C(5)	1,378(4)	C(8)—N(4)	1,308(5)
C(5)—C(6)	1,511(5)	C(8)—N(5)	1,330(5)
C(5)—N(1)	1,328(4)	N(3)—N(4)	1,328(4)
C(6)—N(2)	1,462(4)	N(5)—N(6)	1,308(4)

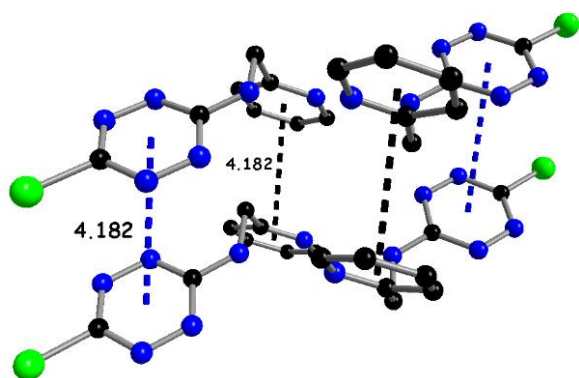


Рис. 4.8. π - π Взаємодії в HL^{14} .

В молекулі знайдені π - π взаємодії між тетразиновим та піридиновим кільцями (рис. 4.8). Завдяки численним водневим зв'язкам молекули ліганду утворюють двовимірну сітку (рис. 4.9).

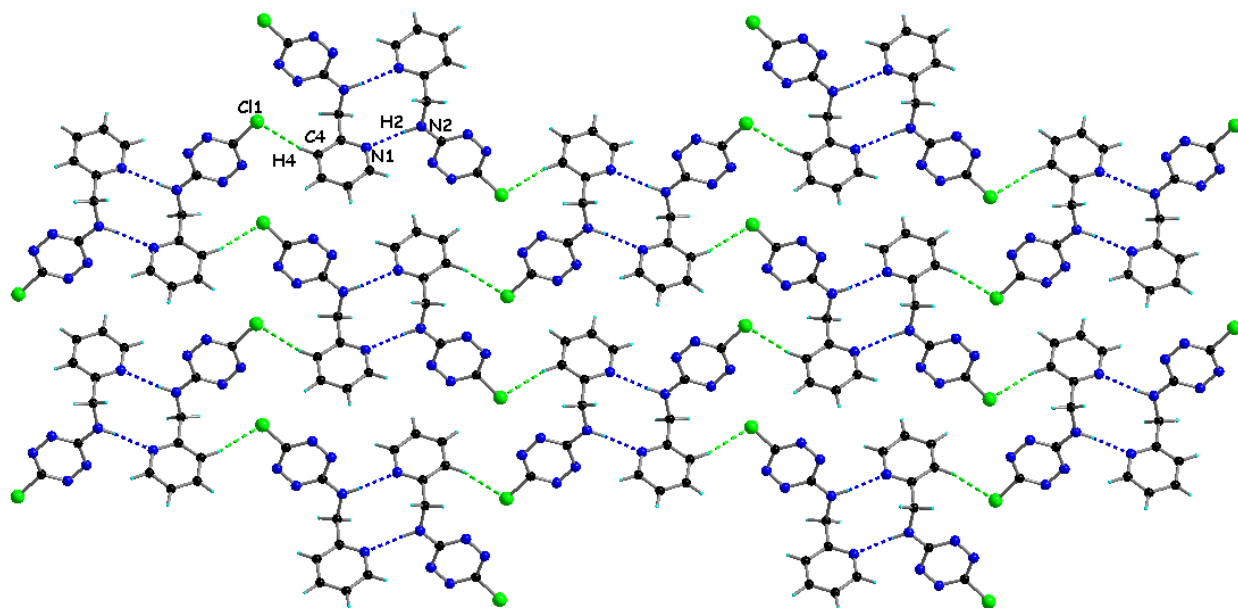


Рис. 4.9. Міжмолекулярні водневі зв'язки [$d(\text{N}(1)\cdots\text{N}(2)) = 2,90 \text{ \AA}$, $\angle(\text{N}(1)\text{--}\text{H}(2)\text{--}\text{N}(2)) = 162^\circ$; $d(\text{Cl}(1)\cdots\text{C}(4)) = 3,82 \text{ \AA}$, $\angle(\text{Cl}(1)\text{--}\text{H}(4)\text{--}\text{C}(4)) = 159^\circ$] в **HL**¹⁴.

Цікаво, що діаграми молекулярних орбіталей показують π^* тип LUMO та n тип НОМО (рис. 4.10, А, Б) із однаковими внесками від чотирьох атомів нітрогену тетразинового кільця, не дивлячись на присутність іміно-групи, яка, однак, підвищує енергію π типу НОМО-1 орбіталі (рис. 4.10, В), порівняно із дихлоротетразином [131]. Неподілена пара електронів від атома нітрогену піридинового кільця ліганду являє собою НОМО-2 орбіталь (рис. 4.10, Г)

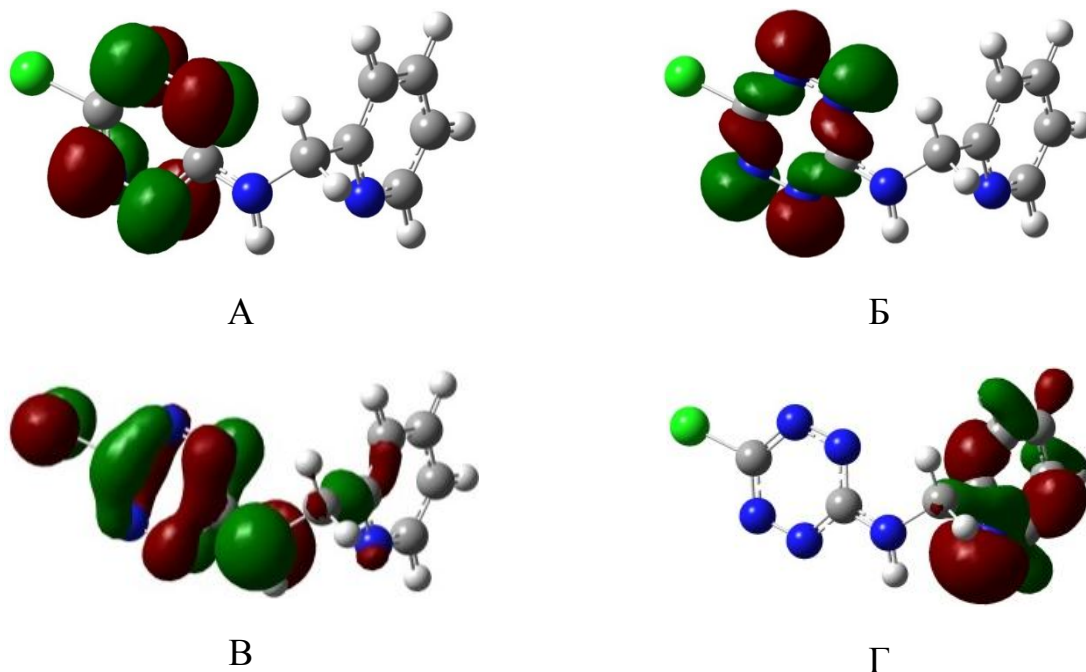


Рис. 4.10. Молекулярні орбіталі ліганду **HL**¹⁴: LUMO ($E = -3,7406$ eV, А), НОМО ($E = -6,0707$ eV, Б), НОМО-1 ($E = -6,4733$ eV, В and НОМО-2 ($E = -7,0297$ eV, Г); DFT/M11L/6-311G(d,p) рівень, ізозначення 0,04.

Ліганд **H₂L**¹⁵, який є дизаміщеним похідним ТЗ, кристалізується в триклінній сингонії із однією незалежною молекулою в елементарній комірці (рис. 4.11, А). Геометрія молекули не є лінійною – кути між площинами, в яких лежать тетразиновий фрагмент та піридинове кільце, складають 77,6° та 70,7° (рис. 4.11, Б). Як і у випадку попереднього ліганду довжини зв'язків N=N в тетразиновому кільці (табл. 4.2) мають характерні значення для даного типу сполук.

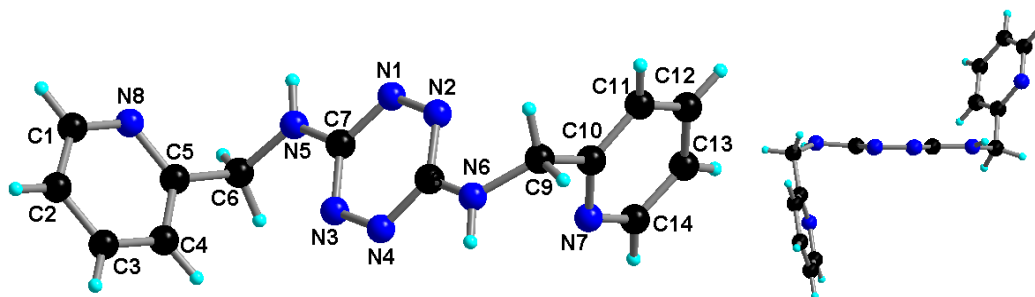


Рис. 4.11. Молекулярна структура ліганду **H₂L**¹⁵.

Таблиця 4.2.

Основні довжини зв'язків (Å) для **H₂L**¹⁵

C1—N8	1,3364(16)	C8—N2	1,3488(15)
C1—C2	1,3828(18)	C8—N6	1,3567(15)
C2—C3	1,3738(18)	C9—N6	1,4487(15)
C3—C4	1,3834(17)	C9—C10	1,5176(16)
C4—C5	1,3849(17)	C10—N7	1,3352(15)
C5—N8	1,3404(15)	C10—C11	1,3884(16)
C5—C6	1,5095(16)	C11—C12	1,3768(18)
C6—N5	1,4493(17)	C12—C13	1,374(2)
C7—N1	1,3451(16)	C13—C14	1,378(2)
C7—N3	1,3469(16)	C14—N7	1,3440(16)
C7—N5	1,3538(16)	N1—N2	1,3263(14)
C8—N4	1,3446(16)	N3—N4	1,3259(14)

В кристалічній упаковці **H₂L**¹⁵ знайдені водневі зв'язки між іміногрупами та атомами нітрогену піридинового кільця. Згідно класифікації

водневих зв'язків по Etter [132], молекули утворюють $R^2_2(10)$ асоціат (рис. 4.12).

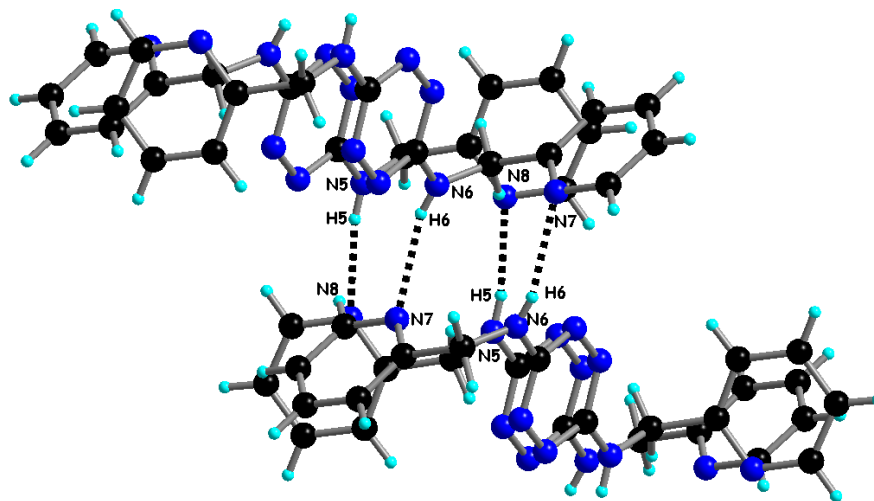
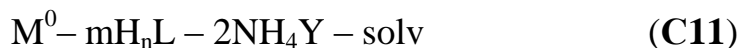


Рис. 4.12. Міжмолекулярні водневі зв'язки [$d(N(5)\cdots N(8)) = 2,94 \text{ \AA}$, $\angle(N(5)-H(5)-N(8)) = 167^\circ$; $d(N(6)\cdots N(7)) = 3,01 \text{ \AA}$, $\angle(N(6)-H(6)-N(7)) = 157^\circ$] в H_2L^{15} .

Була зроблена спроба застосувати синтезовна ліганди в прямому синтезі гомометалічних комплексів. Для цього були досліджені системи **C10–C12**:



$M = Mn, Cu, Co, Zn, Cd$; $X = Cl^-, OAc^-$; $Y = Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, OAc^-, BF_4^-, NO_3^-$; $m = 1-3$; $BA = CaO, BaO, Et_3N$; $\text{solv} = \text{ДМФА}, \text{ДМСО}, \text{CH}_3\text{CN}, \text{CH}_3\text{OH}$; $H_nL =$ загальна формула лігандів на основі тетразину, наведених на рис. 4.6.

Система **C10** виявилася неефективною через низьку швидкість розчинення металів. Так, навіть через 12 годин взаємодії їх помітного розчинення металів не спостерігалось. Модифікація даної системи шляхом додавання солей амонію (**C11**) та лужного агента (**C12**) на швидкість розчинення металів суттєво не вплинули. Тому була зроблена спроба використати як джерело іонів металу відповідні солі (**C13**), що привело у випадку ДМФА та ДМСО до утворення маслоподібних субстанцій, які в

подальшому не досліджувались. Із розчинів в метанолі і ацетонітрилі монокристали, придатні для РСА, одержати не вдалось.

Для оптимізації умови синтезу комплексів з лігандами \mathbf{HL}^{14} та $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^{15}$ була досліджена система, де як джерела йонів металу виступали монометалічні комплекси, наприклад гексафлуороацетилацетонати металів.



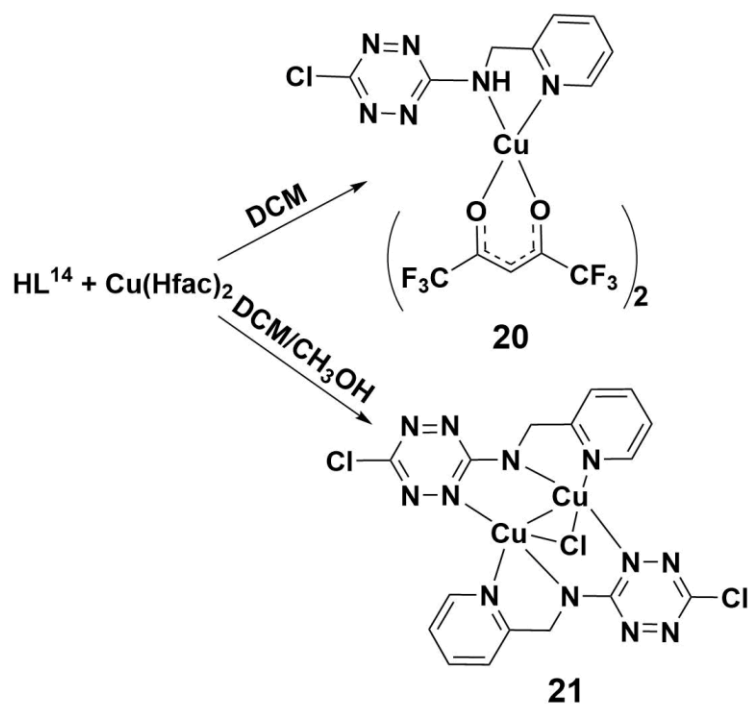
$\mathbf{M} = \text{Ni, Cu, Co}$; \mathbf{Hfac}^- = гексафлуороацетилацетонат-аніон; $m = 1-3$; $\text{solv} = \text{CH}_3\text{CN, CH}_3\text{OH}$; $\mathbf{H}_n\mathbf{L}$ = загальна формула загальна формула лігандів на основі тетразину, наведених на рис. 4.6.

Використання гексафлуороацетилацетонатних комплексів металів мотивоване тим, що в останніх атоми металів є координаційно ненасиченими і через наявність акцепторних $-\text{CF}_3$ груп спостерігається значний дефіцит електронної густини на атомах металів. Із системи **C14** було виділено ряд моно- та біядерних комплексів з лігандами \mathbf{HL}^{14} та $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^{15}$, склад, будова та властивості яких описано нижче.

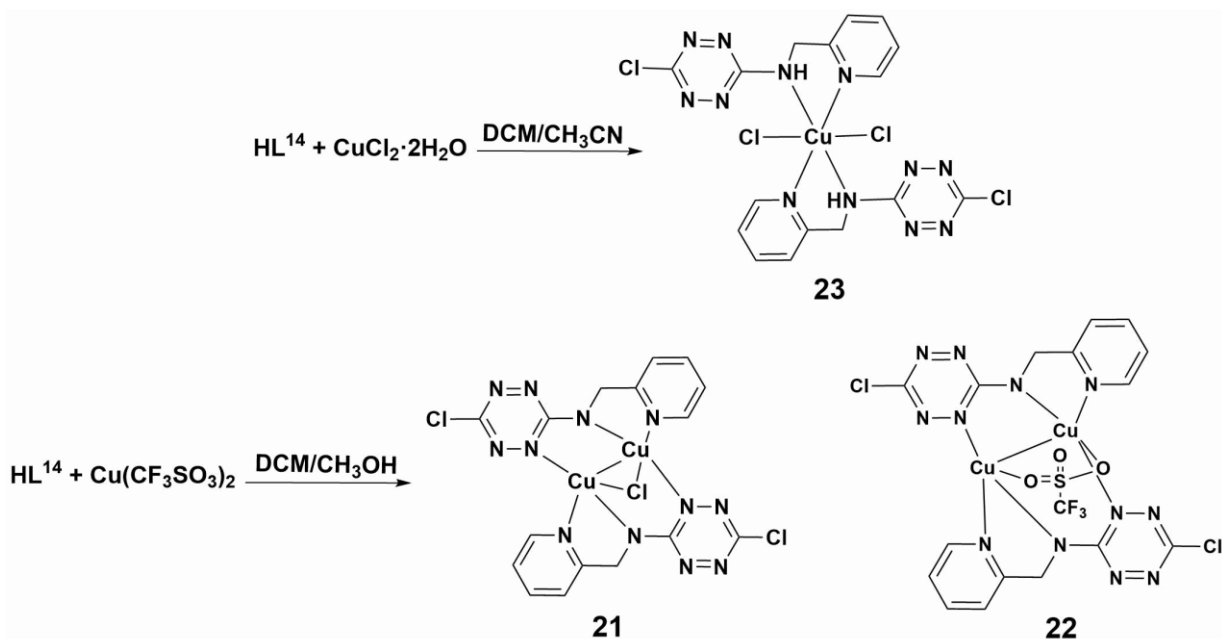
4.1.1. Комплекси із лігандом \mathbf{HL}^{14}

Даний ліганд містить один хелатний центр, тому взаємодія вивчалась при співвідношенні метал : ліганд як 1 : 1. Було виявлено принциповий вплив розчинника на склад продукту взаємодії. Так взаємодія \mathbf{HL}^{14} із гексафлуороацетилацетонатом міді (1 : 1) в суміші метанолу і дихлорометану (DCM, 2 : 1) приводить до утворення комплексу складу $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-Cl})(\mathbf{L}^{14})_2]$ (**21**), тоді як в чистому дихлорметані утворюється інша сполука – $[\text{Cu}(\mathbf{Hfac})_2(\mathbf{HL}^{14})]$ (**20**). Схема синтезу комплексів наведена на рис. 4.13. Суміш метанолу і дихлорометану є необхідною умовою для синтезу комплексу **21**. Так при заміні метанолу ацетонітрилом або в чистому ацетонітрилі сполука **21** не утворюється, а утворюється **20**.

Появу хлору в комплексі **21** можна пояснити його відщепленням від ліганду. Таким чином частина ліганду віддає хлор і не вступає у взаємодію, що приводить до зменшення виходу даної сполуки (22 %).

Рис. 4.13. Загальна схема синтезу комплексів **20**, **21**.

При використанні інших солей міді, а саме хлориду або трифторметансульфонату (трифлату) були виділені комплекси складу $[CuCl_2(HL^{14})_2] \cdot 2CH_3CN$ (**23**) (джерело йонів металу – хлорид міді) та суміш комплексів **21** та $[Cu_2(CF_3SO_3)(L^{14})_2]$ (**22**) (рис. 4.14), що встановлено за допомогою рентгеноструктурного аналізу. Через неможливість розділення сполук **21** та **22** (кристали обох комплексів мають один і той самий колір, форму і розмір) подальші дослідження **22** не проводилося.

Рис. 4.14. Загальна схема синтезу комплексів **21-23**.

У випадку інших металів монокристалів, придатних для РСА, одержати не вдалось. В ДМФА або ДМСО утворювались маслоподібні субстанції, склад яких в подальшому не вивчався.

УФ спектри поглинання **HL**¹⁴ та комплексів **21**, **23** в розчинах метанолу при кімнатній температурі наведені на рис. 4.15.

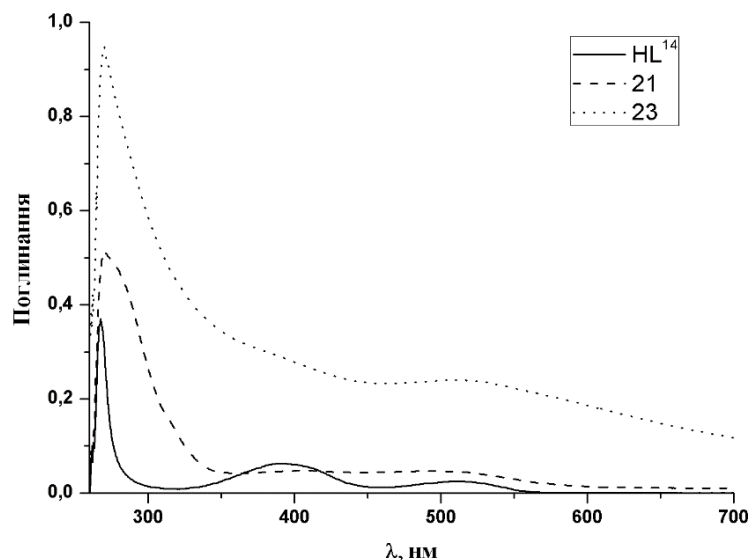


Рис. 4.15. УФ спектри для **HL**¹⁴ ($C = 7 \cdot 10^{-5}$ М), комплексів **21** ($C = 4,88 \cdot 10^{-5}$ М) та **23** ($C = 4,83 \cdot 10^{-5}$ М).

Спектри досліджуваних сполук містять подібні смуги поглинання при $\lambda \approx 270$ та 500 нм, що відповідають $\pi-\pi^*$ переходам, аналогічним для молекули бензолу, та забороненим $n-\pi^*$ переходам в тетразиновому кільці [131]. Широкі смуги поглинання в області $\lambda \approx 390-400$ нм для **HL**¹⁴ та ком-

плексу **21** можуть бути трактовані як додатковий $n \rightarrow \pi^*$ перехід.

Сполука **20** кристалізується в моноклінній сингонії із однією незалежною молекулою в елементарній комірці (рис. 4.16).

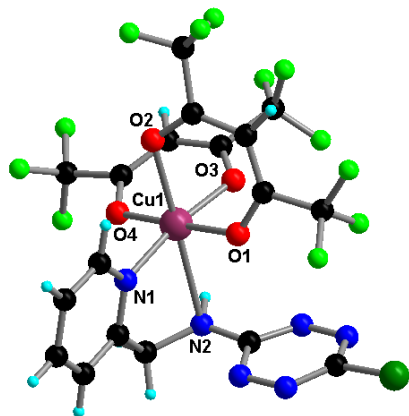


Рис. 4.16. Молекулярна будова

Йон купруму в комплексі має викривлену внаслідок ефекту Яна-Теллера октаедричну геометрію (4+2, CuO_4N_2 хромофор), утворену атомами нітрогену від тетразинового ліганду та оксигенами від ацетилацетонатного. Екваторіальна площина характеризується такими інтервалами довжин

комплексу $[\text{Cu}(\text{Hfac})_2(\text{HL}^{14})]$ (**20**). зв'язків: Cu–O(N) від 1,9476(17) до 1,9826(19) Å, тоді як довжини зв'язків Cu–N2 та Cu–O2 в аксіальних положеннях дорівнюють 2,5906(21) та 2,2694(19) Å, відповідно. Величини *цис*- та *транс*-кутів O–Cu–O(N) знаходяться в межах $75,25(7)^\circ$ – $100,66(7)^\circ$ та $170,66(7)^\circ$ – $177,53(7)^\circ$, відповідно.

Рентгеноструктурний аналіз, проведений для **21** та **22**, встановив подібність кристалічної структури даних сполук. Так обидва комплекси кристалізуються в моноклінній сингонії із однією незалежною молекулою в елементарній комірці (рис. 4.17).

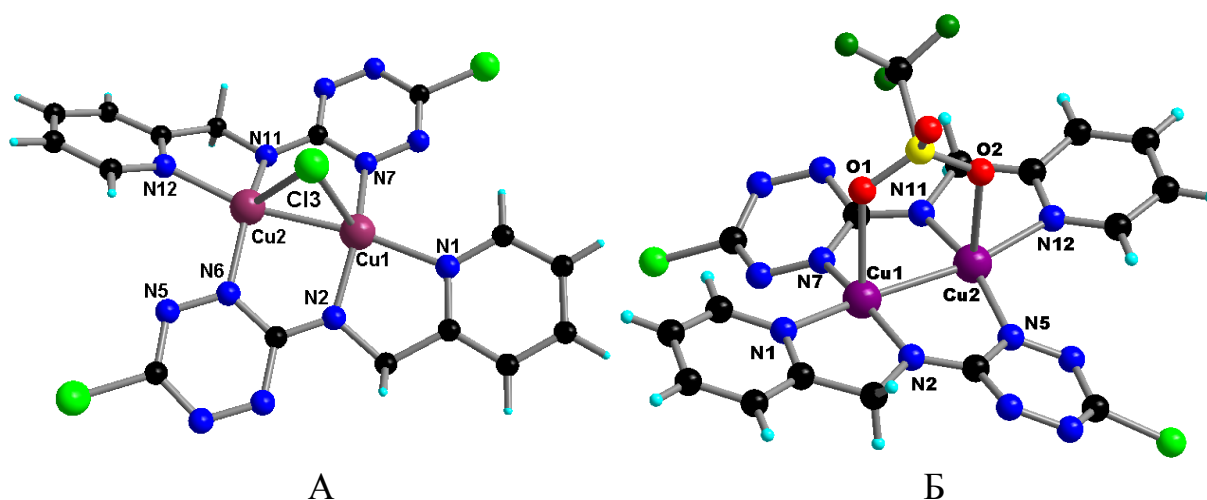


Рис. 4.17. Молекулярна будова комплексів $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-Cl})(\text{L}^{14})_2]$ (**21**) (А) та $[\text{Cu}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{L}^{14})_2]$ (**22**) (Б).

Обидва комплекси є біядерними із дуже подібними відстанями Cu1–Cu2, які складають 2,4314(4) (**21**) та 2,5198(10) Å (**22**). Довша відстань між атомами купруму в комплексі **22** пояснюється значно більшим розміром місткового трифлат-аніона, порівняно з хлоридним. В обох комплексах відстані Cu...Cu є дещо довшими, ніж описані в літературі для подібних димерних комплексів купруму із N-донорними лігандами [133-136], однак значно коротшими за відповідні відстані в ацетаті купруму (2,62 Å). Варто зазначити, що відстань Cu...Cu у вільному металі (2,56 Å) є близькою до такої, що спостерігаються в ацетатному димері [137].

Геометрія координаційного поліедру атомів купруму – квадратна піраміда. Аксіальні позиції зайняті трьома атомами нітрогену (піридиновий

та імінний атоми від однієї молекули ліганду та тетразиновий від іншої). Хлоридний аніон, виступаючи містковим лігандом, координується відразу до двох металічних центрів, займаючи, таким чином, аксіальні позиції. У структурі комплексу **22** аналогічну функцію виконує трифлатний аніон, координуючись двома атомами кисню до обох атомів купруму.

Значення довжин зв'язків Cu–N для обох сполук є дуже близькими і лежать в межах 1,8922(38)–2,0614(18) Å. Аксіальні довжини Cu–Cl в комплексі **21** складають 2,4854(5) та 2,4576(6) Å, а Cu–O для комплексу **22** – 2,3722(50) і 2,4205 Å.

При більш детальному вивченні 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** є змішано-валентними. Аналіз літературних даних щодо змішано-валентних комплексів міді показав що можна виділити три класи таких сполук: 1) – неспарений електрон локалізований на одному із атомів купруму [138]; 2) – відомі лише для макроциклічних біхелатних лігандів Робсона [139-140]; 3) – Cu^ICu^{II} комплекси, в яких неспарений електрон делокалізований між двома атомами купруму при і делокалізація не залежить від температури.

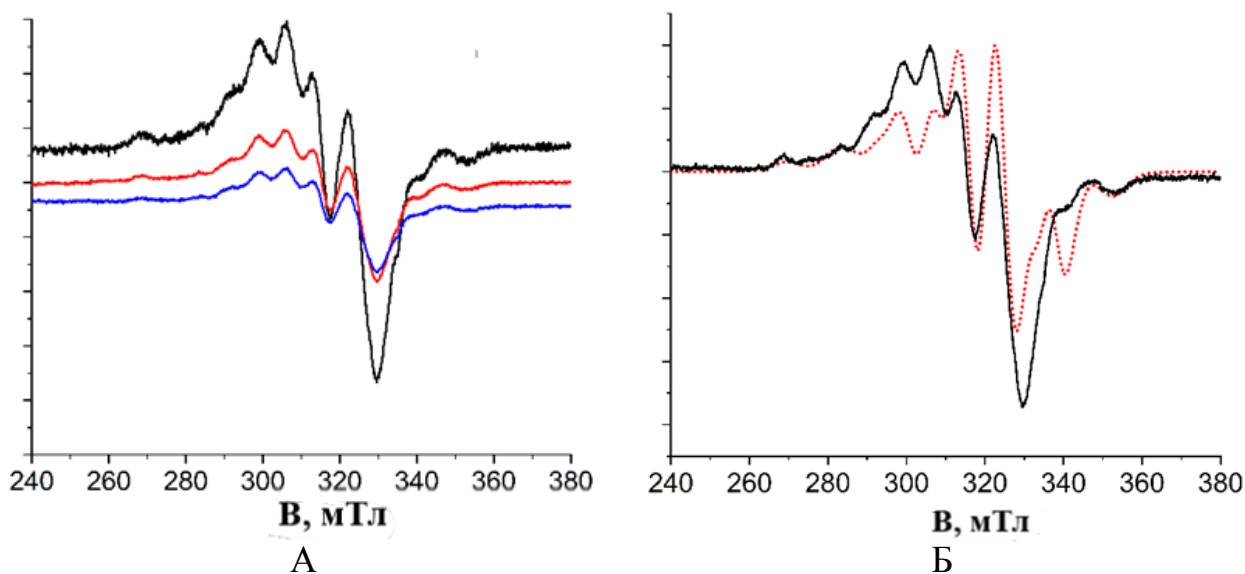
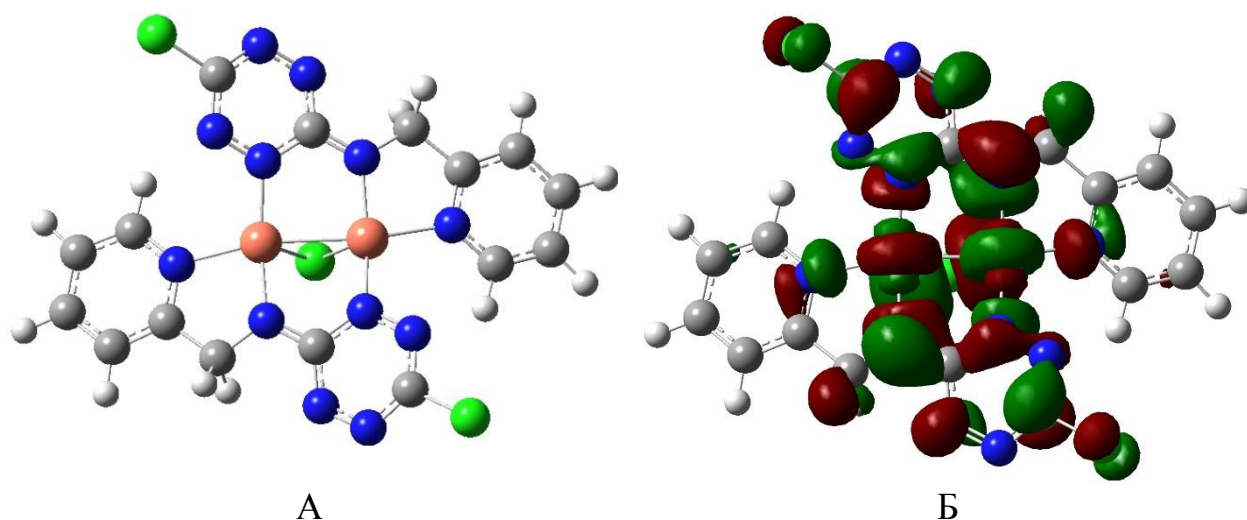


Рис. 4.18. Спектри ЕПР заморожених розчинів ДМСО/CH₃ОН комплексу [Cu₂(μ₂-Cl)(L¹⁴)₂] (**21**) при різних температурах (А) та порівняння експериментально отриманого спектру при 60 К (суцільна лінія) із змодельованим (пунктирна лінія) (Б).

Третій клас змішано-валентних комплексів дуже легко ідентифікувати, так як вони мають характеристичні спектри ЕПР. На рис. 4.18 (А) наведено спектри для **21**, які містять по 7 ліній надтонкої структури через взаємодію одного неспареного електрона із двома атомами купруму ($I_{\text{Cu}} = 3/2$). Результати ЕПР спектральних досліджень дозволяють стверджувати про наявність повністю делокалізованого між двома атомами металу електрону при різних температурах. Симуляція спектру при 60 К приводить до таких параметрів: $g_x = 2,050 \pm 0,005$, $g_y = 2,120 \pm 0,005$, $g_z = 2,158 \pm 0,002$, 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, у відповідності зі структурними особливостями, отриманими за допомогою рентгеноструктурного аналізу. Параметри спектрів ЕПР повністю узгоджуються із тими, що вже були опубліковані для подібних змішано-валентних комплексів купруму [133-135].

Для моделювання структури комплексу **21** була застосована теорія функціоналу густини із використанням програмного забезпечення Gaussian 09 [141]. На рис. 4.19 (А) наведено теоретично оптимізовану структуру, а в таблиці 4.3 порівняно основні довжини зв'язків, що були отримані в результаті рентгеноструктурного аналізу та за допомогою теоретичного моделювання. Одержані результати досить добре корелюють.



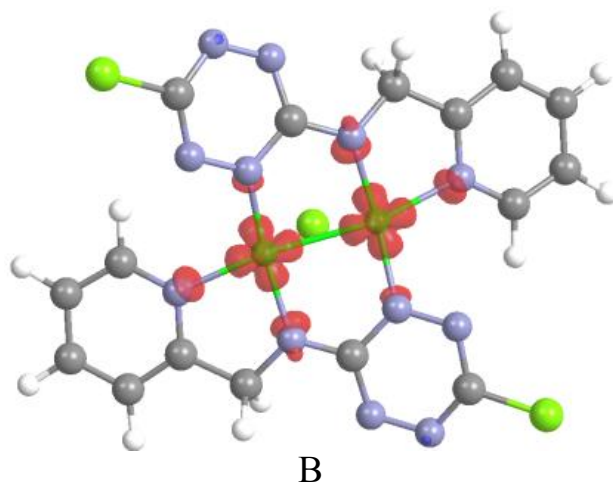


Рис. 4.19. Теоретично оптимізована структура комплексу **21** (А), SOMO молекулярна орбіталь, 151α , DFT/M11L/6-311G(d,p) рівень (Б) та карта електронної густини (ізозначення 0,006) (В).

Цікаво, що в орбіталі SOMO (рис. 4.19, Б) чітко проявляється комбінація між d-орбіталами металу, що дозволяє припустити делокалізацію неспареного електрону між двома металічними центрами. Дане припущення також підтверджується розрахованою картою електронної густини (рис. 4.19, В), яка показує, що більша частина електронної хмари (0,3846) локалізована на $d_{x^2-y^2}$ орбіталах кожного йону купруму, у відповідності із III класом змішано-валентних комплексів.

Теорія функціоналу густини, застосована для комплексу **22**, показала подібні особливості, що й для **21**: SOMO орбіталь є комбінацією із розрихляючих d-орбіталей металу, а карта спінової густини (значення спінової густини на йонах купруму: 0.3749 (Cu1) та 0.3659 (Cu2), показує, що неспарений електрон локалізований між $d_{x^2-y^2}$ орбіталами йонів купруму (рис. 4.20, А, Б). В таблиці 4.4 наведено подібне порівняння основних довжин зв'язків, що й для комплексу **21**.

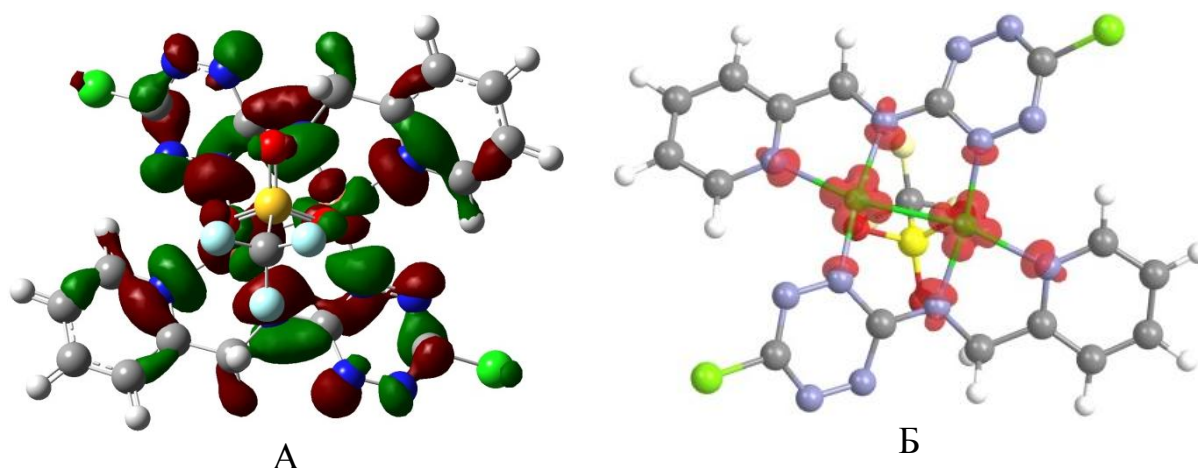


Рис. 4.20. SOMO молекулярна орбіталь, 179α , DFT/M11L/6-311G(d,p) рівень комплексу **22** (А) та карта електронної густини (ізозначення 0,005, Б).

Таблиця 4.3.
Основні довжини зв'язків (Å) для $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-Cl})(\text{L}^{14})_2]$ (**21**)

Зв'язок/ відстань	РСА	Теор. модел.	Зв'язок	РСА	Теор. модел.
Cu1–N1	2,0614(18)	2,007	Cu2–N12	2,0139(18)	2,007
Cu1–N2	1,9329(17)	1,855	Cu2–N11	1,9163(17)	1,855
Cu1–N7	1,9618(17)	1,850	Cu2–N6	1,9404(17)	1,850
Cu1–Cl3	2,4853(6)	2,532	Cu2–Cl3	2,4575(6)	2,532
Cu1–Cu2	2,4313(4)	2,419			

Таблиця 4.4.
Основні довжини зв'язків (Å) для $[\text{Cu}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{L}^{14})_2]$ (**22**)

Зв'язок/ відстань	РСА	Теор. модел.	Зв'язок	РСА	Теор. модел.
Cu1–N1	2,028(4)	2,060	Cu2–N12	2,051(4)	2,072
Cu1–N2	1,892(4)	1,909	Cu2–N11	1,903(5)	1,903
Cu1–N7	1,930(5)	1,905	Cu2–N5	1,923(5)	1,902
Cu1–O1	2,372(4)	2,273	Cu2–O2	2,422(5)	2,279
Cu1–Cu2	2,5199(11)	2,490			

Комплекс $[\text{CuCl}_2(\text{HL}^{14})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**23**) кристалізується в триклинній сингонії із однією молекулою ліганду та фрагментом Cu–Cl як кристалографічно незалежними складовими (рис. 4.21).

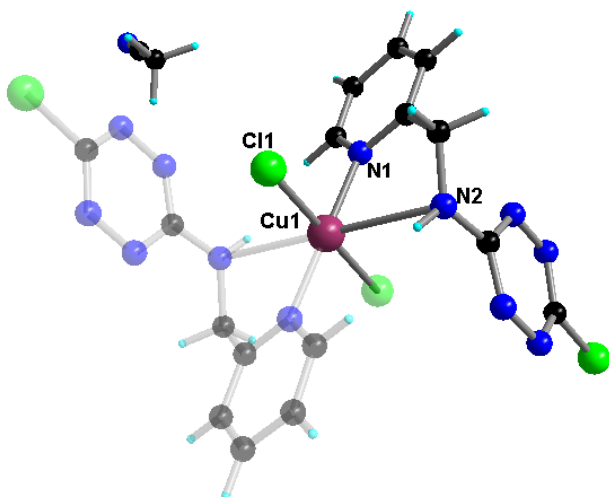


Рис. 4.21. Молекулярна будова комплексу **23**.

Йон купруму має сплюснуте октаедричне оточення (4+2), утворене чотирма атомами азоту і двома атомами хлору. Екваторіальні довжини Cu–N1 та Cu–Cl1 відповідно дорівнюють 1,998(2), 2,3080(6) Å, тоді як аксіальний зв'язок Cu–N2 – 2,675(2) Å. *Цис*-кути N–Cu–N(Cl) лежать в межах 73,57(8)°–106,43(8)°, тоді як значення *транс*-кутів становить 180°.

На рис. 4.22 показано теоретично оптимізовану структуру для сполуки **23** а в таблиці 4.5 порівняно основні довжини зв'язків із тими, що були отримані експериментально. Одержані результати також досить добре корелюють.

Таблиця 4.5.

Основні довжини зв'язків (Å) для $[\text{CuCl}_2(\text{HL}^{14})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**23**)

Зв'язок	РСА	Теор. модел.
Cu-Cl1	2,3080(6)	2,297
Cu-N2	2,6747(25)	2,533
Cu-N1	1,9986(22)	1,980

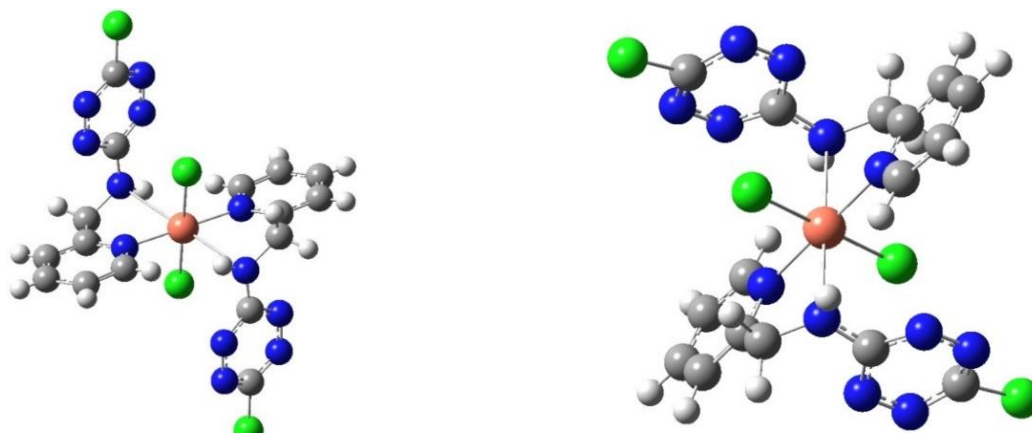


Рис. 4.22. Теоретично оптимізована структура комплексу **23**.

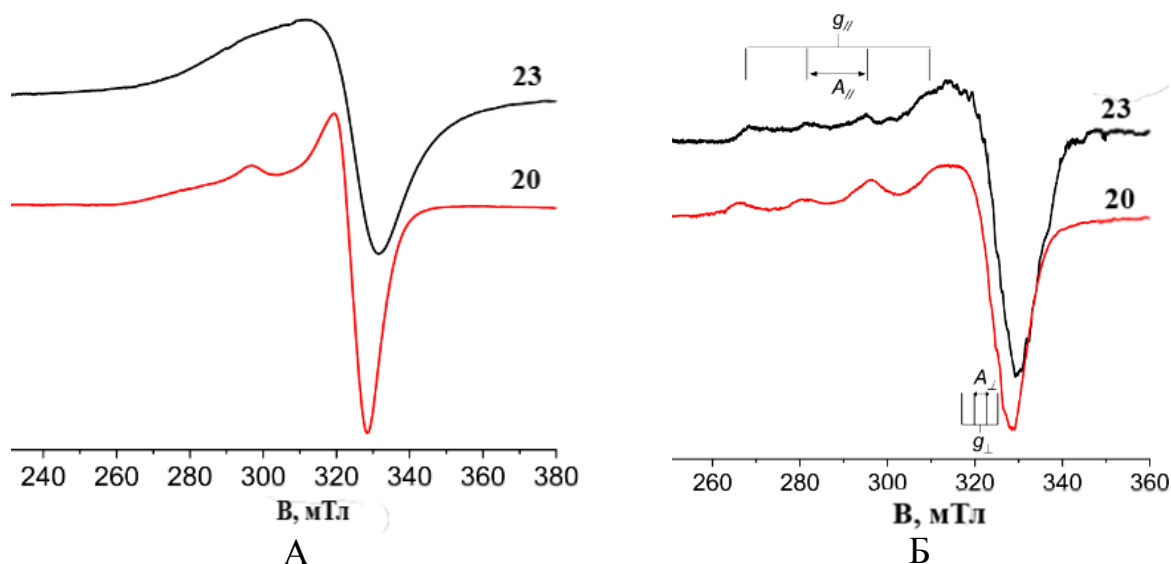


Рис. 4.23. Спектри ЕПР полікристалічного зразку (А) та заморожених розчинів ДМСО/СН₃ОН (Б) для комплексів [Cu(Hfac)₂(HL¹⁴)] (**20**) та [CuCl₂(HL¹⁴)₂]·2СН₃СN (**23**) при 50 К.

Спектри ЕПР для моноядерних комплексів **20** та **23**, записані з полікристалічного зразку та із замороженого розчину (рис. 4.23, А, Б), мають смуги поглинання, характерні для деформованого октаедричного оточення йону Cu(II) ($g_{||} \gg g_{\perp} > g_e$) із погано розділеною надтонкою структурою через міжмолекулярні взаємодії. Додаткова надтонка структура спектрів спостерігається у замороженому розчині через часткову делокалізацію неспареного електрону на атомах нітрогену (¹⁴N, I = 1)

4.1.2. Комплекси із лігандом H₂L¹⁵

Наявність в даному ліганді двох хелатних центрів може призводити до утворення моно- та біядерних комплексів в залежності від співвідношення реагентів та від координаційно-хімічних властивостей металу. Взаємодія H₂L¹⁵ із гексафлуороацетилацетонатами міді(II), кобальту(II) або нікелю(II) в дихлорметан-ацетонітрильній (DCM/ACN) суміші у мольному співвідношення 1 : 1 приводить до утворення ряду гомометалічних комплексів [Cu(Hfac)₂(H₂L¹⁵)] (**24**), [Ni(Hfac)₂(H₂L¹⁵)] (**25**), [Co(Hfac)₂(H₂L¹⁵)]·СН₃СN (**26**) [142] (рис. 4.24).

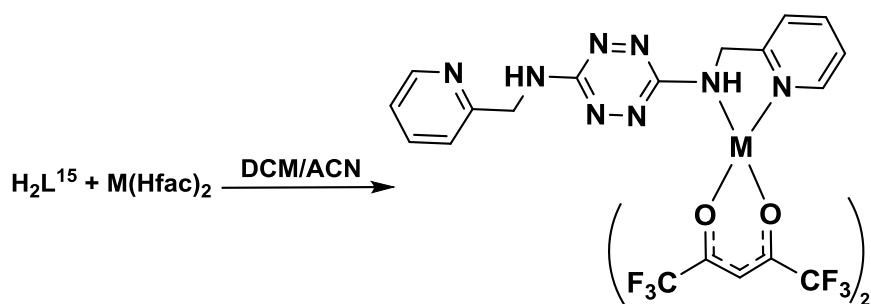


Рис. 4.24. Загальна схема синтезу комплексів **24–26**.

УФ спектри поглинання комплексів **24–26** в розчинах метанолу при кімнатній температурі наведені на рис. 4.25.

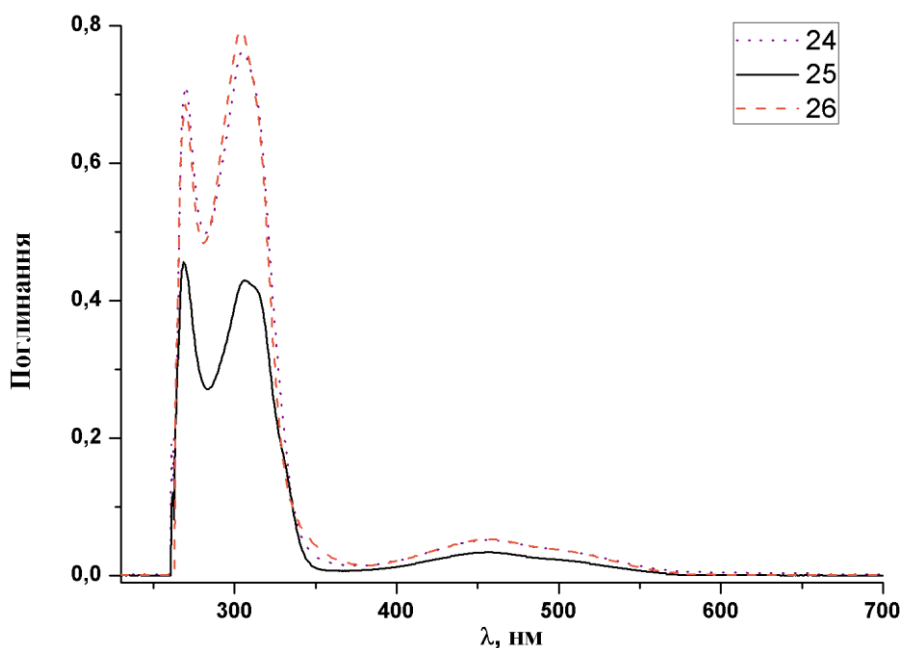


Рис. 4.25. УФ спектри для комплексів **24** ($C = 3,89 \cdot 10^{-5} M$), **25** ($C = 1,83 \cdot 10^{-5} M$) та **26** ($C = 3,59 \cdot 10^{-5} M$).

Спектри всіх комплексів містять подібні смуги при $\lambda \approx 270$ нм, що відповідають $\pi-\pi^*$ переходам, і широкі смуги в області $\lambda \approx 400-500$ нм, що відповідають $\pi-\pi^*$ та $n-\pi^*$ переходам в тетразиновому кільці [131]. Третя смуга поглинання при $\lambda \approx 305$ нм відповідає $\pi-\pi^*$ внутрішньолігандним переходам у дикетонатних групах [143].

Дані РСА вказують на те, що комплекси **24** та **25** є ізоструктурними та кристалізуються в моноклінній сингонії. Ліганд приєднується через атоми нітрогену від фрагмента піколіламіну являючись бідентатно (N,N)-координованим, формуючи таким чином октаедричне оточення MO_4N_2 типу (рис. 4.26).

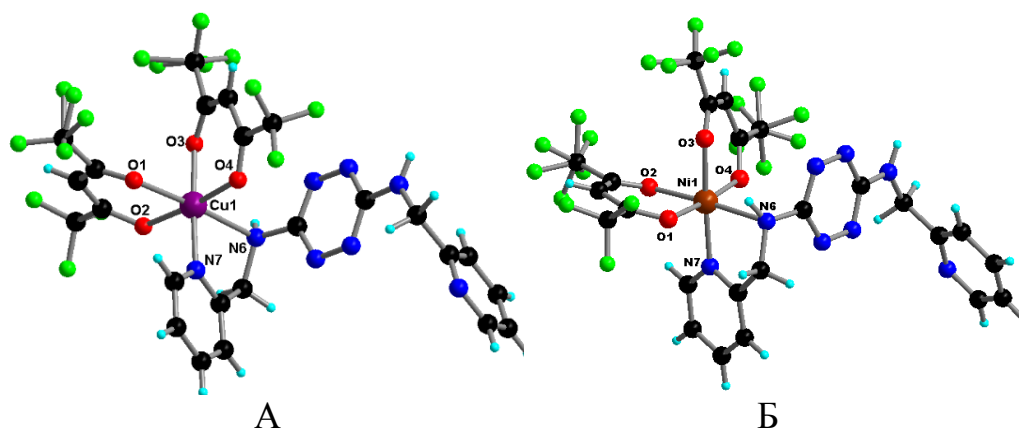


Рис. 4.26. Молекулярна будова комплексів $[\text{Cu}(\text{Hfac})_2(\text{H}_2\text{L}^{15})]$ (**24**) (А) та $[\text{Ni}(\text{Hfac})_2(\text{H}_2\text{L}^{15})]$ (**25**) (Б).

Варто зазначити, що у випадку комплексу купруму спостерігається значно сильніша деформація координаційного поліедра, ніж для нікелю, що може бути обумовлене ефектом Яна-Теллера. Довжини зв'язків $\text{Cu}-\text{O}(\text{N})$ лежать в межах від 1,940(2) до 2,318(3) Å, тоді як для $\text{Ni}-\text{O}(\text{N})$ даний діапазон значно вужчий – від 2,016(2) до 2,170(2) Å. *Цис*-кути $\text{O}-\text{Cu}-\text{O}(\text{N})$ приймають значення $85,64(10)^\circ$ – $95,63(12)^\circ$, тоді як значення *транс*-кутів дорівнює від $173,26(10)^\circ$ до $174,72(12)^\circ$. Для комплексу **25** відповідні інтервали значень кутів є подібними до комплексу **24**: $85,53(8)^\circ$ – $95,00(9)^\circ$ та $174,78(8)^\circ$ до $175,57(9)^\circ$.

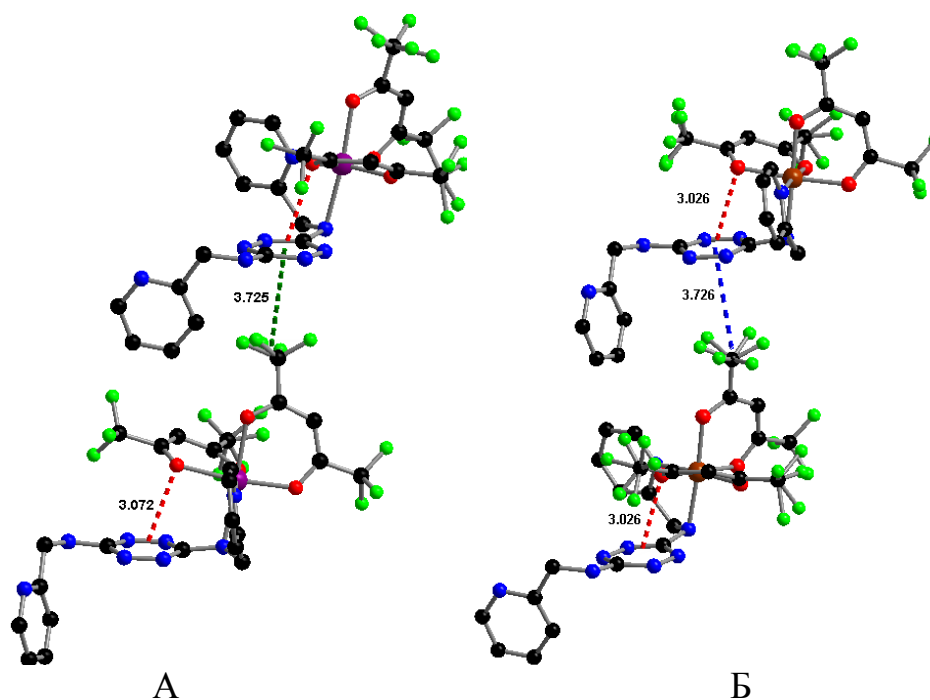


Рис. 4.27. Аніон $\cdots\pi$ взаємодії між дикетонатними групами та тетразиновим кільцем в комплексах $[\text{Cu}(\text{Hfac})_2(\text{H}_2\text{L}^{15})]$ (**24**) (А) та $[\text{Ni}(\text{Hfac})_2(\text{H}_2\text{L}^{15})]$ (**25**) (Б).

Кристалічні ґратки обох комплексів додатково стабілізовані за рахунок присутності численних аніон $\cdots\pi$ взаємодій між дикетонатними групами та тетразиновим кільцем (рис. 4.27).

Комплекс кобальту **26** не є ізоструктурним до комплексів купруму або нікелю і кристалізується в триклинній сингонії із однією молекулою розчинника в кристалічній ґратці (рис. 4.28).

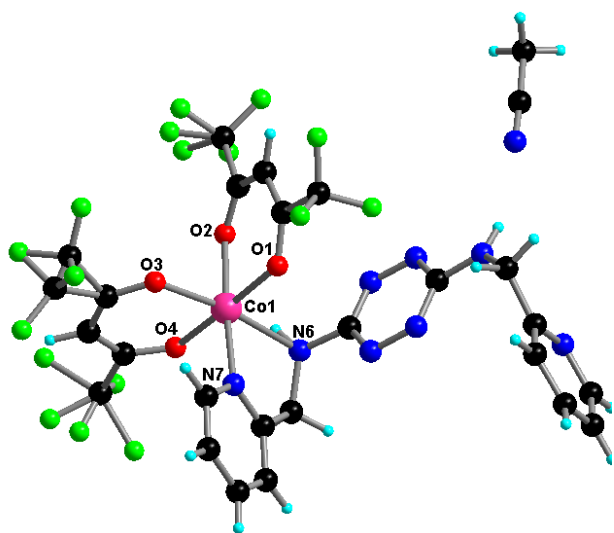


Рис. 4.28. Молекулярна будова комплексу $[\text{Co}(\text{Hfac})_2(\text{H}_2\text{L}^{15})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**26**).

Координаційним поліедром йону $\text{Co}(\text{II})$ є деформований O_4N_2 октаедр (5+1), сформований атомами нітрогену від імінної групи та піридинового кільця та оксигенами від H_{fac} -фрагментів. Екваторіальні довжини зв'язків $\text{Co}-\text{O}(\text{N})$ лежать в межах від 2,043(4) до 2,083(4) Å, тоді як аксіальний зв'язок $\text{Co}-\text{N}_6$ має значення 2,255(4) Å. *Цис*-кути $\text{O}-\text{Co}-\text{O}(\text{N})$ приймають значення $87,01(17)^\circ$ –

$97,80(15)^\circ$, тоді як значення *транс*-кутів дорівнює від $171,37(16)^\circ$ до $177,72(17)^\circ$. Кристалічна ґратка даного комплексу, як і у випадку комплексів **24** та **25**, стабілізована численними π – π взаємодіями (рис. 4.29).

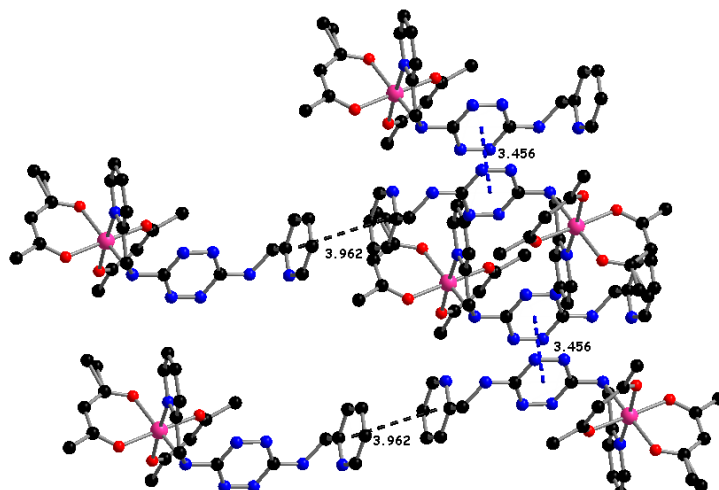


Рис. 4.29. π – π Взаємодії між піридиновими та тетразиновими кільцями в комплексі **26**.

При надлишку гексафлуороацетилацетонатів металів вдалося виділити серію біядерних комплексів складу $[\{\text{Cu}(\text{Hfac})_2\}_2(\text{H}_2\text{L}^{15})] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (**27**), $[\{\text{Ni}(\text{Hfac})_2\}_2(\text{H}_2\text{L}^{15})] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**28**), $[\{\text{Co}(\text{Hfac})_2(\text{H}_2\text{L}^{15})\} \cdot [\text{Co}(\text{Hfac})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]]_n$ (**29**) (рис. 4.30).

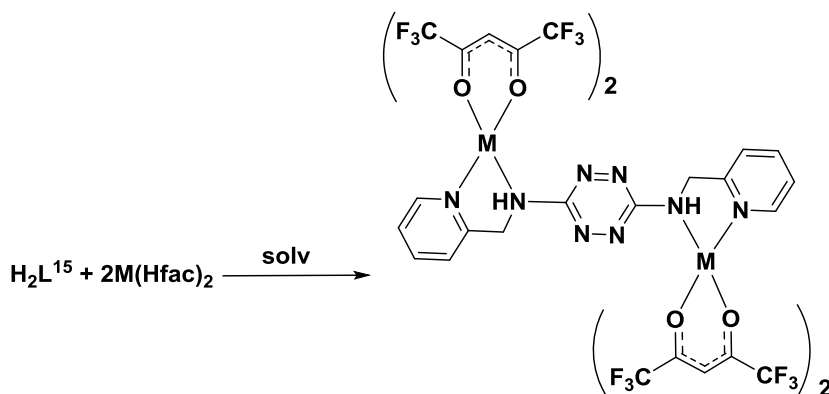


Рис. 4.30. Загальна схема синтезу комплексів **27–29**.

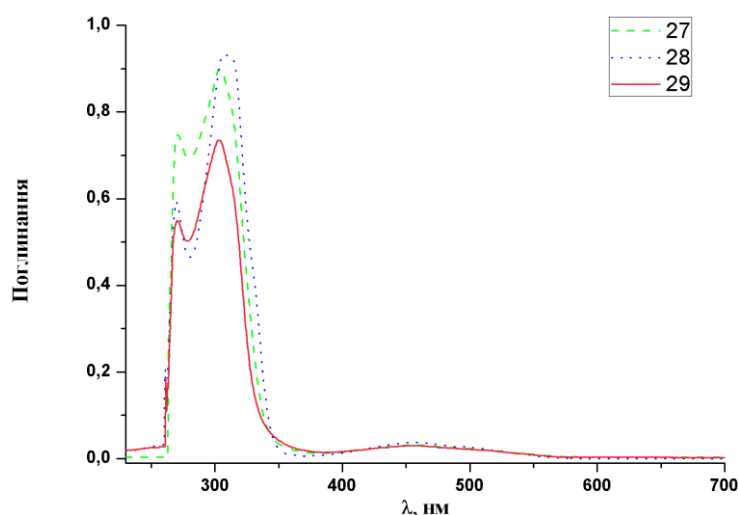


Рис. 4.31. УФ спектри для комплексів **27** ($C = 1,14 \cdot 10^{-5}$ М), **28** ($C = 1,21 \cdot 10^{-5}$ М) та **29** ($C = 1,30 \cdot 10^{-5}$ М).

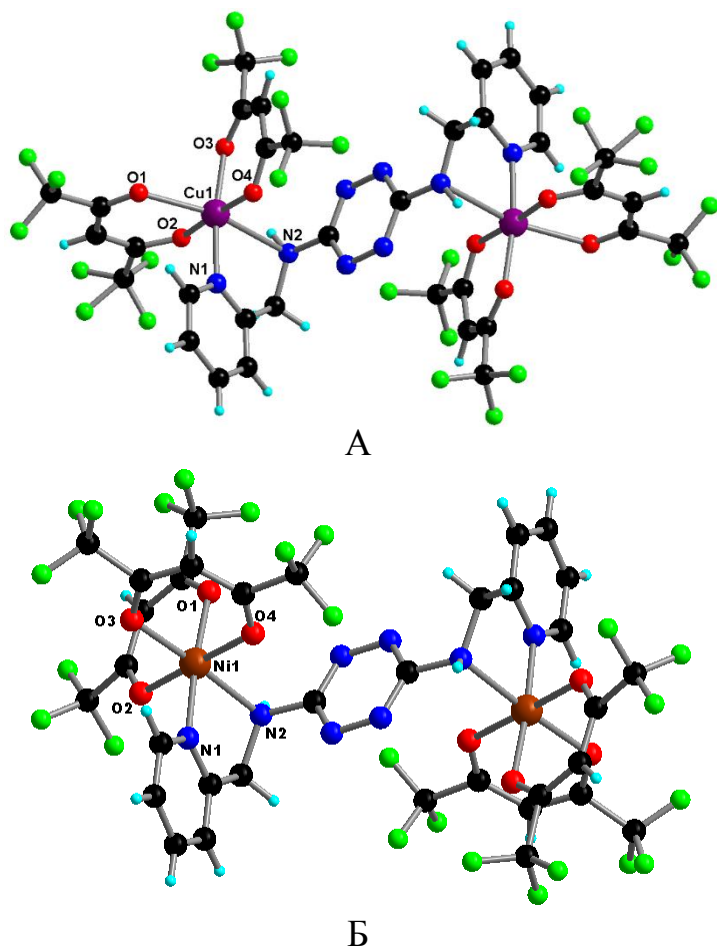
УФ спектри поглинання комплексів **27–29** в розчинах метанолу при кімнатній температурі наведені на рис. 4.31 та містять подібні смуги що й комплекси **24–26**.

Вузькі смуги при $\lambda \approx 270$ нм відповідають $\pi-\pi^*$ переходам, а широкі смуги в області $\lambda \approx 400-500$ нм відповідають $\pi-\pi^*$ та $n-\pi^*$ переходам в тетразиновому кільці. Третя смуга поглинання при $\lambda \approx 305$ нм, як і у випадку комплексів **24–26**, відповідає $\pi-\pi^*$ внутрішньолігандним переходам у дикетонатних групах.

Всі три комплекси кристалізуються в триклинній сингонії, однак варто зазначити, що вони не є ізоструктурними, незважаючи на подібну будову. Результати РСА свідчать, що $[\{\text{Cu}(\text{Hfac})_2\}_2(\text{H}_2\text{L}^{15})] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (**27**) та

$[\{\text{Ni}(\text{Hfac})_2\}_2(\text{H}_2\text{L}^{15})] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**28**) є дискретними біядерними комплексами, тоді як $\{[\text{Co}(\text{Hfac})_2(\text{H}_2\text{L}^{15})] \cdot [\text{Co}(\text{Hfac})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]\}_n$ (**29**) має полімерну будову.

Молекулярна будова комплексів **27** та **28** наведена на рис. 4.32.



Координаційним поліедром йону Cu є видовжений октаедр (4+2) із-за ефекту Яна-Теллера. Так, екваторіальні довжин зв'язків $\text{Cu}-\text{O}(\text{N})$ лежать в межах від 1,960(3) до 1,995(4) Å, тоді як аксіальні $\text{Cu}-\text{O}1$ та $\text{Cu}-\text{N}2$ мають значення 2,270(4) та 2,498(5) Å, відповідно. *Цис*-кути $\text{O}-\text{Cu}-\text{O}(\text{N})$ прий-мають значення $86,95(14)^\circ$ – $92,29(14)^\circ$, тоді як значення *транс*-кутів становлять від $165,82(14)^\circ$ до $176,42(14)^\circ$.

Рис. 4.32. Молекулярна будова комплексів (**27**) (А) та (**28**) (Б). Молекули розчинника не наведені.

Поліедр йону нікелю в комплексі **28** – викривлений октаедр (5+1) із значно вужчим діапазоном довжин екваторіальних зв'язків – 2,0230(17)–2,0399(19) Å. Аксіальний зв'язок $\text{Ni}-\text{N}2$ дорівнює 2,1810(18) Å. Діапазон кутів також є значно вужчим, що в загальному свідчить про менший ступінь деформації координаційного оточення йону нікелю. Так, *цис*- та *транс*-кути лежать в межах $86,40(7)^\circ$ – $97,17(7)^\circ$ та $175,10(7)^\circ$ – $176,76(6)^\circ$, відповідно.

Для комплексу $[\{\text{Cu}(\text{Hfac})_2\}_2(\text{H}_2\text{L}^{15})] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (**27**) були знайдені додаткові аніонні взаємодії (рис. 4.33) між тетразиновим кільцем та атомом оксигену дикетонатних груп (3,325 Å), а також між піридиновими кільцями (3,863 Å).

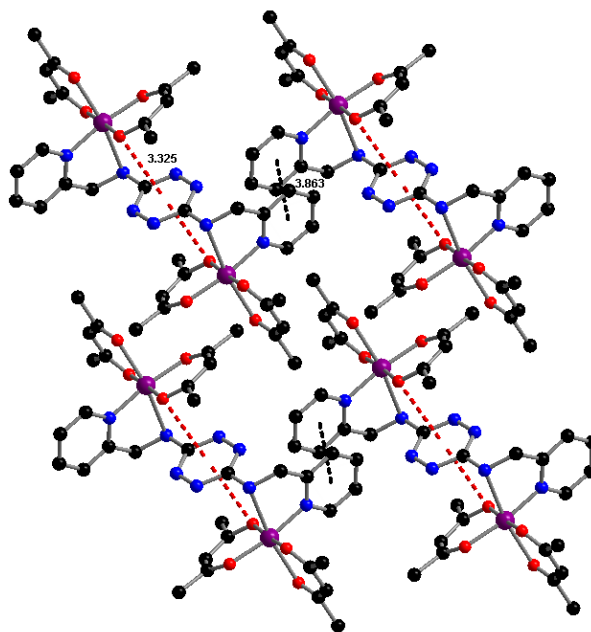


Рис. 4.33. Аніонні взаємодії в комплексі $[\{Cu(Hfac)_2\}_2(H_2L^{15})] \cdot 2CH_3OH$ (**27**).

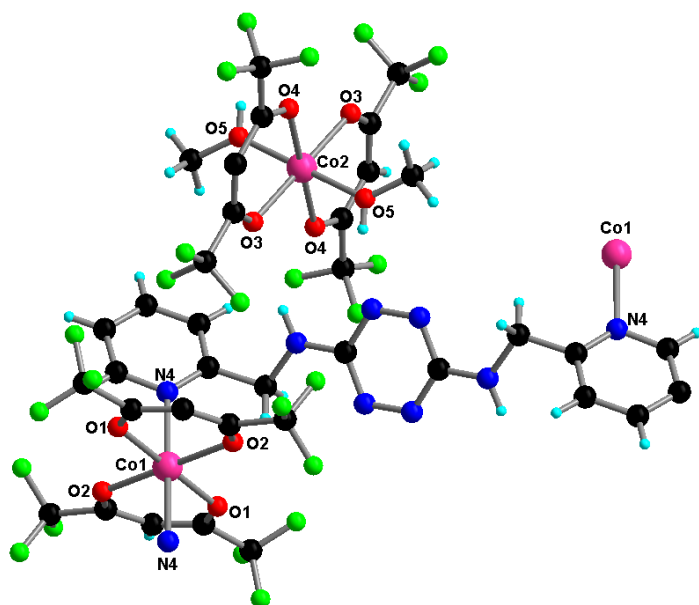


Рис. 4.34. Молекулярна будова комплексу **29**.

Як зазначалося вище кристалічна будова комплексу $\{[Co(Hfac)_2(H_2L^{15})][Co(Hfac)_2(CH_3OH)_2]\}_n$ (**29**) є полімерною і принципово відрізняється від описаних вище сполук **27** та **28**. Методом РСА було встановлено наявність спів-кристалів, утворених полімерними ланцюгами складу $[Co(Hfac)_2(H_2L^{15})]_n$, в яких ліганд виступає містковим фрагментом через атоми нітрогену

піридинового кільця, та моноядерного комплексу складу $[Co(Hfac)_2(CH_3OH)_2]$ (рис. 4.34). Атом Co1 має значно деформоване октаедричне оточення (4+2). Екваторіальні довжини Co–O дорівнюють 2,0337(16) та 2,0616(16) Å, тоді як аксіальний зв'язок Co–N = 2,215(2) Å. Координація атому нітрогену від піридинового кільця органічного ліганду до Co1 призводить до формування зигзагоподібного ланцюгу вздовж осі *b* (рис. 4.35).

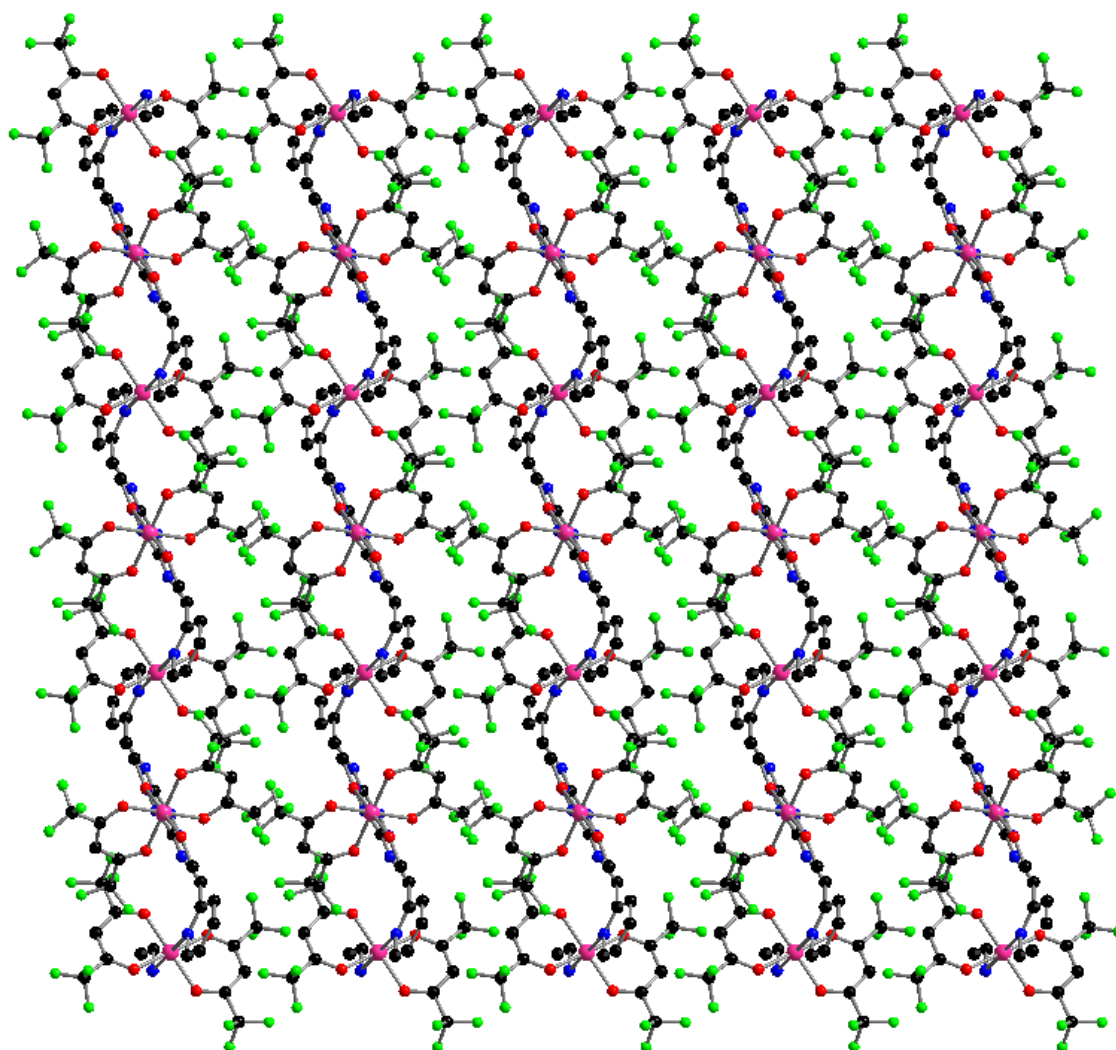


Рис. 4.35. Кристалічна упаковка комплексу **29** вздовж осі *b*. Атому гідрогену не наведені для спрощення зображення.

Цис-кути O–Co–O(N) лежать в межах $85,83(7)^\circ$ – $92,16(7)^\circ$, тоді як значення *транс*-кутів дорівнює 180° . В інкапсульованому фрагменті $\{\text{Co}(\text{Hfac})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2\}$ дві молекули метанолу координовані в *транс*-позиціях, що призводить до того, що CoO₆ хромофор є центросиметричним. Довжини зв'язків Co–O ($2,05(2)$ – $2,0573(17)$ Å) практично ідентичні.

Варто зазначити, що були проведені спроби одержати біядерний комплекс кобальту подібний до сполук **27** або **28**. Однак в ідентичних умовах отримати біядерний комплекс не вдалось. Натомість було виділено суміш кристалів, які виявились сполукою $[\text{Co}(\text{Hfac})_2(\text{H}_2\text{L}^{15})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**26**) та вихідним комплексом $\text{Co}(\text{Hfac})_2$.

4.2. Магнітні властивості

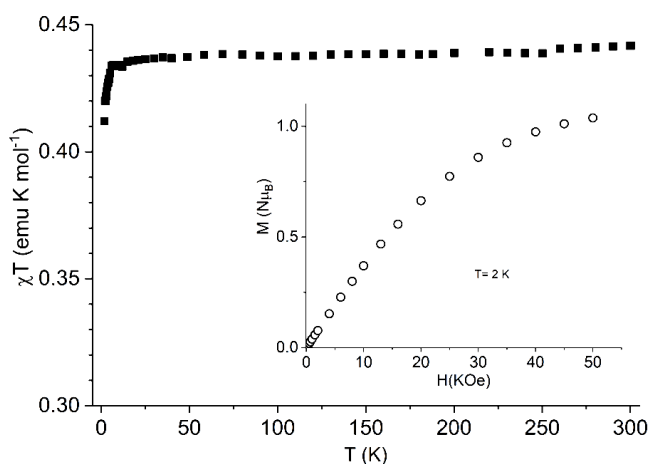


Рис. 4.36. Температурна залежність χT . (зліва) для комплексу $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-Cl})(\text{L}^{14})_2]$ (**21**). Вкладка справа – залежність намагніченості від магнітного поля H .

значенням Кюрі для системи із $g = 2,15$ і $S = 1/2$ ($0,375 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$). Пониження значення χT , яке спостерігається при низькій температурі, може бути пов'язане з ефектами насичення або слабкими міжмолекулярними взаємодіями. Сталість стану із $S = 1/2$ при низьких температурах підтверджується значенням ізотермічної намагніченості, виміряної при 2 К, що вказує на значення насичення трохи більше 1 мБ на молекулу.

Залежність $\chi_M T$ від T для комплексу $[\text{Co}(\text{Hfac})_2(\text{H}_2\text{L}^{15})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (**26**) наведена на рис. 4.37. При кімнатній температурі добуток $\chi_M T$ становить $2,90 \text{ cm}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ K}$ і є значно вищим ніж чисто спінове значення для йону $\text{Co}(\text{II})$ ($1,874 \text{ cm}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}$ для $S_{\text{Co}} = 3/2$ і $g = 2,0$), що вказує на значний внесок в магнітний момент орбітальної взаємодії. При подальшому охолодженні величина $\chi_M T$ поступо-

Температурна залежність χT для комплексу **21** (рис. 4.36), підтверджує наявність в молекулі одного неспареного електрона. Значення χT ($0,43 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$) по суті є постійним у всьому досліджуваному температурному інтервалі, що узгоджується з очікуваним

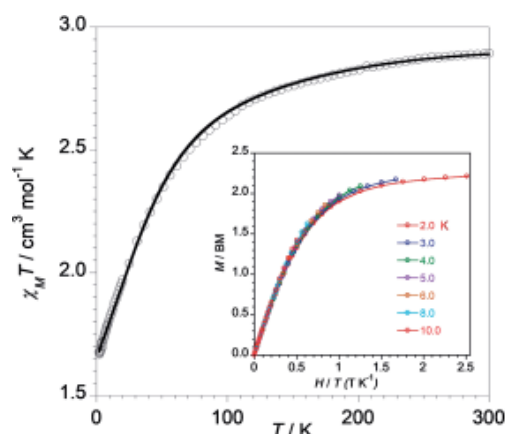


Рис. 4.37. Температурна залежність $\chi_M T$ для комплексу (**26**). Вкладка справа – залежність M від H/T . (o – експериментальні значення, суцільна лінія – розраховані залежності).

во зменшується до значення $1,67 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}$ при $1,9 \text{ К}$. Зменшення $\chi_{\text{M}}T$ може бути обумовлене наявністю антиферромагнітної взаємодії між йонами Co(II) або зменшенням заселеності вищих за енергією дублетів Крамера для шестикоординованих центрів кобальту (II) чи одночасною дією двох зазначених факторів. Завдяки моноядерності структури комплексу **26** і великому значенню найкоротших міжмолекулярних $\text{Co}\cdots\text{Co}$ відстаней ($8,41 \text{ \AA}$), магнітна взаємодія між локальними спінами атомів кобальту має бути незначна. Тому для моделювання магнітної поведінки для **26** був використаний такий гамільтоніан [144]:

$$H = -\alpha\lambda L \cdot S + \Delta[L_z^2 - 1/3L(L+1)] + \beta H(-\alpha L + g_e S)$$

Перший член в даному рівнянні відповідає за спін-орбітальну взаємодію з $\alpha = Ak$; значення параметру A залежить від сили кристалічного поля ($A = 1,5$ та 1 для слабкого та сильного полів, відповідно), k – орбітальний фактор і λ – константа спін-орбітальної взаємодії. Другий член – це оператор, який відповідає за аксіальне викривлення шестикоординованого йону Co(II) . І останній член відповідає за Зеєманівську взаємодію. Змодельовані параметри для комплексу **26** становлять: $\alpha = 1,31(1)$, $\Delta = 534(25) \text{ см}^{-1}$ і $\lambda = -130(2) \text{ см}^{-1}$, що дало можливість побудувати теоретичну залежність. Як видно із рис. 4.37, теоретично розраховані залежності добре корелюють із експериментальними у всьому температурному діапазоні. Одержані значення є подібними до знайдених для інших октаедричних комплексів Co(II) [145].

Для перевірки можливості для комплексу **26** виявляти властивості йонного магнетика була досліджена його магнітна сприйнятливості при різних частотах зовнішнього поля в температурних межах від $8,0$ до $2,0 \text{ К}$. У відсутності зовнішнього поля не було спостережено сигналів для зміщеної по фазі магнітної сприйнятливості (χ''_{M}). Накладання зовнішнього поля 1000 або 2500 Гс (рис. 4.38, А) призводить до появи сигналів для обох компонент магнітної сприйнятливості.

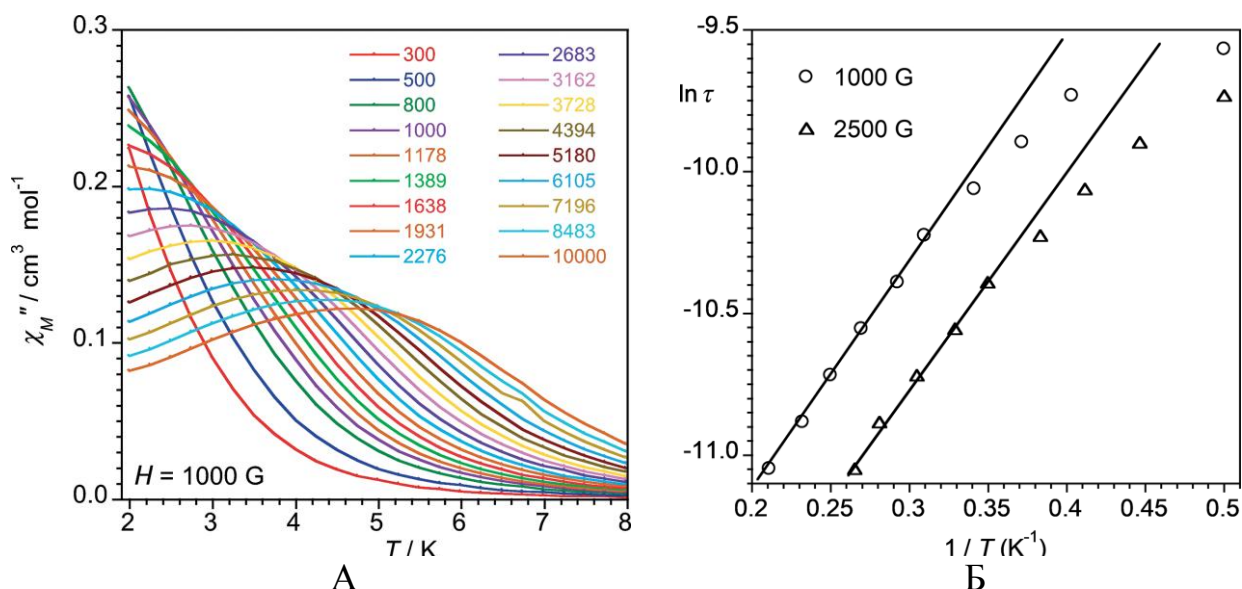


Рис. 4.38. Температурні залежності молярної магнітної сприйнятливості для комплексу $[\text{Co}(\text{Hfac})_2(\text{H}_2\text{L}^{15})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**26**) при накладанні зовнішнього поля ($H = 1000 \text{ Гс}$) в температурному діапазоні 2,0-8,0 К (А); залежність Арреніуса при накладанні зовнішнього поля $H = 1000$ та 2500 Гс (Б).

Результати експерименту можуть бути змодельовані через експоненціальний вираз Арреніуса, що типово у випадку процесу Орбаха (рис. 4.38, Б). Моделюванням встановлено значення енергетичного бар'єру для зміни намагніченості (E_a): $5,8(2)$ ($H = 1000 \text{ Гс}$) та $5,3(2) \text{ см}^{-1}$ ($H = 2500 \text{ Гс}$) із передекспоненціальним множником (τ_0) $2,8 \cdot 10^{-6}$ ($H = 1000 \text{ Гс}$) та $2,2 \cdot 10^{-6}$ ($H = 2500 \text{ Гс}$). Із відношення $E_a = D(S^2 - 1/4)$, розраховане значення $|D| \approx 2,7 \text{ см}^{-1}$. Експериментальні залежності при нижчих температурах допускають присутність швидких релаксаційних процесів, що можуть бути пов'язані із тунельним ефектом.

Залежність $\chi_M T$ від T для комплексу **29** наведена на рис. 4.39. При кімнатній температурі добуток $\chi_M T$ становить $5,69 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}$ (для двох магнітно ізольованих спінів із $g = 2,0$ $\chi_M T = 3,758 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}$) через некомпенсований кутовий момент для шестикоординованих високоспінових йонів $\text{Co}(\text{II})$. Як і у випадку комплексу **26**, добуток $\chi_M T$ для сполуки **29** поступово зменшується із пониженням температури і досягає мінімального значення $3,37 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}$ при $1,9 \text{ К}$. Таке зменшення можна пояснити або

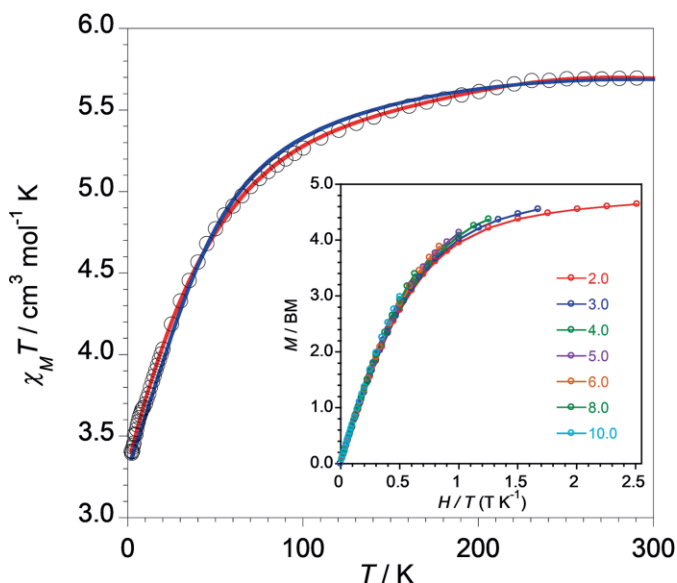


Рис. 4.39. Температурна залежність $\chi_M T$ (зліва) для комплексу $\{[\text{Co}(\text{Hfac})_2(\text{H}_2\text{L}^{15})][\text{Co}(\text{Hfac})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]\}_n$ (**29**). Вкладка справа – залежність M від H/T в температурному діапазоні 2,0–10,0 К. (о – експериментальні значення, суцільна лінія – розраховані залежності).

через зменшення заселеності дублетів Крамера, або антиферромагнітною взаємодією між високоспіновими центрами кобальту. Також можливий одночасний вплив зазначених факторів. Великі відстані між парамагнітними центрами в полімерному ланцюзі та в моноядерному гостьовому комплексі (12,18 та 8,13 Å, відповідно) дають можливість відкинути наявність значної магнітної взаємодії між ними. Врахову-

ючи це магнітна поведінка даного комплексу була описана із використанням такого гамільтоніану:

$$\begin{aligned} H = & -\alpha_1 \lambda_1 \mathbf{L}_1 \cdot \mathbf{S}_1 - \alpha_2 \lambda_2 \mathbf{L}_2 \cdot \mathbf{S}_2 + \Delta_1 [L_{z,1}^2 - 1/3L(L+1)] + \Delta_2 [L_{z,2}^2 - 1/3L(L+1)] + \\ & \beta H [-\alpha_1 \mathbf{L}_1 - \alpha_2 \mathbf{L}_2 + g_e (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)] \end{aligned}$$

Для першої моделі було зроблено припущення, що два йони кобальту (Co1 і Co2) в комплексі **29** є еквівалентними. Змодельовані при цьому параметри є такими: $\alpha = 1,29(1)$, $\Delta = 477(20) \text{ cm}^{-1}$ і $\lambda = -118(1) \text{ cm}^{-1}$. Як видно з рис. 4.39, теоретично розрахована температурна залежність $\chi_M T$ досить добре узгоджується із експериментальною. В той же час два хромофори кобальту є різними (Co1O₄N₂ та Co2O₆), це спонукало застосувати другу модель, в якій два йони кобальту не є еквівалентними. Це дуже складна задача через велику кількість параметрів та через їх взаємозв'язок. Щоб оминати ці труднощі було присвоєно нульове значення для параметру Δ_2 через квазіідеальну O_h симетрію для йону Co2. В той же час позитивне значення було надано для Δ_1

через значно видовжене октаедричне оточення навколо Co1 . Використання даних умов дозволило отримати такі параметри: $\alpha_1 = 1,32(1)$, $\Delta_1 = 736(12) \text{ cm}^{-1}$ і $\lambda_1 = -110(2) \text{ cm}^{-1}$, $\alpha_2 = 1,39(1)$, $\Delta_2 = 0 \text{ cm}^{-1}$ (стала) і $\lambda_2 = -130(2) \text{ cm}^{-1}$. Розрахована температурна залежність $\chi_M T$ також добре співпадає із експериментальною (рис. 4.39). Параметри α_1 та λ_1 були однозначно віднесені до хромофору $\text{Co1O}_4\text{N}_2$ через більшу частку ковалентності зв'язку в $\text{Co1O}_4\text{N}_2$, порівняно з Co2O_6 .

Дослідження магнітної сприйнятливості при різних частотах зовнішнього магнітного поля в температурному інтервалі 8,0 до 2,0 К для комплексу **29** показали відсутність сигналів для зміщеної по фазі магнітної сприйнятливості без накладання зовнішнього поля. В той же час накладання поля в 1000 Гс призвело до появи сигналів (рис. 4.40, А), що свідчать про те, що сполука виявляє властивості молекулярного магнетика. Коль-Коль криві (рис. 4.40, Б) мають вигляд напівкола, що є характерною ознакою для сполук із подібними властивостями.

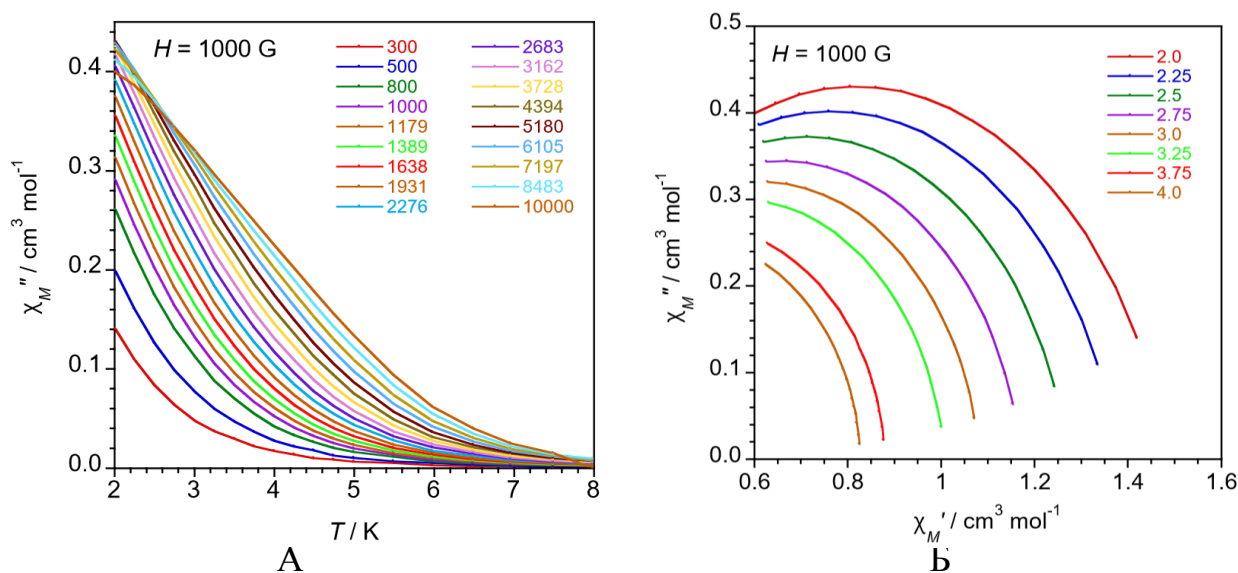


Рис. 4.40. Температурні залежності молярної магнітної сприйнятливості для комплексу **29** при накладанні зовнішнього поля ($H = 1000 \text{ Гс}$) в температурному діапазоні 2,0-8,0 К (А); Коль-Коль криві при $H = 1000 \text{ Гс}$ (Б).

4.3. Короткі висновки

Запропоновані методики синтезу, за якими одержано нові ліганди на основі 1,2,4,5-тетразину і піколіламіну (HL^{14} , H_2L^{15}). Завдяки

міжмолекулярним водневим зв'язкам у випадку HL^{14} утворюється 2D сітка, а для $\text{H}_2\text{L}^{15} - \text{R}^2_2(10)$ асоціат. За участю синтезованих лігандів одержані моно- та біядерні комплекси 3d-металів (Cu, Ni, Co). Встановлено, що ліганд HL^{14} при взаємодії із сполуками купрумів метанолі депротонується з утворенням змішано-валентних комплексів типу $\text{Cu}^{1.5}\text{Cu}^{1.5}$, в яких неспарений електрон делокалізований між двома атомами купруму.

При взаємодії дихлоротетразину з надлишком піколіламіну одержано ліганд H_2L^{15} (дизаміщене похідне тетразину). Встановлено, що H_2L^{15} в залежності від співвідношення вихідних реагентів може утворювати моно- або біядерні комплекси. Показано, що сполука **29** містить полімерний фрагмент $\{\text{Co}(\text{Hfac})_2(\text{H}_2\text{L}^{15})\}_n$ ланцюгової будови, в якому H_2L^{15} виконує місткову функцію.

Дослідження магнітних властивостей показало, що комплекси кобальту **26** та **29** із H_2L^{15} є молекулярними магнетиками.

РОЗДІЛ 5

ОБЛАСТІ МОЖЛИВОГО ЗАСТОСУВАННЯ ОДЕРЖАНИХ КОМПЛЕКСІВ
ТА ПЕРСПЕКТИВИ ПОДАЛЬШИХ ДОСЛІДЖЕНЬ**5.1. Фотопровідні та фотовольтаїчні властивості**

Відомо, що введення різнометалічних комплексів перехідних металів в полімерні плівки сприяє виникненню в них внутрішнього фотоефекту [146-147]. У видимій частині спектру фотопровідність плівок полімерних композитів (ППК) забезпечується фотогенерацією носіїв заряду та їх транспортом як всередині частинок комплексів, розділених полімером, так і між ними. Останнє дозволяє пропонувати такі сполуки для розробки інформаційних середовищ [148] та фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії [149]. Дослідження фотоелектричних властивостей композитних матеріалів були проведені для гетерометалічних комплексів $[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L}^1)_4(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{2,55}]\text{Br}\cdot 0,45\text{H}_2\text{O}$ (3) та $[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L}^1)_4(\text{CH}_3\text{OH})_3]_2[\text{Mn}(\text{NCS})_4]\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (5).

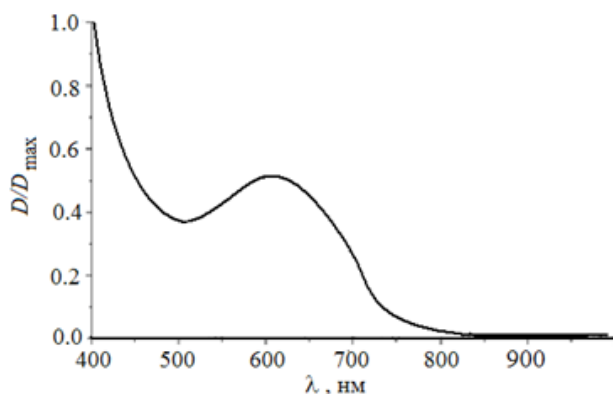


Рис. 5.1. Нормований спектр поглинання ППК з комплексом 3.

Плівки полівінілбутиралу (ПВБ) не поглинають у видимій частині спектру, проте після додавання комплексу 3 вони набувають зеленого кольору, який визначається власним поглинанням сполуки (рис. 5.1). У зразках сендвіч-структур із плівками ПВБ без додавання сполуки 3 фотострум не спостерігається.

Після початку опромінення світлом струм зростає до свого нового квазістаціонарного значення, а після вимкнення світла спадає до початкового

значення (рис. 5.2). При цьому величина j_{PH} набагато більша, ніж для подібних комплексів [150].

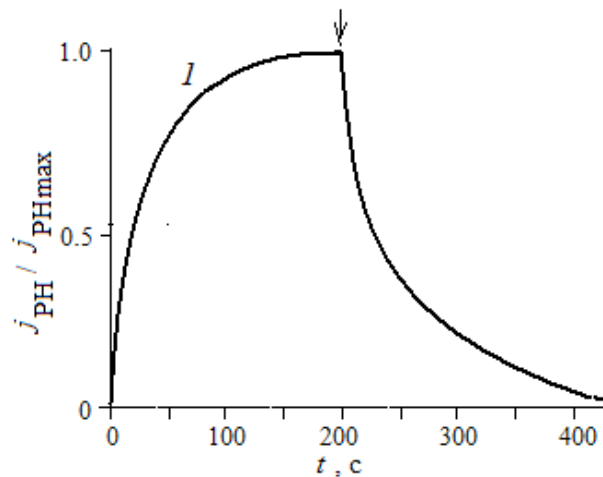


Рис. 5.2. Нормований графік кінетики фотоструму в зразку ППК із 3. Момент вимикання світла позначений вертикальною стрілкою

Величини j_d та j_{PH} не залежать від полярності прикладеної електричної напруги. Константи часу зростання і релаксації однакові і не залежать від величин U , I_0 . Залежність j_{PH} від U в подвійних логарифмічних координатах лінійна, що характерно для фотонапівпровідникових матеріалів. Було знайдено, що зі збільшенням частоти змінного електричного струму f відбувається незначне зменшення C , а $\text{tg}\delta$ суттєво зростає (рис. 5.3).

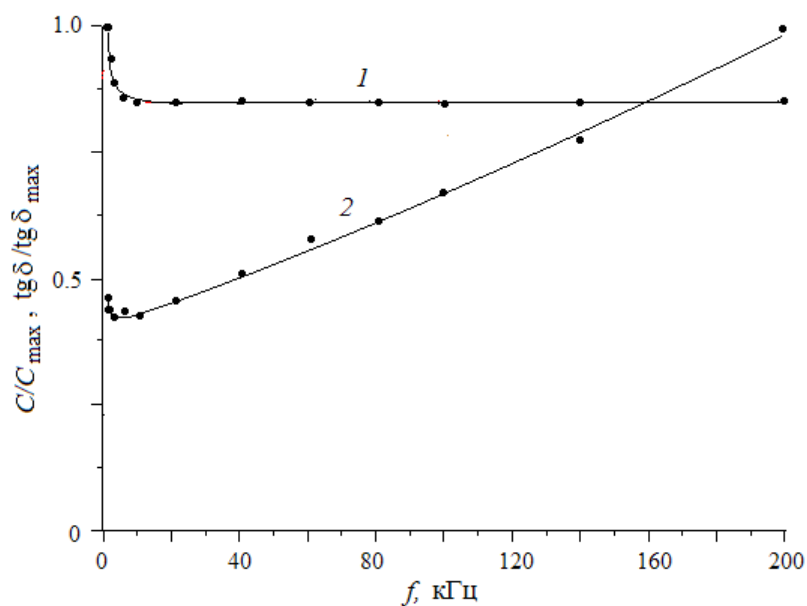


Рис. 5.3. Залежності C/C_{\max} (1) і $\text{tg}\delta/\text{tg}\delta_{\max}$ (2) від частоти змінного електричного струму f для зразка ППК із 3.

Останнє може означати, що в струмі електро- і фотопровідності беруть участь носії заряду із малою рухливістю в ППК.

Для пояснення виникнення фотопровідності можна запропонувати такий механізм [77]. На першій стадії фотогенерації при збудженні світлом металічних центрів комплексу **3** відбувається перенос електронів між збудженими центрами і аналогічними, але незбудженими, що приводить до утворення нерівноважних зарядових пар. У зовнішньому електричному полі нерівноважні зарядові пари дисоціюють в результаті переходів носіїв заряду між сусідніми металічними центрами, внаслідок чого і з'являється фотострум. Конкуруючим процесом з дисоціацією є рекомбінація гемінальних зарядових пар, яка відбувається в результаті повернення носіїв заряду до металічних центрів, з яких вони вийшли після збудження світлом.

Велике значення часу зростання і релаксації фотоструму можна пояснити низькою швидкістю дифузії носіїв заряду в ППК. Низька рухливість носіїв заряду зумовлена тим, що зі збільшенням частоти зовнішнього електричного поля рухомі носії заряду не встигають реагувати на зміну орієнтації його силових ліній. Проте достатньо високі значення j_{PH} дозволяють вважати, що, не дивлячись на повільний транспорт, фотогенерація носіїв заряду у досліджуваних ППК є достатньо ефективною.

У випадку комплексу **5** в ППК був додатково введений катіонний органічний барвник Родамін-Б (РБ) (рис. 5.4).

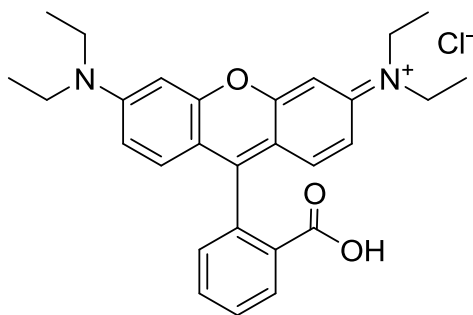


Рис. 5.4. Структурна формула Родаміну-Б.

У видимій частині спектру в зразках з плівками ПVB + 33% комплексу **5** спостерігається широкий, але малоінтенсивний максимум біля $\lambda = 650$ нм (рис. 5.5, спектр 1), який обумовлений фотозбудженням гетерометалічного

комплексу **5**. В цих зразках виявлений фотовольтаїчний ефект в області максимуму поглинання сполуки **5**.

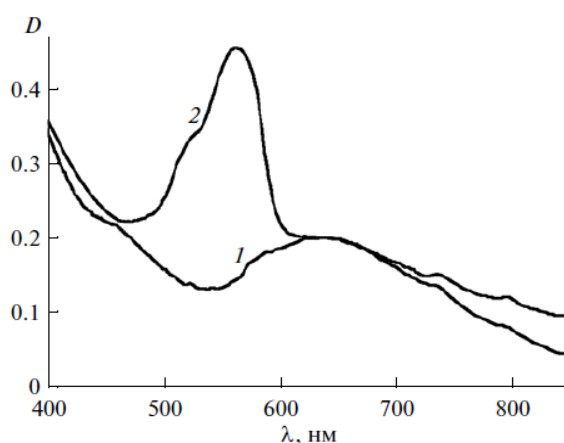


Рис. 5.5. Спектри поглинання ППК: ПВБ + 33 мас. % **5** (1), ПВБ + 33 мас. % **5** + 1 мас. % РБ (2).

На рис. 5.6 представлені графіки залежності V_{pph} від часу t після ввімкнення і вимикання світла для ППК з комплексом **5**. Максимальна величина V_{pph} поверхні ППК в цих зразках при опроміненні світлом з $\lambda_1 = 650$ нм становить близько -20 мВ і при цьому вільна поверхня ППК має негативний знак поверхневого заряду.

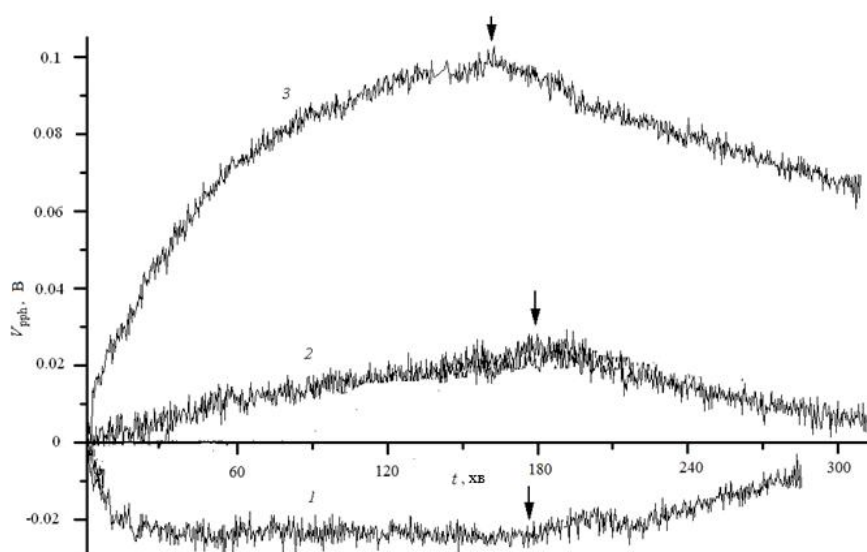


Рис. 5.6. Графіки залежності $V_{pph}(t)$ для зразків ППК: ПВБ + 33 мас. % **5** при їх опроміненні світлом з λ_1 (1); ПВБ + 33 мас. % **5** + 1 мас. % РБ при їх опроміненні світлом з λ_1 (2); ПВБ + 33 мас. % **5** + 1 мас. % РБ при їх опроміненні світлом з λ_2 (3). Момент вимикання світла вказаний вертикальною стрілкою.

У зразках плівок ПVB + 33 мас. % **5** + 1 мас. % РБ у видимій області світла спостерігається 2 максимуми поглинання (рис. 5.5, спектр 2), які визначаються поглинанням **5** і РБ [151]. У цих зразках виявлений фотовольтаїчний ефект, який за своїми характеристиками відрізняється від такого в зразках ПVB + 33 мас. % **5** (рис. 5.6). Максимальна величина V_{pph} в кілька разів більша порівняно із зразками ПVB + 33 мас. % **5**, а потенціал поверхні ППК має не негативний, а позитивний знак. Останнє свідчить про інверсію знаку фотовольтаїчного ефекту при введенні до складу ППК барвника РБ.

Для з'ясування причин появи фотовольтаїчного ефекту і його особливостей в досліджуваних ППК можна скористатись модельними уявленнями про фотогенерацію, транспорт та рекомбінацію носіїв заряду в неупорядкованих композитних матеріалах. У загальному випадку фотопровідність ППК забезпечується присутністю в них молекул трьох типів: донорів, акцепторів та центрів фотогенерації носіїв заряду. Поглинання кванта світла відбувається в центрі фотогенерації, що переводить його з основного стану в збуджений. Збуджений стан центру фотогенерації характеризується незаповненими граничними орбіталями, а саме – наявністю по одному електрону на верхній зайнятій молекулярній орбіталі (ВЗМО) і нижній вакантній молекулярній орбіталі (НВМО). Якщо електродонорні молекули мають потенціал іонізації I_{gd} (йому пропорційна енергія ВЗМО [64]), а центри фотогенерації – аналогічний потенціал I_{gc} , то внутрішній фотоефект буде спостерігатися за умови $|I_{gc}| \geq |I_{gd}|$. При виконанні цієї умови після поглинання кванта світла і міжмолекулярних електронних переходів утворюється електронно-діркова пара (ЕДП). Дисоціація ЕДП призводить до появи вільних носіїв заряду, які можуть рухатися в результаті дифузії або під впливом зовнішнього електричного поля. З дисоціацією ЕДП конкурує рекомбінація фотогенерованих носіїв та захоплення фотогенерованих носіїв в енергетичні пастки.

У проведених експериментах досліджені зразки з вільною поверхнею ППК і в них не повинно реалізуватися внутрішнє електричне поле, силові лінії якого спрямовані перпендикулярно до поверхні плівки. Тому поява позитивних чи негативних електричних зарядів на вільній поверхні ППК при їх опроміненні світлом, найімовірніше, пов'язане з дифузією фотогенерованих нерівноважних носіїв заряду в напрямку від контакту, який опромінюється ІТО (електропровідний шар $\text{SnO}_2 : \text{In}_2\text{O}_3$) до вільної поверхні ППК. Дифузія носіїв заряду може бути викликана виникненням градієнта концентрації рухливих носіїв заряду, яких більше поблизу електрода (у даному випадку ІТО). Такий дифузійний механізм виникнення фотовольтаїчного ефекту (ефект Дембера) характерний для фотонапівпровідникових матеріалів, у яких при опроміненні утворюються різнойменні носії заряду (електрони і дірки) з відмінними рухливостями. Це означає, що в досліджуваних нами зразках з ППК ПВБ + 33 мас. % **5** більш рухливими є негативно заряджені носії (електрони), а в зразках з ППК ПВБ + 33 мас. % **5** + 1 мас. % РБ – дірки. Тому в результаті дисоціації ЕДП, концентрація яких максимальна поблизу контакту ІТО, електрони або дірки дифундують в область зразка ППК з меншою концентрацією ЕДП. Останнє призводить до появи негативного (у випадку ППК ПВБ + 33 мас. % **5**) або позитивного (у разі ПВБ + 33 мас. % **5** + 1 мас. % РБ) потенціалу на вільній поверхні ППК. Більш високе значення V_{pph} і його позитивний знак для зразків з ППК ПВБ + 33 мас. % **5** + 1 мас. % РБ можна пояснити біполярною провідністю композиту з **5** і зростанням діркової провідності досліджуваних ППК при наявності в них молекул катіонного барвника РБ, які з більшою ефективністю здатні приймати електрон в збудженому стані (утворення нерівноважної дірки), ніж його віддавати. Досить повільна кінетика $V_{pph}(t)$ може бути пов'язана з низькою рухливістю носіїв заряду в частинках **5** і між ними, а також із захопленням фотогенерованих носіїв на глибокі енергетичні пастки. На останнє вказує несиметричний характер кінетичних кривих $V_{pph}(t)$ після ввімкнення і вимкнення світла (рис. 5.6).

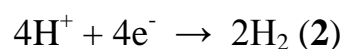
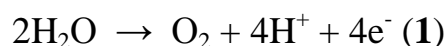
5.2. Фотокаталітичне окиснення води

При сучасному темпі існування людської цивілізації, який потребує значних енергетичних ресурсів, таких як, нафта, природній газ та вугілля, суспільство живе так би мовити в “кредит”. Це означає що за певний проміжок часу споживається більше ресурсів, ніж їх встигає відновити природа. Тому в майбутньому може бути або великий застій, коли запаси енергоносіїв зійдуть нанівець, або великий прорив, коли ми навчимося використовувати енергію зірок, зокрема Сонця, та повністю відмовимось від використання викопних копалин. Його потенціал практично невичерпний: кількість енергії, що потребує людство щороку ($11,15 \cdot 10^{13}$ кВт/год) дещо менше, ніж енергія, яку приносять сонячні промені на Землю за одну годину ($11,95 \cdot 10^{13}$ кВт/год). Отже, актуальною виявилась проблема пошуку носія, придатного для акумулювання сонячної енергії. Для цього найкраще підходить молекулярний водень, адже при його згоранні утворюється вода – екологічно безпечний продукт.

Можна виділити три основні шляхи перетворення сонячного світла у водень як паливо:

- біологічне одержання водню за допомогою генетично модифікованих ціанобактерій;
- електроліз води з використанням електричного струму, одержаного на сонячних батареях;
- фотоелектрохімічний або фотокаталітичний розклад води;

Останній випадок включає і, так званий, штучний фотосинтез. Під час цього процесу відбувається дві стадії: окиснення води (1) та відновлення протонів до молекули водню (2) [152]:



Молекулярна система, що забезпечуватиме проходження вищезазначених процесів повинна складатися з трьох компонентів. Перший

повинен поглинати видиме світло та ефективно перетворювати енергію збудженого стану в окисно-відновну енергію шляхом переносу заряду. Другий компонент має перетворювати одержані під час окиснення води протони та електрони на водень. І третій компонент повинен виступати донором електронів в системі штучного фотосинтезу. З огляду на те, що каталізатори для проведення перетворення одержаних протонів та електронів на водень є вже досить ефективними, більший інтерес викликає пошук каталізаторів для проведення стадії 1.

У природі цей процес проходить завдяки ферменту, активний центр якого складається з комплексу, який містить чотири атоми мангану, один атом кальцію та чотири атоми кисню [22]. Спрощена схема розщеплення води показана на рис. 5.7 і включає в себе чотириетапне окиснення вищезгаданого комплексу, де на кожному етапі утворюється електрон і в кінці виділяється молекула кисню.

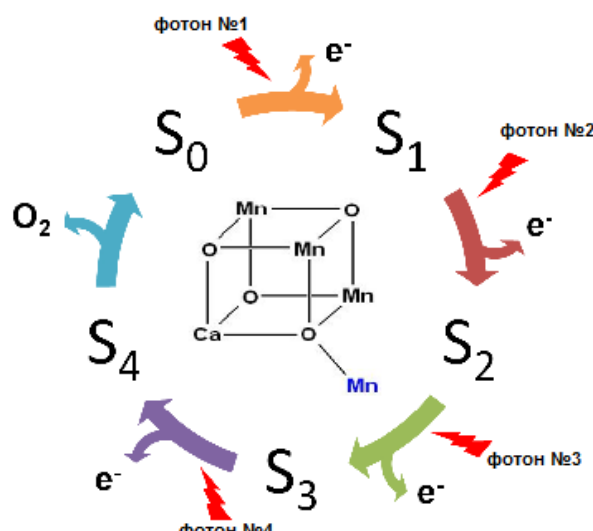


Рис. 5.7. Спрощена схема розщеплення води Mn/Ca комплексом в умовах природного фотосинтезу.

В умовах штучного фотосинтезу як фотосенсибілізатор (частинки, яка здатна переходити у збуджений стан під дією світла) найчастіше використовують комплекс рутенію $[\text{Ru}(\text{dipy})_3](\text{ClO}_4)_2$, тоді як акцептором електронів виступає $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Дані речовини є типовими в дослідженнях фотокаталітичної спроможності [153-154].

Для визначення каталітичної активності до комірки, на дні якої був розташований електрод Кларка, в темноті вносили 1 мл розчину, що містив досліджувану сполуку (3 мкМ), фотосенсибілізатор $[\text{Ru}(\text{dipy})_3](\text{ClO}_4)_2$ (100 мкМ), акцептор електронів $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (5 мМ) та суміш гідрофосфату та дигідрофосфату калію (50 мМ) для створення сталої кислотності розчину ($\text{pH} = 7$). Для знекиснення крізь досліджуваний розчин продували аргон. Після цього комірку герметично закривали. Потім вмикали світло (світлодіод, $\lambda = 470$ нм). Виділення кисню фіксували за допомогою електроду Кларка, який був відокремлений від розчину тефлоновою мембраною. Електрод був відкалібрований відносно насиченого киснем водного розчину ($[\text{O}_2] = 280$ мкМ, $T = 20$ °С).

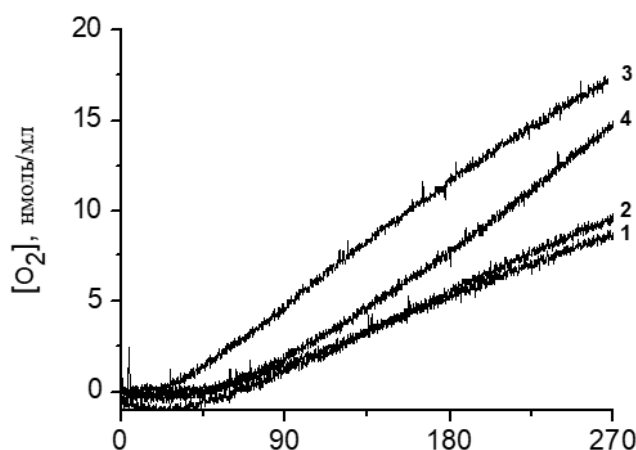


Рис. 5.8. Криві виділення кисню в присутності комплексів **1–4**.

Дослідження комплексів **1–4** показали, що всі вони є фотокаталітично активними. Як видно з рис. 5.8, після ввімкнення світла (~ 30 с, $\lambda = 470$ нм) зафіксовано виділення O_2 . Вихід кисню складає 8,97; 10,14; 17,54; 17,55 нМ для комплексів **1–4**, відповідно. Кількісні характеристики каталітичної активності наведені в таблиці 5.1. За відсутності хоча б одного з компонентів каталітичної системи (світла, каталізатора, фотосенсибілізатора чи акцептора електронів) окиснення води не спостерігалось.

Таблиця 5.1.

Фотокаталітична активність комплексів в реакції окиснення води ($\text{pH} = 7$).

Сполука	TON
$[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L}^1)_4(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{I}_3$ (1)	1,42

$[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L}^1)_4(\text{CH}_3\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]\text{NCS}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2)	1,87
$[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L}^1)_4(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{2,55}]\text{Br}\cdot 0,45\text{H}_2\text{O}$ (3)	2,65
$[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L}^1)_4(\text{H}_2\text{O})_{3,4}]\text{BF}_4\cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$ (4)	2,38

Таким чином, сполуки **1–4** є перспективними об'єктами для подальших досліджень.

5.3. Антимікробна активність

Дослідження проведені в ДУ «Інститут епідеміології та інфекційних хвороб ім. Л.В. Громашевського НАМН України». Було досліджено антимікробну активність комплексів Cu/Mn (**1**, **3** та **5**) щодо 9 тест-культур грам-позитивних та грам-негативних бактерій - еталонних штамів та штамів з високим рівнем резистентності до антибіотиків (продуцентів бета-лактамаз), збудників ранових інфекцій учасників бойових дій в зоні АТО. При цьому використовували еталонні тест-культури (*Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853), а також високорезистентні культури, виділені з ран учасників АТО:

1. *Acinetobacter baumannii* (MβL) – продуцент метало-бета-лактамаз;
2. *Klebsiella pneumoniae* – продуцент бета-лактамаз розширеного спектру, ампіциліназ C та карбапенемаз;
3. *Pseudomonas aeruginosa* (MβL) – продуцент метало-бета-лактамаз;
4. *Staphylococcus aureus* (βL) – продуцент бета-лактамаз;
5. *Staphylococcus aureus* (MRSA) – метицилін-резистентний;
6. *Staphylococcus haemolyticus* (MRCNS) – метицилін-резистентний.

Досліджувані речовини розчиняли в суміші ДМСО – H₂O (1 : 1) при нагріванні на водяній бані протягом 1 год та витримуванні у термостаті (37°C, 12 год). Для досягнення максимального розчинення речовин було підібрано оптимальну концентрацію робочого розчину – не більше, ніж 1250 мкг/мл.

Окремо проводився контроль ростових властивостей штамів (з додаванням відповідної кількості стерильної дистильованої води замість

розчину речовин), а також контроль росту у присутності розчинника. Якщо суміш ДМСО – H₂O мала антибактеріальний ефект на деякі штами, такий ефект не враховувався як активність розчиненої речовини. Антимікробну активність досліджували методом визначення мінімальних інгібуючих концентрацій (МІК) мікрометодом серійних розведень.

В результаті дослідження було встановлено, що деякі з синтезованих речовин проявляють слабкий та середній антибактеріальний ефект щодо вивчених еталонних та клінічних штамів (табл. 5.2).

Таблиця 5.2

Мінімальні інгібуючі концентрації досліджених комплексів.

	МІК (мкг/мл)			
	5	3	1	Контроль
<i>E. coli</i> 25922	>625	312,5	312,5	>625
<i>P. aeruginosa</i> 27853	>625	312,5	312,5	>625
<i>K. pneumoniae</i>	>625	312,5	312,5	>625
<i>A. baumannii</i> (MβL)	625,0	156,2	156,2	>625
<i>P. aeruginosa</i> (MβL)	625,0	312,5	312,5	>625
<i>S. aureus</i> 25923	312,5	312,5	312,5	>625
<i>S. aureus</i> (βL)	156,2	625,0	312,5	>625
<i>S. aureus</i> (MRSA)	156,2	625,0	156,2	>625
<i>S. haemolyticus</i> (MRCNS)	625,0	625,0	312,5	>625

[Cu₃Mn(L¹)₄(CH₃OH)₃]₂[Mn(NCS)₄]·2CH₃OH (**5**) – проявляє активність переважно по відношенню до грам-позитивних мікроорганізмів (стафілококи), в тому числі до високорезистентних штамів з бета-лактамазою та метицилін-резистентністю; МІК для представників виду *S. aureus* знаходиться на рівні 156,25-312,5 мкг/мл. Крім того, сполука проявила слабку активність по відношенню до клінічних штамів *A. baumannii* (MβL), *S. haemolyticus* (MRCNS) та *P. aeruginosa* (MβL) (МІК – 625 мкг/мл).

Найкращі результати показали сполуки $[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L}^1)_4(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{I}_3$ (**1**) та $[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L}^1)_4(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{2,55}]\text{Br}\cdot 0,45\text{H}_2\text{O}$ (**3**), які проявляли активність проти грам-негативних мікроорганізмів (МІК для клінічних та еталонних штамів *E. coli* 25922, *K. pneumoniae* та *P. aeruginosa* (M β L) – 312,5 мкг/мл). Найвищу активність досліджені речовини проявили щодо клінічного штаму *A. baumannii* (M β L) (МІК – 156,2 мкг/мл).

Менш активними сполуки були щодо штамів грам-позитивних мікроорганізмів.

$[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L}^1)_4(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{I}_3$ (**1**) – зберігала активність щодо штамів стафілококів на рівні МІК 312,5 мкг/мл, причому активність щодо штаму *S. aureus* (MRSA) була ще вищою (МІК – 156,2 мкг/мл).

$[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L}^1)_4(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{2,55}]\text{Br}\cdot 0,45\text{H}_2\text{O}$ (**3**) – проявляла активність лише щодо еталонного штаму *S. aureus* 25923 (МІК – 312,5 мкг/мл), інші штами стафілококів проявляли слабку чутливість до даної сполуки (МІК – 625 мкг/мл).

Таким чином, найбільш перспективними речовинами з активністю по відношенню до штамів грам-позитивних мікроорганізмів, в тому числі високорезистентних клінічних штамів стафілококів (*MRSA*, *MRCNS*) серед досліджених є сполуки **5** та **1**. Обидва комплекси були активними щодо грам-позитивних штамів на рівні МІК 156,25-312,5 мкг/мл, при цьому **5** селективно впливала лише на стафілококи, а сполука **1** діяла як на грам-позитивні, так і на грам-негативні штами.

Речовини з МІК на рівні 156,25 мкг/мл можуть бути застосовані як біоциди для розробки антисептиків та дезінфектантів.

5.4. Можливі перспективи подальших досліджень

Подальші дослідження можна проводити в напрямку синтезу молекулярних комплексів як вихідних для одержання гетерометалічних сполук та синтезу лігандів та комплексів, модифікованих ТТФ, як органічних провідників.

5.4.1. Молекулярні комплекси для синтезу різнометалічних сполук

З літератури відомо про можливість використання комплексу $\text{Cu}(\text{HL})_2$ при синтезі гетерометалічних сполук, який в ході реакції руйнується і виступає джерелом другого металу та ліганду [94]. Нижче описані синтез, кристалічна будова та властивості монометалічного комплексу із основою Шиффа, модифікованою ТТФ фрагментом, який може бути перспективним для синтезу гетерометалічних сполук. Схема синтезу основи Шиффа H_2L^{12} наведена на рис. 5.9.

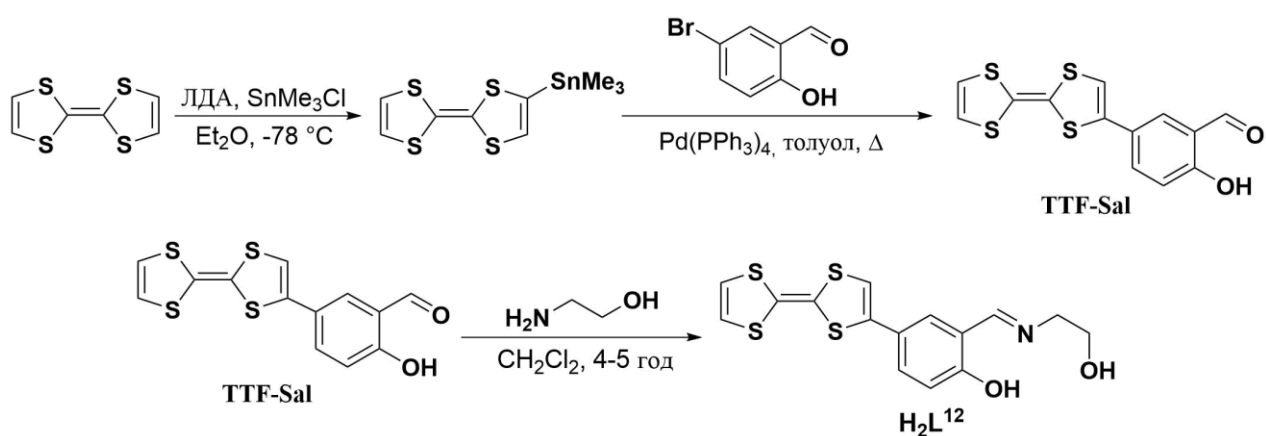


Рис. 5.9. Схема синтезу основи Шиффа H_2L^{12} .

Ліганд був синтезований реакцією між 2-аміноетанолом та TTF-Sal , який в свою чергу був добутий за реакцією Стілліє між TTF-SnMe_3 [155] 5-бромосаліциловим альдегідом. Основу Шиффа H_2L^{12} та TTF-Sal було додатково охарактеризовано за допомогою рентгеноструктурного аналізу [156]. Останній показав, що сполука TTF-Sal кристалізується в орторомбічній сингонії із однією незалежною молекулою в елементарній комірці (рис. 5.10).

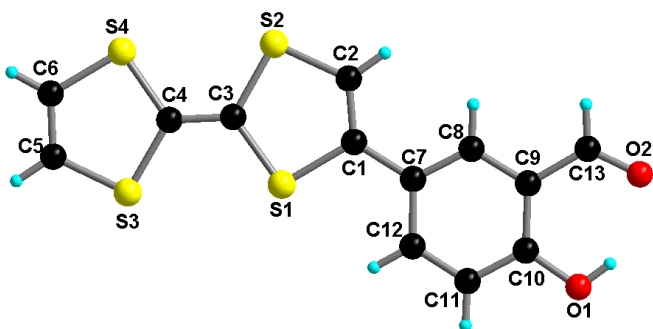


Рис. 5.10. Кристалічна структура TTF-Sal .

Центральний $\text{C}=\text{C}$ ($\text{C}3-\text{C}4 = 1,347(3) \text{ \AA}$) та $\text{C}-\text{S}$ зв'язки (середнє значення – $1,754 \text{ \AA}$) в TTF-Sal фрагменті мають типові значення для неокисненої форми (табл. 5.3).

Молекула повністю планарна, а в кристалічній упаковці спостерігаються донор-акцепторні міжмолекулярні взаємодії між TTF фрагментом та ароматичним кільцем саліцилового альдегіду (рис. 5.11).

Таблиця 5.3

Основні довжини зв'язків (Å) для TTF-Sal

C1—C2	1,337(3)	C6—S4	1,740(3)
C1—C7	1,473(3)	C7—C12	1,408(3)
C1—S1	1,764(2)	C7—C8	1,387(3)
C2—S2	1,736(2)	C8—C9	1,397(3)
C3—C4	1,347(3)	C9—C10	1,406(3)
C3—S1	1,750(2)	C9—C13	1,455(3)
C3—S2	1,757(2)	C10—C11	1,388(3)
C4—S3	1,754(2)	C10—O1	1,354(3)
C4—S4	1,754(2)	C11—C12	1,375(3)
C5—C6	1,320(4)	C13—O2	1,223(3)
C5—S3	1,739(3)		

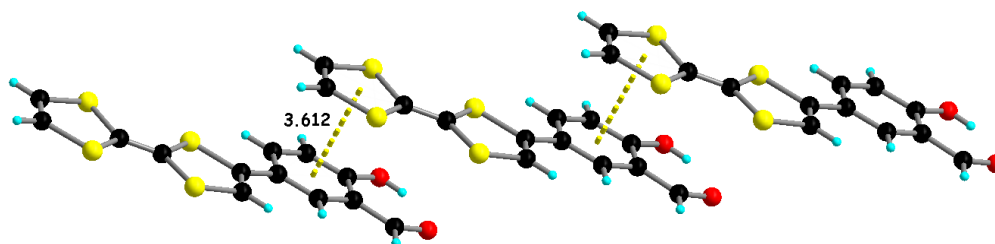
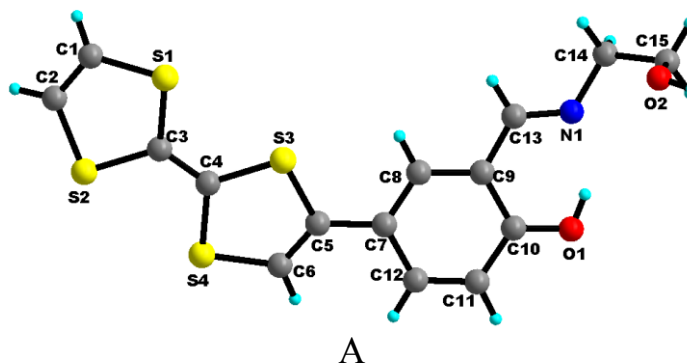


Рис. 5.11. Донор-акцепторні міжмолекулярні взаємодії в кристалічній упаковці TTF-Sal.

Ліганд H_2L^{12} кристалізується в моноклінній сингонії із однієї незалежною молекулою (рис. 5.12, А). Молекула не є плоскою, бо спостерігається деяке відхилення фрагмента TTF від площини ароматичного кільця (рис. 5.12, Б). Кут між відповідними площинами складає 20° .



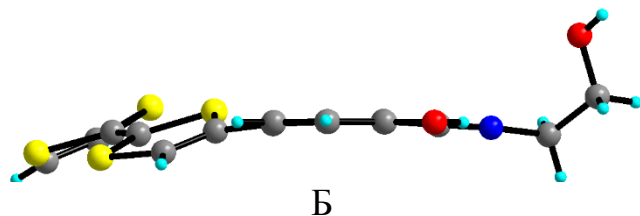


Рис. 5.12. Кристалічна структура молекули H_2L^{12} (А) та її вигляд вздовж площини ароматичного кільця (Б).

Таблиця 5.4

Основні довжини зв'язків (Å) для H_2L^{12}

C1—C2	1,326(5)	C7—C8	1,375(5)
C1—S1	1,757(3)	C7—C12	1,421(5)
C2—S2	1,745(4)	C8—C9	1,413(4)
C3—C4	1,343(4)	C9—C13	1,416(5)
C3—S1	1,757(4)	C9—C10	1,434(5)
C3—S2	1,757(3)	C10—O1	1,283(4)
C4—S4	1,755(4)	C10—C11	1,426(5)
C4—S3	1,760(3)	C11—C12	1,368(5)
C5—C6	1,339(5)	C13—N1	1,296(4)
C5—C7	1,469(4)	C14—N1	1,463(4)
C5—S3	1,767(4)	C14—C15	1,511(5)
C6—S4	1,740(3)	C15—O2	1,412(4)

Довжини зв'язків у фрагменті тетратіофульвалену є подібними до вихідної сполуки – TTF-Sal (табл. 5.4). Так, центральний C=C (C3–C4 = 1,343(4) Å) зв'язок та C–S зв'язки (середнє значення – 1,755 Å) в TTF фрагменті є типовими для неокисненої форми. Але, на відміну від TTF-Sal, між молекулами ліганду H_2L^{12} в кристалічній упаковці (рис. 5.13) будь-яких міжмолекулярних взаємодій не виявлено, бо значення відстаней S⋯S занадто великі [3,8982(18) Å].

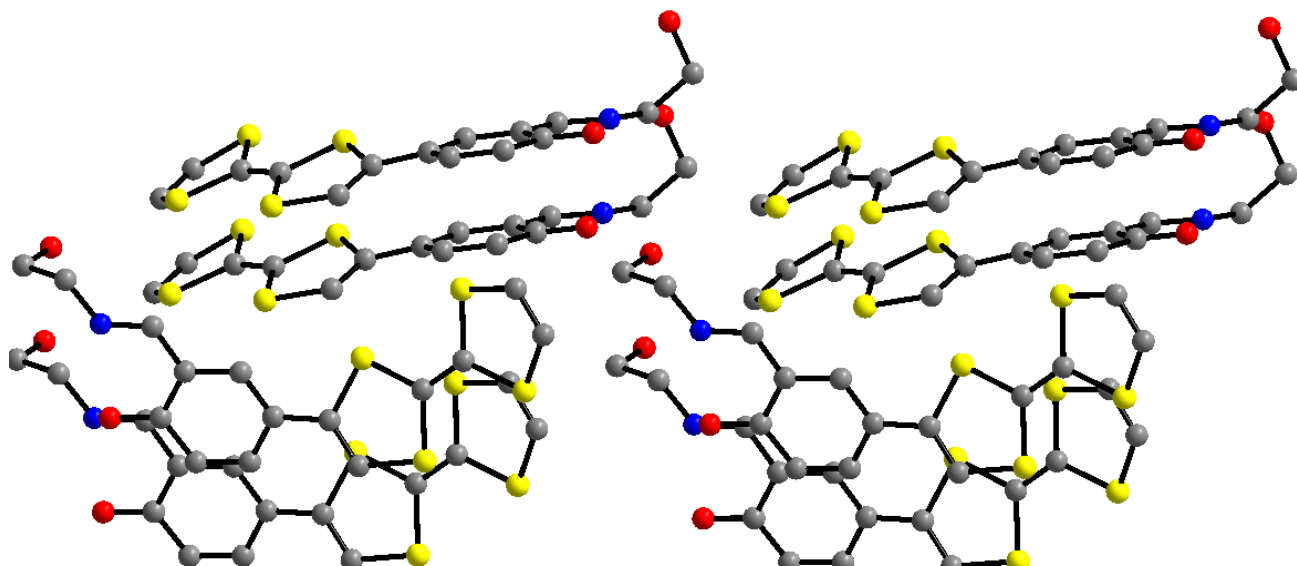


Рис. 5.13. Кристалічна упаковка ліганду H_2L^{12} . Атоми гідрогену не наведені.

Циклічна вольтамперограма для H_2L^{12} (рис. 5.14) містить дві хвилі при $E^1_{1/2} = -0,0316$ В та $E^2_{1/2} = +0,379$ В, що є характерним для ТТФ-вмісних сполук [46] і свідчить про електроно-донорну здатність молекули, яка може бути використана для електрохімічного окиснення.

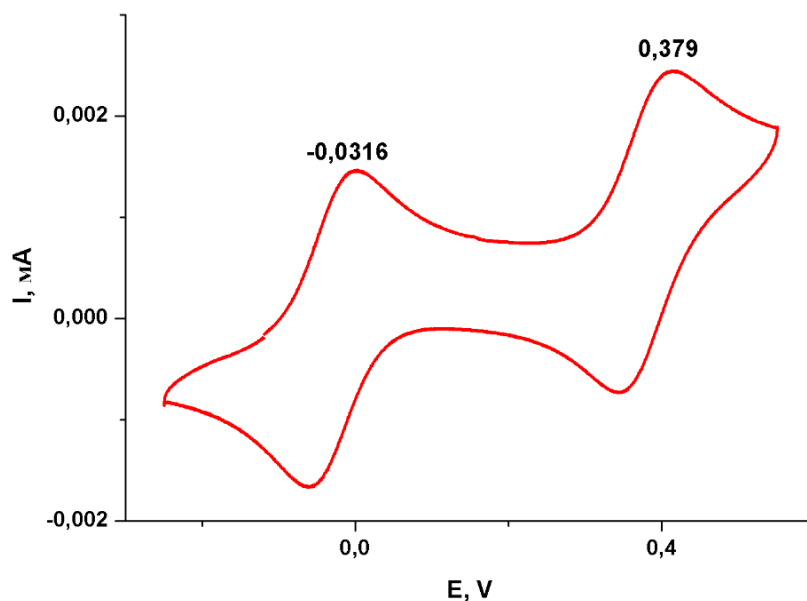


Рис. 5.14. Циклічна вольтамперограма для H_2L^{12} ($C = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л).
Значення потенціалів наведені відносно пари Fc/Fc^+ .

При взаємодії ацетату купруму з лігандом H_2L^{12} в метанолі вдалося отримати комплекс складу $[\text{Cu}(\text{HL}^{12})_2]_n$ (**30**), рентгеноструктурний аналіз якого показав, що сполука є молекулярним комплексом та кристалізується в

моноклінній сингонії із незалежним фрагментом, який складається із половини молекули і атома купруму як центру інверсії (рис. 5.15, А).

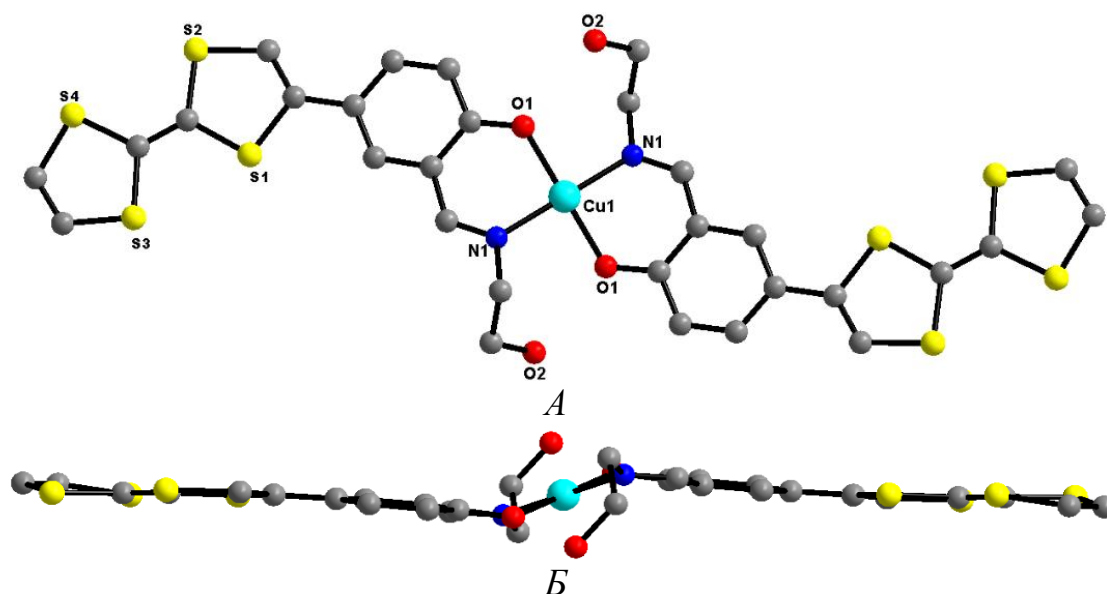


Рис. 5.15. Фрагмент кристалічної структури **30** (А) та її вигляд (Б), що підкреслює планарність лігандів та плоско-квадратне оточення купруму(II).

Два фенолятні атоми оксигену O1 [Cu(1)–O(1) = 1,941(1) Å] і два імінні нітрогени N1 [Cu(1)–N(1) = 1,996(1) Å] утворюють планарне екваторіальне N₂O₂ оточення йону купруму (рис. 5.15, Б).

Планарність ліганду в кристалічній структурі комплексу збережена за рахунок спряження між фрагментом ТТФ та ароматичним кільцем. Центральний С=С зв'язок [1,3411(29) Å] та С–S зв'язки [1,7382(26); 1,7582(20) Å] мають величини, характерні для нейтрального стану фрагмента ТТФ.

Аксіальні позиції атомів купруму утворені атомами оксигену O(2) від гідроксогрупи основи Шиффа, формуючи при цьому одновимірний ланцюг вздовж осі *a* (рис. 5.16). Довжина зв'язку Cu(1)–O(2) = 2,474(1) Å і є значно більшою, порівняно із зв'язками Cu–L в екваторіальній площині, що є наслідком ефекту Яна-Теллера.

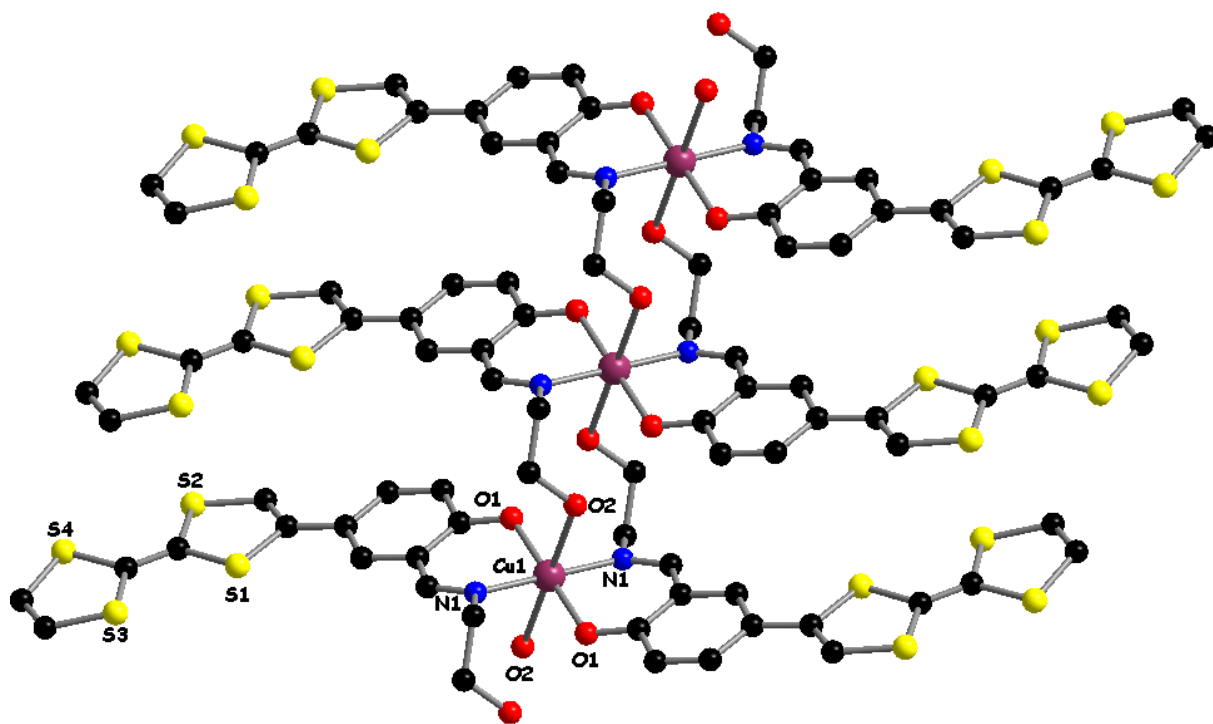


Рис. 5.16. Одновимірний полімерний ланцюг в кристалічній структурі комплексу $[\text{Cu}(\text{HL}^{12})_2]_n$ (**30**).

Варто зазначити, що в літературі описаний лише один приклад комплексу купруму із подібним полімерним ланцюгом [157], в якому найкоротші відстані вздовж ланцюгів $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ дорівнюють 4,939 Å. Дослідження магнітних властивостей для нього показало наявність ізольованих парамагнітних центрів. У випадку комплексу **30** найкоротші $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ відстані дорівнюють 5,09 Å, тому можна із впевненістю стверджувати про відсутність будь-яких обмінних взаємодій між металічними центрами.

Циклічна вольтамперограма для $[\text{Cu}(\text{HL}^{12})_2]_n$ (рис. 5.17) показує катодний зсув для обох хвиль $E^1_{1/2} = -0,100$ В та $E^2_{1/2} = +0,355$ В, порівняно із лігандом (рис. 5.14). Це можна пояснити депротонуванням фенолятних оксигенів, котре проводить до незначного збільшення електронної густини на фрагментах ТТФ, попри їх координацію до атома купруму. Окисно-відновні процеси, які відбуваються із сполукою **30** в розчині демонструють присутність лише моноядерних частинок $\text{Cu}(\text{HL}^{12})_2$. Саме такі особливості

комплексу **30** можуть бути використані при його подальшому застосуванні для синтезу гетерометалічних сполук.

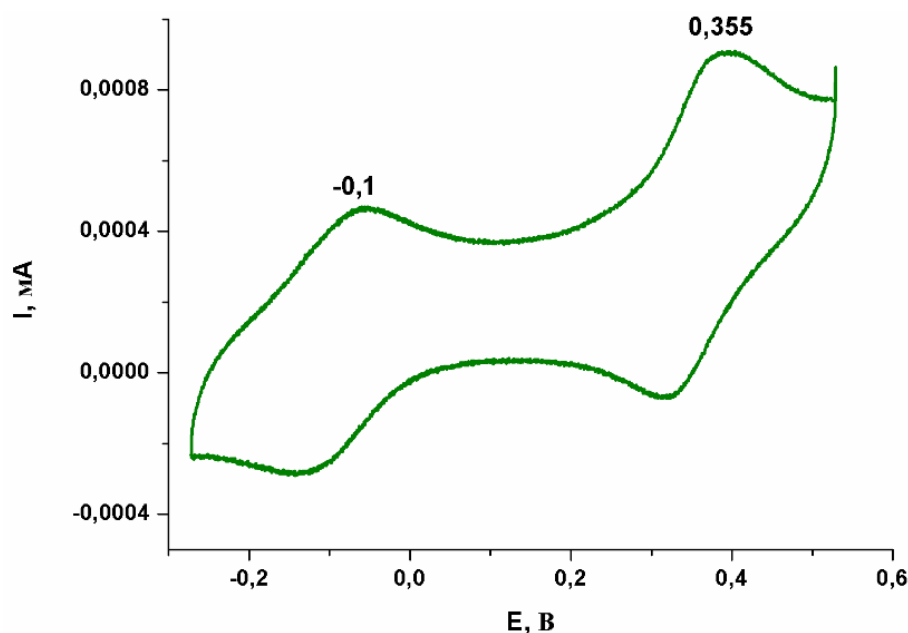


Рис. 5.17. Циклічна вольтамперограма для комплексу **30** ($C = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Значення потенціалів виражені відносно пари Fc/Fc^+ .

5.4.2. Прекурсори, модифіковані ТТФ, як потенційні органічні провідники

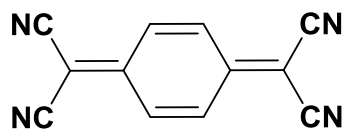


Рис. 5.18. Структурна формула ТЦНХ

Відомо, що сполуки на основі тетратіофульва-лену можуть бути використані в якості органічних провідників. Однією із перших робіт, присвячених дослідженню провідних властивостей є робота Ferraris [158], в якій синтезовано

сіль катіон радикалу ТТФ разом із молекулою тетраціанохінодиметану (ТЦНХ, рис. 5.18). Дослідження провідності показало, що описана сіль має питому електропровідність $\sigma = 6 \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (298 К), що за значенням є майже така як у металічної міді ($6,45 \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). З тих пір почалося активне вивчення похідних ТТФ як потенційних органічних провідників, властивості яких можуть бути як напівпровідникові [159], так і металічні [160-161].

5-Тетратіофульваленіл-2-гідроксибензальдегід (ТТФ-Sal), використаний для синтезу комплексу $[\text{Cu}(\text{HL}^{12})_2]_n$ (**30**), був електрохімічно окиснений і

будова солей катіон-радикалу із аніонами PF_6^- та AsF_6^- була встановлена за допомогою рентгеноструктурного аналізу. Так сполуки $(\text{TTF-Sal})_2\text{PF}_6$ (**31**) та $(\text{TTF-Sal})_2\text{AsF}_6$ (**32**) (рис. 5.19 А, Б) складаються із двох кристалографічно незалежних молекул TTF-Sal та одного аніона, кристалізуються в моноклінній сингонії і є ізоструктурними.

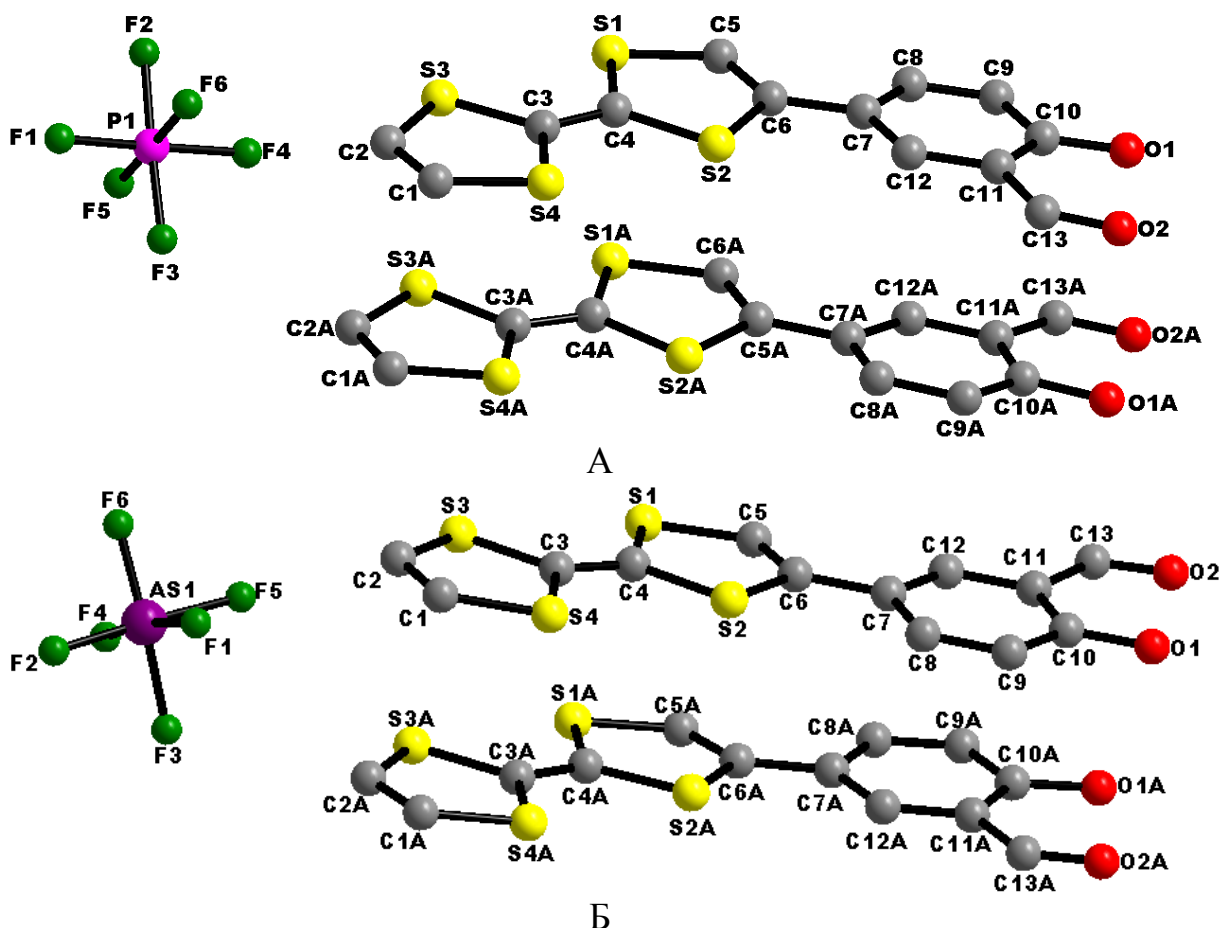


Рис. 5.19. Кристалічна будова солей $(\text{TTF-Sal})_2\text{PF}_6$ (**31**, А) та $(\text{TTF-Sal})_2\text{AsF}_6$ (**32**, Б). Атоми гідрогену не наведено.

Довжини центральних $\text{C}=\text{C}$ зв'язків у обох молекулах альдегідів (1,3616(102) та 1,3629(89) Å для **31**; 1,3505(59) та 1,3664(67) Å для **32**) разом із середнім значенням $\text{C}-\text{S}$ зв'язків (1,74 Å) для обох сполук, свідчать про частково окиснений стан донорів (формальний заряд – +0,5 на кожную молекулу).

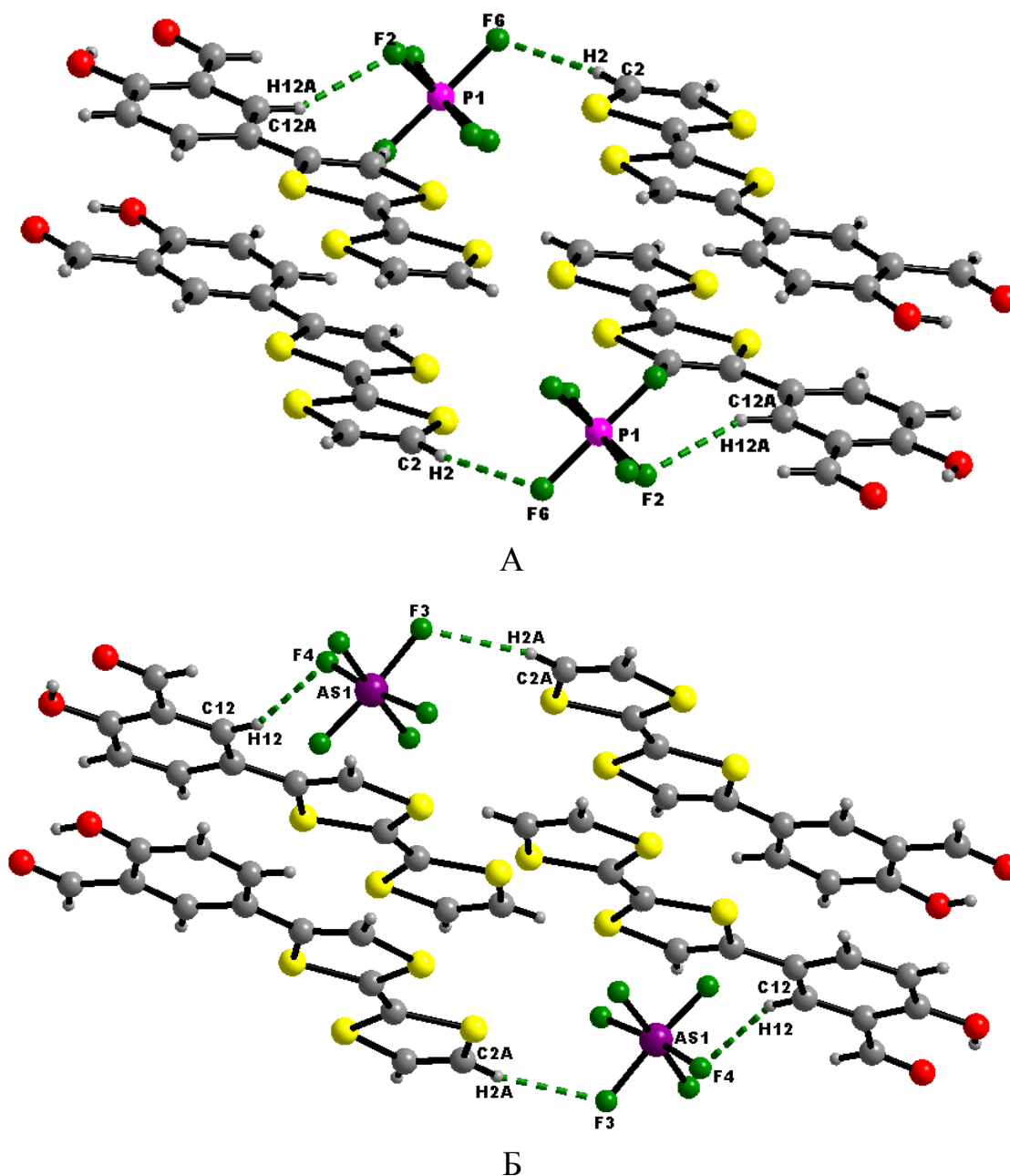


Рис. 5.20. Водневі зв'язки в структурах $(\text{TTF-Sal})_2\text{PF}_6$ (**31**, А) та $(\text{TTF-Sal})_2\text{AsF}_6$ (**32**, Б).

Кристалічні структури **31** та **32** додатково стабілізовані водневими зв'язками між атомами фтору та гідрогену від бензольного кільця та від ТТФ фрагмента. Кожний аніон PF_6^- або AsF_6^- утворює вищезгадані зв'язки із двома катіон-радикалами $\text{TTF-Sal}^{+1/2}$ (рис. 5.20 А, Б). Основні параметри водневих зв'язків наведено в таблиці 5.5.

Таблиця 5.5

Параметри водневих зв'язків для сполук **31** та **32**.

$d(\text{C}\cdots\text{F}), \text{Å}$	$d(\text{H}\cdots\text{F}), \text{Å}$	$\angle(\text{C}-\text{H}-\text{F}), ^\circ$
(TTF-Sal)₂PF₆ (31)		
C2 \cdots F6 = 3,2167(96)	H2 \cdots F6 = 2,3351(68)	157,99(45)
C12A \cdots F2 = 3,2605(85)	H12A \cdots F2 = 2,3968(60)	154,261(389)
(TTF-Sal)₂AsF₆ (32)		
C12 \cdots F4 = 3,2230(96)	H12 \cdots F4 = 2,3533(86)	155,650(317)
C2A \cdots F3 = 3,2101(114)	H2A \cdots F3 = 2,3750(92)	152,803(473)

В кристалічних упаковках солей **31** та **32** (рис. 5.21) молекули альдегідів утворюють шари, які розміщуються один над одним, тоді як аніони знаходяться в порожнинах між шарами. Таке розташування молекул пояснює голчасту форму кристалів – шари донорів ростуть лише в одному напрямку.

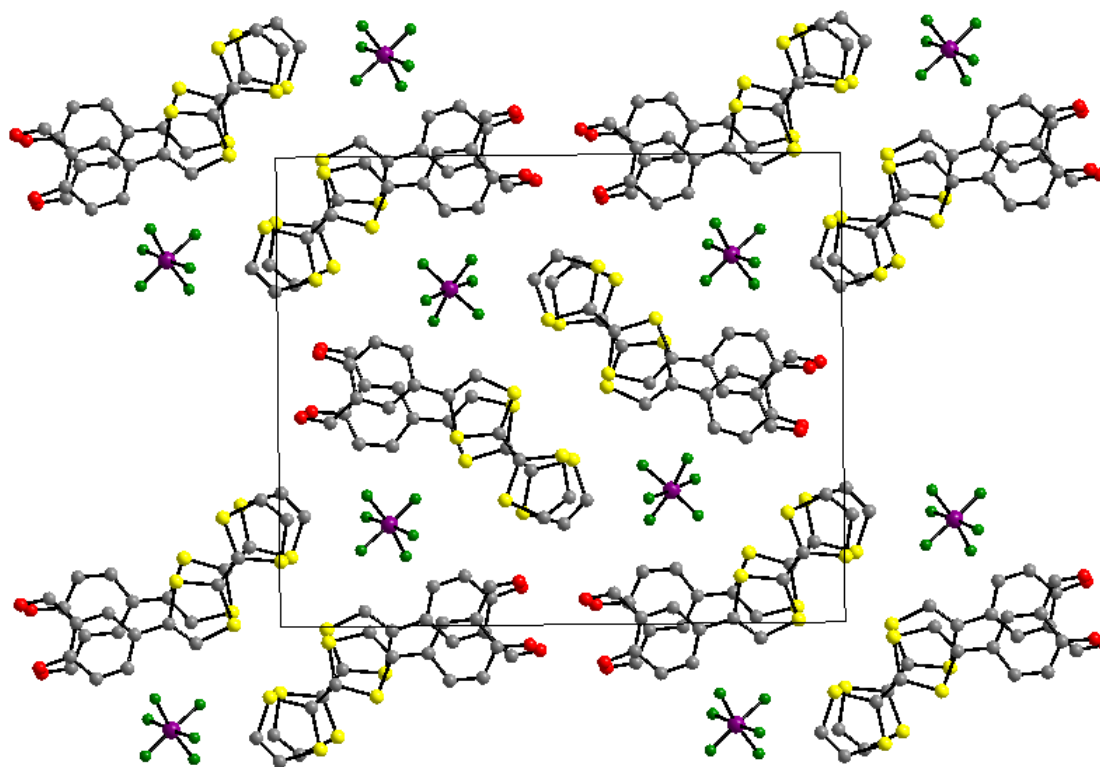


Рис. 5.21. Кристалічна упаковка (TTF-Sal)₂AsF₆ (**32**). Атоми гідрогену не наведені. Упаковка (TTF-Sal)₂PF₆ (**31**) є подібною, тому не наводиться.

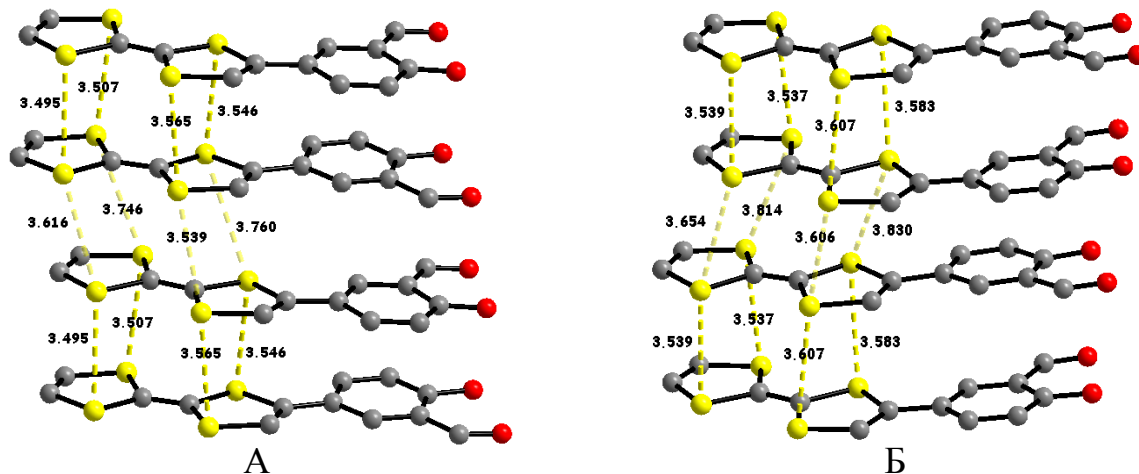


Рис. 5.22. Міжмолекулярні S...S контакти в $(\text{TTF-Sal})_2\text{PF}_6$ (**31**, А) та $(\text{TTF-Sal})_2\text{AsF}_6$ (**32**, Б). Атоми гідрогену та аніони не наведені.

Для обох солей були знайдені міжмолекулярні S...S контакти між молекулами альдегідів (рис. 5.22). Так, у випадку меншого за розміром PF_6^- спостерігається сильніша міжмолекулярна взаємодія [$\langle d(\text{S}\cdots\text{S}) \rangle \approx 3,52 \text{ \AA}$], ніж для AsF_6^- . Присутність більшого за розміром AsF_6^- призводить до більших деформацій кристалічної ґратки і послаблення міжмолекулярної взаємодії [$\langle d(\text{S}\cdots\text{S}) \rangle \approx 3,67 \text{ \AA}$]. Довжини міжмолекулярних S...S контактів дозволяють розглядати фрагменти $\text{TTF-Sal}^{+1/2}$ як димеризовані (рис. 5.22).

Характер залежності питомого опору від температури (рис. 5.23) 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 $\sigma \approx 10 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$.

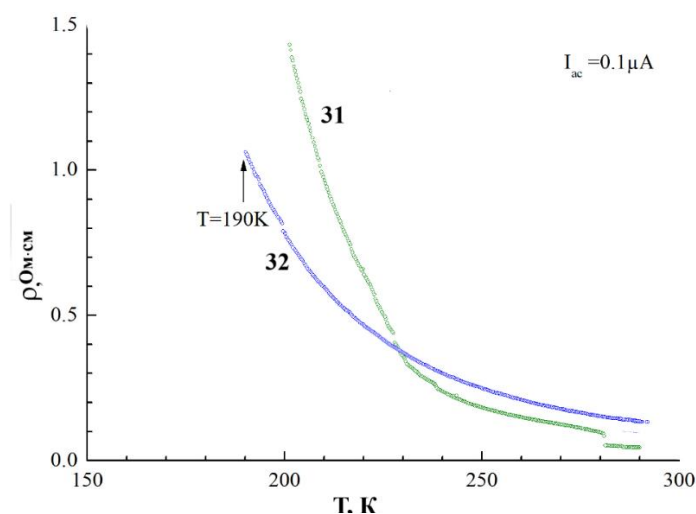


Рис. 5.23. Залежності питомого опору від температури для $(\text{TTF-Sal})_2\text{PF}_6$ (**31**) та $(\text{TTF-Sal})_2\text{AsF}_6$ (**32**).

Під час експерименту було виявлено фазовий перехід першого роду при температурі 160 К (для **31**) та 190 К (для **32**), який унеможливив подальші низькотемпературні вимірювання, внаслідок руйнування кристалу досліджуваної речовини. Однак форма залежності для обох сполук при досліджених температурах є характеристичною і чітко вказує на їх напівпровідникові властивості. Для порівняння можна навести кислоту, модифіковану тетратіофульфаленом (рис. 5.24), яка має подібну будову і властивості [162].

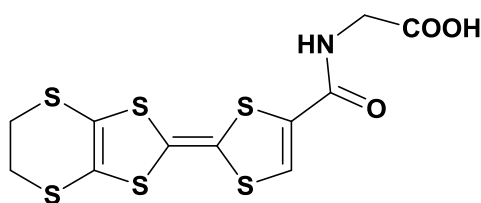


Рис. 5.24. Структурна формула етилендитіотетратіофульваденамідогліцину.

Дослідження провідних властивостей окисненої форми кислоти вказало на її напівпровідникові властивості із значенням провідності $\sigma = 1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, що на порядок менше, ніж відповідна величина для сполук **31** або **32**.

5.5. Короткі висновки

Показано, що одержані сполуки проявляють фотокаталітичні, антимікробні, фотопровідникові та фотовольтаїчні в полімерних композитах. На прикладі комплексів **1-4**, показана можливість розробки поліфункціональних матеріалів широкого призначення.

Перспективними для подальших досліджень можуть бути синтез молекулярних комплексів як вихідних для одержання гетерометалічних сполук та синтез модифікованих ТТФ як органічних провідників.

ВИСНОВКИ

1. Запропоновано методики синтезу, за якими одержано 4 нових ліганди, 16 гомо- та 14 гетерометалічних комплексів. Комплекси з дитіолоеновою основою Шиффа (H_2L^{13}) є першими представниками даного класу сполук. З'ясовано можливість депротонування ліганду HL^{14} з утворенням різновалентних $Cu^I Cu^{II}$ комплексів із делокалізацією неспареного електрону між металічними центрами. Встановлено, що гетерометалічні комплекси Cu_3^{II}/Mn^{III} з ОШ утворюються в умовах прямого синтезу в присутності оксиду лужноземельного металу (CaO, BaO), який сприяє повному депротонуванню ліганду.

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

- гетерометалічні комплекси Mn^{III}/Cu^{II} (**1–4**) містять тетраядерний фрагмент $\{Cu_3Mn(\mu_3-O)_4\}$ кубанового типу, а комплекс **5** – подвійно-відкритий кубановий фрагмент $\{Cu_3Mn(\mu-O)_2(\mu_3-O)_2\}$, і є першим представником гетерометалічних комплексів 3d-металів з молекулярно-структурним типом $\{M_4(\mu-X)_2(\mu_3-X)_2\}$;

- гетерометалічні комплекси Mn^{III}/Co^{III} (**7–12**) містять тетраядерний фрагмент $\{Co_2Mn_2(\mu-O)_6\}$ ланцюгової будови і є першими представниками гетерометалічних сполук Mn/Co з молекулярно-структурним типом $\{M_4(\mu-X)_6\}$;

- будова сполук $[Co^{II}Co^{III}Cu^{II}_2(L^1)_3(ea)(NCS)_2(H_2O)]$ і $[Co^{III}_2Mn^{II}_2Mn^{III}_2(L^4)_4Cl_2(\mu_3-OH)_2(ДМФА)_4] \cdot 2ДМФА$ 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 антиферомагнітних 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** антиферомагнітної обмінної взаємодії між парамагнітними центрами Mn^{II} та феромагнітної 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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Oshio, H.; Nihei, M.; Yoshida, A.; Nojiri, H.; Nakano, M.; Yamaguchi, A.; Karaki, Y.; Ishimoto, H. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11* (3), pp 843-848.
2. Nihei, M.; Yoshida, A.; Koizumi, S.; Oshio, H. *Polyhedron* **2007**, *26* (9), pp 1997-2007.
3. Biswas, A.; Mandal, L.; Mondal, S.; Lucas, C. R.; Mohanta, S. *CrystEngComm* **2013**, *15* (29), pp 5888-5897.
4. Mahapatra, P.; Ghosh, S.; Giri, S.; Rane, V.; Kadam, R.; Drew, M. G. B.; Ghosh, A. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (9), pp 5105-5121.
5. Chattopadhyay, S.; Sinha Ray, M.; Chaudhuri, S.; Mukhopadhyay, G.; Bocelli, G.; Cantoni, A.; Ghosh, A. **2006**, *359*, pp 1367-1375.
6. Mahapatra, P.; Ghosh, S.; Koizumi, N.; Kanetomo, T.; Ishida, T.; Drew, M. G. B.; Ghosh, A. *Dalton Trans.* **2017**, *46* (36), pp 12095-12105.
7. Marder, S. R. *Chem. Commun.* **2006**, (2), pp 131-134.
8. Mukherjee, P.; Kar, P.; Ianelli, S.; Ghosh, A. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *365* (1), pp 318-324.
9. Ray, M. S.; Bhattacharya, R.; Chaudhuri, S.; Righi, L.; Bocelli, G.; Mukhopadhyay, G.; Ghosh, A. *Polyhedron* **2003**, *22* (4), pp 617-624.
10. Biswas, S.; Naiya, S.; Gómez-García, C. J.; Ghosh, A. *Dalton Trans.* **2012**, *41* (2), pp 462-473.
11. Tao, R.-J.; Li, F.-A.; Zang, S.-Q.; Cheng, Y.-X.; Wang, Q.-L.; Niu, J.-Y.; Liao, D.-Z. *Polyhedron* **2006**, *25* (10), pp 2153-2159.
12. Wu, Q.; Shi, Q.; Li, Y.-G.; Wang, E.-B. *J. Coord. Chem.* **2008**, *61* (19), pp 3080-3091.
13. Wang, W.-G.; Zhou, A.-J.; Zhang, W.-X.; Tong, M.-L.; Chen, X.-M.; Nakano, M.; Beedle, C. C.; Hendrickson, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (5), pp 1014-1015.

14. Yamashita, S.; Shiga, T.; Kurashina, M.; Nihei, M.; Nojiri, H.; Sawa, H.; Kakiuchi, T.; Oshio, H. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (10), pp 3810-3812.
15. Furutachi, H.; Ōkawa, H. *Inorg. Chem.* **1997**, *36* (18), pp 3911-3918.
16. Kita, S.; Furutachi, H.; Ōkawa, H. *Inorg. Chem.* **1999**, *38* (18), pp 4038-4045.
17. Gutiérrez, A.; Perpiñán, M. F.; Sánchez, A. E.; Torralba, M. C.; Torres, M. R. *Polyhedron* **2012**, *44* (1), pp 165-173.
18. Nguyen, A. I.; Ziegler, M. S.; Oña-Burgos, P.; Sturzbecher-Hohne, M.; Kim, W.; Bellone, D. E.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (40), pp 12865-12872.
19. Beattie, J. K.; Hambley, T. W.; Klepetko, J. A.; Masters, A. F.; Turner, P. *Polyhedron* **1998**, *17* (8), pp 1343-1354.
20. Li, D.; Baydoun, H.; Verani, C. N.; Brock, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (12), pp 4006-4009.
21. Song, F.; Hu, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (47), pp 16481-16484.
22. Rutherford, A. W.; Boussac, A. *Science* **2004**, *303* (5665), pp 1782.
23. Langley, S. K.; Chilton, N. F.; Moubaraki, B.; Murray, K. S. *Dalton Trans.* **2012**, *41* (3), pp 1033-1046.
24. Boger, D. L. *Chem. Rev.* **1986**, *86* (5), pp 781-793.
25. Boger, D. L.; Weinreb, S. M. Boger, D. L.; Weinreb, S. M., Eds. Elsevier: 1987; Vol. 47, pp 123-275.
26. Murata, Y.; Suzuki, M.; Rubin, Y.; Komatsu, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76* (8), pp 1669-1672.
27. Hayden, H.; Gun'ko, Y. K.; Perova, T. S. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *435* (1), pp 84-89.
28. Chavez, D. E.; Hiskey, M. A.; Gilardi, R. D. *Org. Lett.* **2004**, *6* (17), pp 2889-2891.
29. Huynh, M. H. V.; Hiskey, M. A.; Chavez, D. E.; Naud, D. L.; Gilardi, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (36), pp 12537-12543.

30. Talawar, M. B.; Sivabalan, R.; Senthilkumar, N.; Prabhu, G.; Asthana, S. N. *J. Hazard. Mater.* **2004**, *113* (1), pp 11-25.
31. Kaim, W. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *230* (1), pp 127-139.
32. Campos-Fernández, C. S.; Clérac, R.; Dunbar, K. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38* (23), pp 3477-3479.
33. Campos-Fernández, C. S.; Clérac, R.; Koomen, J. M.; Russell, D. H.; Dunbar, K. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (4), pp 773-774.
34. Campos-Fernández, C. S.; Schottel, B. L.; Chifotides, H. T.; Bera, J. K.; Bacsa, J.; Koomen, J. M.; Russell, D. H.; Dunbar, K. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (37), pp 12909-12923.
35. Chifotides, H. T.; Giles, I. D.; Dunbar, K. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (8), pp 3039-3055.
36. DeGayner, J. A.; Jeon, I.-R.; Harris, T. D. *Chem. Science* **2015**, *6* (11), pp 6639-6648.
37. Jeon, I.-R.; David Harris, T. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (5), pp 1006-1008.
38. Jeon, I.-R.; Park, J. G.; Xiao, D. J.; Harris, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (45), pp 16845-16848.
39. Alexandropoulos, D. I.; Dolinar, B. S.; Vignesh, K. R.; Dunbar, K. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (32), pp 11040-11043.
40. Woods, T. J.; Ballesteros-Rivas, M. F.; Ostrovsky, S. M.; Palii, A. V.; Reu, O. S.; Klokishner, S. I.; Dunbar, K. R. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21* (29), pp 10302-10305.
41. Woods, T. J.; Stout, H. D.; Dolinar, B. S.; Vignesh, K. R.; Ballesteros-Rivas, M. F.; Achim, C.; Dunbar, K. R. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (20), pp 12094-12097.
42. Seth, P.; Bauzá, A.; Frontera, A.; Massera, C.; Gamez, P.; Ghosh, A. *CrystEngComm* **2013**, *15* (15), pp 3031-3039.
43. Kar, P.; Drew, M. G. B.; Gómez-García, C. J.; Ghosh, A. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (3), pp 1640-1649.

44. Nazarenko, I.; Pop, F.; Sun, Q.; Hauser, A.; Lloret, F.; Julve, M.; El-Ghayoury, A.; Avarvari, N. *Dalton Trans.* **2015**, 44 (19), pp 8855-8866.
45. Pop, F.; Ding, J.; Daku, L. M. L.; Hauser, A.; Avarvari, N. *RSC Advances* **2013**, 3 (10), pp 3218-3221.
46. Bendikov, M.; Wudl, F.; Perepichka, D. F. *Chem. Rev.* **2004**, 104 (11), pp 4891-4946.
47. Robertson, N.; Cronin, L. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 227 (1), pp 93-127.
48. Eisenberg, R. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255 (7), pp 825-836.
49. Lazarides, T.; McCormick, T. M.; Wilson, K. C.; Lee, S.; McCamant, D. W.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133 (2), pp 350-364.
50. Fourmigué, M. *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37 (3), pp 179-186.
51. Nomura, M.; Cauchy, T.; Fourmigué, M. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254 (13), pp 1406-1418.
52. Tsukada, S.; Shibata, Y.; Sakamoto, R.; Kambe, T.; Ozeki, T.; Nishihara, H. *Inorg. Chem.* **2012**, 51 (3), pp 1228-1230.
53. Sakamoto, R.; Kambe, T.; Tsukada, S.; Takada, K.; Hoshiko, K.; Kitagawa, Y.; Okumura, M.; Nishihara, H. *Inorg. Chem.* **2013**, 52 (13), pp 7411-7416.
54. Pop, F.; Avarvari, N. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 346, pp 20-31.
55. Kato, R. *Chem. Rev.* **2004**, 104 (11), pp 5319-5346.
56. Kato, R. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2014**, 87 (3), pp 355-374.
57. Nishijo, J.; Ogura, E.; Yamaura, J.; Miyazaki, A.; Enoki, T.; Takano, T.; Kuwatani, Y.; Iyoda, M. *Solid State Commun.* **2000**, 116 (12), pp 661-664.
58. Papavassiliou, G. C.; Anyfantis, G. C.; Mousdis, G. A. *Crystals* **2012**, 2 (3), pp 762.
59. McNamara, W. R.; Han, Z.; Yin, C.-J.; Brennessel, W. W.; Holland, P. L.; Eisenberg, R. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2012**, 109 (39), pp 15594-15599.

60. Zheng, B.; Sabatini, R. P.; Fu, W.-F.; Eum, M.-S.; Brennessel, W. W.; Wang, L.; McCamant, D. W.; Eisenberg, R. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2015**, *112* (30), pp E3987-E3996.
61. Lv, H.; Ruberu, T. P. A.; Fleischauer, V. E.; Brennessel, W. W.; Neidig, M. L.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (36), pp 11654-11663.
62. Dong, R.; Pfeffermann, M.; Liang, H.; Zheng, Z.; Zhu, X.; Zhang, J.; Feng, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (41), pp 12058-12063.
63. Eisenberg, R.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (20), pp 9741-9751.
64. Arumugam, K.; Yu, R.; Villagrán, D.; Gray, T. G.; Mague, J. T.; Donahue, J. P. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (13), pp 5570-5572.
65. Arumugam, K.; Shaw, M. C.; Chandrasekaran, P.; Villagrán, D.; Gray, T. G.; Mague, J. T.; Donahue, J. P. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (22), pp 10591-10607.
66. Clemenson, P. I. *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *106*, pp 171-203.
67. Fourmigué, M.; Mézière, C.; Dolou, S. *Cryst. Growth Des.* **2003**, *3* (5), pp 805-810.
68. Devic, T.; Domercq, B.; Auban-Senzier, P.; Molinié, P.; Fourmigué, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2002* (11), pp 2844-2849.
69. Dawe, L. N.; Miglioi, J.; Turnbow, L.; Taliaferro, M. L.; Shum, W. W.; Bagnato, J. D.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L.; Arif, A. M.; Fourmigué, M.; Miller, J. S. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (21), pp 7530-7539.
70. Madalan, A. M.; Avarvari, N.; Fourmigué, M.; Clérac, R.; Chibotaru, L. F.; Clima, S.; Andruh, M. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (3), pp 940-950.
71. Kubo, K.; Shiga, T.; Yamamoto, T.; Tajima, A.; Moriwaki, T.; Ikemoto, Y.; Yamashita, M.; Sessini, E.; Mercuri, M. L.; Deplano, P.; Nakazawa, Y.; Kato, R. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (19), pp 9337-9344.
72. Batail, P.; Boubekour, K.; Fourmigué, M.; Gabriel, J.-C. P. *Chem. Mater.* **1998**, *10* (10), pp 3005-3015.
73. Lüttke, W. *Angew. Chem.* **1965**, *77* (13), pp 598-598.
74. Roesky, H. W. *Angew. Chem.* **1987**, *99* (6), pp 607-607.

75. König, E. Springer-Verlag Berlin Heidelberg: *Magnetic Properties of Coordination and Organometallic Transition Metal Compounds*
76. Kahn, O., *Molecular Magnetism*. Wiley: 1993.
77. Davidenko, N. A.; Kokozyay, V. N.; Petrusenko, S. R.; Stetsyuk, O. N.; Studzinsky, S. L.; Davidenko, I. I. *J. Appl. Spectrosc.* **2013**, *80* (5), pp 783-785.
78. Sheldrick, G. M. *Program for crystal-structure refinement* **1997**, pp.
79. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallographica Section A* **1990**, *46* (6), pp 467-473.
80. Altomare, A.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A. *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26* (3), pp 343-350.
81. Farrugia, L. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32* (4), pp 837-838.
82. Farrugia, L. *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45* (4), pp 849-854.
83. Spek, A. L. *Acta Crystallogr., Sect. D* **2009**, *65* (2), pp 148-155.
84. Spek, A. L. *Acta Crystallogr., Sect. C* **2015**, *71* (1), pp 9-18.
85. Alexander, D. G.; Kharisov, B. I.; Gojon-Zorrilla, G.; Garnovskii, D. *A. Russian Chemical Reviews* **1995**, *64* (3), pp 201-221.
86. Boyko, E. R.; Hall, D.; Kinloch, M. E.; Waters, T. N. *Acta Crystallogr.* **1966**, *21* (4), pp 614-617.
87. Dong, J.-F.; Li, L.-Z.; Xu, H.-Y.; Wang, D.-Q. *Acta Crystallogr., Sect. E* **2007**, *63* (9), pp m2300.
88. Zhang, L.-F.; Ni, Z.-H.; Zong, Z.-M.; Wei, X.-Y.; Ge, C.-H.; Kou, H.-Z. *Acta Crystallogr., Sect. C* **2005**, *61* (12), pp m542-m544.
89. Kessissoglou, D. P.; Butler, W. M.; Pecoraro, V. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, *16*, pp 1253-1255.
90. Pryma, Oksana V.; Petrusenko, Svitlana R.; Kokozyay, Volodymyr N.; Skelton, Brian W.; Shishkin, Oleg V.; Teplytska, Tetyana S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003* (7), pp 1426-1432.
91. Shit, S.; Rosair, G.; Mitra, S. *J. Mol. Struct.* **2011**, *991* (1), pp 79-83.
92. Midões, A. C. D.; Aranha, P. E.; dos Santos, M. P.; Tozzo, É.; Romera, S.; Santos, R. H. d. A.; Dockal, E. R. *Polyhedron* **2008**, *27* (1), pp 59-64.

93. Li, Y.; Wu, Q.; Lecren, L.; Clérac, R. *J. Mol. Struct.* **2008**, *890* (1), pp 339-345.
94. Stetsiuk, O.; El-Ghayoury, A.; Kokozay, V. N.; Avarvari, N.; Petrusenko, S. R. *J. Coord. Chem.* **2018**, *71* (1), pp 68-77.
95. Stetsiuk, O.; Nesterova, O. V.; Kokozay, V. N.; Domasevitch, K. V.; Omelchenko, I. V.; Shishkin, O. V.; Vranovičová, B.; Boča, R.; Pombeiro, A. J. L.; Petrusenko, S. R. *Dalton Trans.* **2017**, *46* (23), pp 7480-7494.
96. Li, C.-H.; Kui, S. C. F.; Sham, I. H. T.; Chui, S. S.-Y.; Che, C.-M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008* (15), pp 2421-2428.
97. Tatsumi, K.; Inoue, Y.; Kawaguchi, H.; Kohsaka, M.; Nakamura, A.; Cramer, R. E.; VanDoorne, W.; Taogoshi, G. J.; Richmann, P. N. *Organometallics* **1993**, *12* (2), pp 352-364.
98. Coxall, R. A.; Harris, S. G.; Henderson, D. K.; Parsons, S.; Tasker, P. A.; Winpenny, R. E. P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, (14), pp 2349-2356.
99. Bernhardt, P. V.; Lawrance, G. A. *6.1 - Cobalt*. McCleverty, J. A.; Meyer, T. J., Eds. Pergamon: Oxford, 2003; pp 1-145.
100. De, R. L.; Samanta, K.; Maiti, K.; Keller, E. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *316* (1), pp 113-116.
101. Chygorin, E. N.; Nesterova, O. V.; Rusanova, J. A.; Kokozay, V. N.; Bon, V. V.; Boča, R.; Ozarowski, A. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (1), pp 386-396.
102. Nesterov, D. S.; Chygorin, E. N.; Kokozay, V. N.; Bon, V. V.; Boča, R.; Kozlov, Y. N.; Shul'pina, L. S.; Jezierska, J.; Ozarowski, A.; Pombeiro, A. J. L.; Shul'pin, G. B. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (16), pp 9110-9122.
103. Chygorin, E. N.; Kokozay, V. N.; Omelchenko, I. V.; Shishkin, O. V.; Titiš, J.; Boča, R.; Nesterov, D. S. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (24), pp 10918-10922.
104. Wörl, S.; Pritzkow, H.; Fritsky, I. O.; Krämer, R. *Dalton Trans.* **2005**, (1), pp 27-29.
105. Peng, Y.; Tian, C.-B.; Zhang, H.-B.; Li, Z.-H.; Lin, P.; Du, S.-W. *Dalton Trans.* **2012**, *41* (16), pp 4740-4743.

106. Peng, Y.; Tian, C.-B.; Lan, Y.-H.; Magnani, N.; Li, Q.-P.; Zhang, H.-B.; Powell, A. K.; Du, S.-W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013 (32), pp 5534-5540.
107. King, P.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K. A.; Christou, G. *Inorg. Chem.* **2004**, 43 (23), pp 7315-7323.
108. King, P.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K. A.; Christou, G. *Inorg. Chem.* **2005**, 44 (24), pp 8659-8669.
109. Murugesu, M.; Habrych, M.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K. A.; Christou, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (15), pp 4766-4767.
110. Burmester, C.; Faust, R. *Synthesis* **2008**, 2008 (08), pp 1179-1181.
111. Murata, M.; Kaji, S.; Nishimura, H.; Wakamiya, A.; Murata, Y. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2016 (20), pp 3228-3232.
112. Cordovilla, C.; Bartolomé, C.; Martínez-Ilarduya, J. M.; Espinet, P. *ACS Catal.* **2015**, 5 (5), pp 3040-3053.
113. Eltayeb, N. E.; Teoh, S. G.; Chantrapromma, S.; Fun, H.-K.; Adnan, R. *Acta Crystallogr., Sect. E* **2008**, 64 (5), pp m626-m627.
114. Tamaki, Y.; Tomono, K.; Hata, Y.; Saita, N.; Yamamoto, T.; Miyamura, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, 85 (5), pp 592-598.
115. Lin, H.; Wang, J.-G.; Shi, H.-T.; Chen, Q.; Zhang, Q.-F. *Acta Crystallogr., Sect. E* **2013**, 69 (7), pp m404.
116. Zhang, X.; Wei, P.; Li, B.; Wu, C.; Hu, B. *Acta Crystallogr., Sect. E* **2009**, 65 (7), pp m707.
117. Anselmo, D.; Escudero-Adán, E. C.; Martínez Belmonte, M.; Kleij, A. W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012 (29), pp 4694-4700.
118. Wickramasinghe, L. D.; Mazumder, S.; Kpogo, K. K.; Staples, R. J.; Schlegel, H. B.; Verani, C. N. *Chem. Eur. J.* **2016**, 22 (31), pp 10786-10790.
119. Ferrari, M. B.; Fava, G. G.; Pelizzi, C. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1976**, 32 (3), pp 901-908.
120. Baggio, R.; Garland, M. T.; Atria, A. M.; Hidalgo, O.; Solezi, S. *Acta Crystallogr., Sect. E* **2001**, 57 (1), pp m19-m20.

121. Suresh, E.; Bhadbhade, M. M.; Srinivas, D. *Polyhedron* **1996**, *15* (23), pp 4133-4144.
122. Nomura, M.; Harada, K.; Suzuki, T.; Kajitani, M.; Sugiyama, T. *Polyhedron* **2012**, *47* (1), pp 9-15.
123. Chu, W.-C.; Wu, C.-C.; Hsu, H.-F. *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (8), pp 3164-3166.
124. Graham, M. J.; Yu, C.-J.; Krzyaniak, M. D.; Wasielewski, M. R.; Freedman, D. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (8), pp 3196-3201.
125. Perruchas, S.; Boubekour, K. *Dalton Trans.* **2004**, (16), pp 2394-2395.
126. Cervilla, A.; Llopis, E.; Marco, D.; Pérez, F. *Inorg. Chem.* **2001**, *40* (25), pp 6525-6528.
127. Yu, G.; Ding, Y.; Wang, L.; Fu, Z.; Hu, X. *Acta Crystallogr., Sect. E* **2008**, *64* (3), pp m504.
128. Pinner, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1893**, *26* (2), pp 2126-2135.
129. Hu, W.-X.; Rao, G.-W.; Sun, Y.-Q. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2004**, *14* (5), pp 1177-1181.
130. Rao, G.-W.; Hu, W.-X. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, *16* (14), pp 3702-3705.
131. Clavier, G.; Audebert, P. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (6), pp 3299-3314.
132. Etter, M. C. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23* (4), pp 120-126.
133. Yang, L.; Powell, D. R.; Klein, E. L.; Grohmann, A.; Houser, R. P. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (17), pp 6831-6833.
134. Gupta, R.; Zhang, Z. H.; Powell, D.; Hendrich, M. P.; Borovik, A. S. *Inorg. Chem.* **2002**, *41* (20), pp 5100-5106.
135. A. Farrar, J.; Grinter, R.; Neese, F.; Nelson, J.; J. Thomson, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, (21), pp 4083-4088.
136. Tong, M.-L.; Li, L.-J.; Mochizuki, K.; Chang, H.-C.; Chen, X.-M.; Li, Y.; Kitagawa, S. *Chem. Commun.* **2003**, (3), pp 428-429.

137. Brown, G. M.; Chidambaram, R. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1973**, *29* (11), pp 2393-2403.
138. Robin, M. B.; Day, P. *Mixed Valence Chemistry-A Survey and Classification*. Emeléus, H. J.; Sharpe, A. G., Eds. Academic Press: 1968; Vol. 10, pp 247-422.
139. Long, R. C.; Hendrickson, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105* (6), pp 1513-1521.
140. Gagne, R. R.; Koval, C. A.; Smith, T. J.; Cimolino, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101* (16), pp 4571-4580.
141. Frisch, M. J. T., G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr.; J. A., Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J., Gaussian, Inc., Wallingford CT: *Gaussian 09 (Revision A.2)* 2009.
142. Stetsiuk, O.; El-Ghayoury, A.; Lloret, F.; Julve, M.; Avarvari, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2018* (3-4), pp 449-457.
143. Yuan, S.; Jaramillo, R.; Rosenbaum, T. F.; Yu, L. *Macromolecules* **2006**, *39* (25), pp 8652-8658.
144. Lloret, F.; Julve, M.; Cano, J.; Ruiz-García, R.; Pardo, E. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361* (12), pp 3432-3445.
145. Craig, G. A.; Murrie, M. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (8), pp 2135-2147.

146. Davidenko, N. A.; Nikitina, V. N.; Dekhtyarenko, S. V.; Nesterova, O. V.; Kokozay, V. N. *Physics of the Solid State* **2009**, *51* (2), pp 421-426.
147. Ohkoshi, S.-i.; Tokoro, H.; Hozumi, T.; Zhang, Y.; Hashimoto, K.; Mathonière, C.; Bord, I.; Rombaut, G.; Verelst, M.; Cartier dit Moulin, C.; Villain, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (1), pp 270-277.
148. Vreshch, O. V.; Davidenko, N. A.; Dekhtyarenko, S. V.; Ishchenko, A. A.; Kokozay, V. N.; Kozinetz, A. V.; Skryshevsky, V. A.; Tretyak, O. V. *High Energ. Chem.* **2009**, *43* (2), pp 133-137.
149. Li, L.; Niu, S.-Y.; Jin, J.; Meng, Q.; Chi, Y.-X.; Xing, Y.-H.; Zhang, G.-N. *J. Solid State Chem.* **2011**, *184* (5), pp 1279-1285.
150. Davidenko, N. A.; Kokozay, V. N.; Ishchenko, A. A.; Beznishchenko, A. A.; Makhan'kova, V. G.; Spitsyna, N. G.; Lobach, A. S.; Davidenko, I. I.; Popenaka, A. N. *Semiconductors* **2007**, *41* (6), pp 634-640.
151. Davidenko, N. A.; Kokozay, V. N.; Davidenko, I. I.; Studzinskii, S. L.; Petrusenko, S. R.; Stetsyuk, O. M. *High Energ. Chem.* **2014**, *48* (4), pp 266-268.
152. Yamazaki, H.; Shouji, A.; Kajita, M.; Yagi, M. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254* (21), pp 2483-2491.
153. Geletii, Y. V.; Huang, Z.; Hou, Y.; Musaeu, D. G.; Lian, T.; Hill, C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (22), pp 7522-7523.
154. Duan, L.; Xu, Y.; Zhang, P.; Wang, M.; Sun, L. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (1), pp 209-215.
155. Riobé, F.; Avarvari, N.; Grosshans, P.; Sidorenkova, H.; Berclaz, T.; Geoffroy, M. *PCCP* **2010**, *12* (33), pp 9650-9660.
156. Stetsiuk, O.; Petrusenko, S. R.; El-Ghayoury, A.; Kokozay, V. N.; Avarvari, N. *Inorg. Chim. Acta* **2018**, *475*, pp 172-176.
157. Zabierowski, P.; Szklarzewicz, J.; Kurpiewska, K.; Lewiński, K.; Nitek, W. *Polyhedron* **2013**, *49* (1), pp 74-83.
158. Ferraris, J.; Cowan, D. O.; Walatka, V.; Perlstein, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95* (3), pp 948-949.

159. Pop, F.; Allain, M.; Auban-Senzier, P.; Martínez-Lillo, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Canadell, E.; Avarvari, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2014 (24), pp 3855-3862.
160. Pop, F.; Auban-Senzier, P.; Frąckowiak, A.; Ptaszyński, K.; Olejniczak, I.; Wallis, J. D.; Canadell, E.; Avarvari, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135 (45), pp 17176-17186.
161. Pop, F.; Auban-Senzier, P.; Canadell, E.; Avarvari, N. *Chem. Commun.* **2016**, 52 (84), pp 12438-12441.
162. El-Ghayoury, A.; Mézière, C.; Simonov, S.; Zorina, L.; Cobián, M.; Canadell, E.; Rovira, C.; Náfrádi, B.; Sipos, B.; Forró, L.; Batail, P. *Chem. Eur. J.* **2010**, 16 (47), pp 14051-14059.

Основні кристалографічні параметри та умови проведення експерименту

1	2	3
$C_{39}H_{48}N_4O_{11}I_3MnCu_3$	$C_{40}H_{52}N_5O_{13}SMnCu_3$	$C_{37}H_{46}N_5O_{12}BrMnCu_3$
1375,07	1088,49	1064,25
МОНОКЛИННА	МОНОКЛИННА	МОНОКЛИННА
$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
13,3737(11)	18,5500(12)	17,9628(14)
15,6103(8)	12,9260(8)	13,0651(9)
23,0857(18)	19,8784(14)	19,7336(14)
90	90	90
92,535(9)	98,170(10)	96,001(7)
90	90	90
4814,8(6)	4718,0(5)	4605,8(6)
4	4	4
1,897	1,532	1,535
3,544	1,705	2,560
2676	2236	2156
213	213	103
50	50	52
0,0368	0,0456	0,1225
0,5460/0,6600	0,6340/0,7600	0,37845/1,00000
0,0309	0,0466	0,1023
0,0718	0,1394	0,3183

	5	6	7
	$C_{84}H_{104}N_{12}O_{24}S_4Mn_3Cu_6$	$C_{31}H_{35}N_6O_8S_2Co_2Cu_2$	$C_{50}H_{74}N_6O_{24}Co_2Mn_2$
	2340,09	928,71	1370,90
	триклинна	моноклинна	тригонална
	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>R</i> -3
	13,5453(4)	18,7222(9)	26,8686(8)
	15,1781(4)	9,6195(3)	26,8686(8)
	26,9837(9)	21,5100(12)	24,3501(11)
	90,892(2)	90	90
	103,293(2)	105,374(5)	90
	114,678(2)	90	120
	4866,7(3)	3735,3(3)	15223,7(11)
	2	4	9
	1,597	1,651	1,352
	1,821	9,634	7,403
	2394	1884	6383
	173	150	150
	50	140	134
	0,1120	0,0416	0,0190
	0,690/0,7065	0,44147/1,00000	0,71690/1,00000
	0,0573	0,0576	0,0877
	0,1118	0,1582	0,2930
	0,904	1,056	1,316
iv	0 557/-0 577	1 493/-0 97	2 480/-0 911

	9	10	11
	$C_{53}H_{71}N_{11}O_{30}Co_2Mn_2$	$C_{69}H_{83}N_7O_{22}Co_2Mn_2$	$C_{62}H_{86}N_{10}O_{18}Br_4Co_2Mn_2$
	1569,94	1629,50	1806,78
	триклинна	триклинна	моноклинна
	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
	9,0145(5)	10,8390(8)	9,2094(6)
	13,5054(17)	17,9875(11)	23,3824(12)
	16,4881(9)	21,335(2)	16,9763(10)
	93,333(7)	101,877(6)	90
	100,569(5)	103,183(7)	99,967(6)
	91,182(7)	96,712(5)	90
	1968,9(3)	3904,3(5)	3600,5(4)
	1	2	2
	1,381	1,386	1,667
	6,530	6,512	9,556
	844	1686	1832
	150	130	164
	134	134	134
	0,0418	0,1159	0,0750
	0,42783/1,00000	0,88355/1,00000	0,47657/1,00000
	0,1192	0,1099	0,0738
	0,3704	0,3673	0,2287
	1,287	0,958	1,062
	1,611/0,146	1,221/0,510	1,605/0,087

	13	14	15
	$C_{58}H_{84}N_{10}O_{20}Cl_2Co_2Mn_4$	$C_{27}H_{19}N_4O_3S_2Cu$	$C_{57}H_{62}O_4N_5S_4Cl_4Cu_4Ni_2$
	1649,86	575,12	1266,04
	МОНОКЛИННА	МОНОКЛИННА	триклинна
	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P-1$
	8,5730(2)	8,2974(2)	12,9902(6)
	21,4804(4)	17,3118(3)	13,6128(7)
	18,9257(4)	17,7096(3)	17,0367(8)
	90	90	92,247(4)
	91,632(2)	101,523(2)	109,249(4)
	90	90	107,038(4)
	3483,78(13)	2492,59(9)	2688,6(2)
	2	4	2
	1,571	1,533	1,564
	10,722	3,122	4,114
	1696	1176	1310
	150	150	150
	140	140	136
	0,0214	0,0443	0,0649
	0,62828/1,00000	0,62894/1,00000	0,56917/1,00000
	0,0282	0,0629	0,0791
	0,0749	0,1820	0,2273
	1,026	1,066	0,987

	17	18	19
	$C_{77}H_{106}N_6O_4S_4Cl_{10}Cu_3$	$C_{68}H_{52}N_4O_4PS_4Cl_8Ni_3$	$C_{68}H_{52}N_4O_4PS_4Cl_8Cu_3$
	1853.17	1608.07	1622.56
	триклинна	орторомбічна	орторомбічна
	<i>P</i> -1	<i>P</i> _{ссп}	<i>P</i> _{ссп}
	11.7669(18)	7,4302(2)	7,4228(3)
	13.304(2)	27,7347(5)	27,6319(11)
	16.5960(17)	32,7220(5)	32,8417(12)
	68.334(13)	90	90
	75.572(11)	90	90
	68.546(15)	90	90
	2227.6(6)	6743,2(2)	6736,0(5)
	1	4	4
	1.381	1,584	1,600
	4.845	5,696	5,828
	963	3276	3288
	140	170	130
	136	140	134
	0.0785	0,0541	0,0410
	0.48448/1,00000	0,38894/1,00000	0,63765/1,00000
	0.1177	0,0540	0,0625
	0.3685	0,1527	0,1764
	1.140	1,039	1,035
прі	1230/-1.556	0.505/-0.633	1.410/-1.528

П

	21	22	23
1	$C_{16}H_{12}N_{12}Cl_3Cu_2$	$C_{17}H_{12}Cl_2F_3N_{12}O_3SCu_2$	$C_{20}H_{20}N_{14}Cl_4Cu$
	605,81	719,43	661,85
	МОНОКЛИННА	МОНОКЛИННА	ТРИКЛИННА
	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P-1$
	13,5525(3)	15,3612(4)	8,1726(7)
	11,4392(2)	10,9054(3)	8,7426(7)
	13,7445(3)	15,4148(5)	10,3892(8)
	90	90	82,662(7)
	104,474(2)	111,358(4)	67,773(8)
	90	90	79,566(7)
	2063,18(8)	2404,94(13)	674,35(10)
	4	4	1
	1,950	1,987	1,630
	6,433	5,723	5,140
	1204	1428	335
	150	150	150
	140	140	140
	0,0226	0,0293	0,0254
	0,56872/1,00000	0,77540/1,00000	0,47116/1,00000
	0,0281	0,0716	0,0466
	0,0799	0,2003	0,1236
	1,039	1,085	1,122
	0,571/0,550	0,162/0,708	0,725/1,185
			0,80

I

	25	26	27	
	$C_{24}H_{16}N_8O_4F_{12}Ni$	$C_{26}H_{19}N_9O_4F_{12}Co$	$C_{36}H_{26}N_8O_{10}F_{24}Cu_2$	$C_{38}H$
	767,16	808,43	1313,75	
	моноклінна	триклінна	триклінна	Т
	$P2_1/n$	$P-1$	$P-1$	
	9,4370(10)	9,977(9)	9,901(7)	
	14,299(2)	12,534(10)	11,416(7)	1
	22,162(4)	13,712(12)	11,823(3)	1
	90	94,319(7)	91,277(4)	
	99,569(15)	100,510(7)	96,619(5)	
	90	103,039(7)	100,342(5)	
	2948,9(7)	1630(2)	1304,6(13)	1
	4	2	1	
	1,728	1,647	1,672	
	2,103	5,214	2,343	
	1536	810	652	
	150	200	150	
	142	140	140	
	0,0290	0,0535	0,0294	
	0,56872/1,0000	0,91253/1,00000	0,49085/1,00000	0,75
	0,0555	0,0714	0,0881	
	0,1498	0,2164	0,2525	
	1,041	1,029	1,080	
двої	0,705/-0,612	0,610/-0,492	1,988/-0,820	0,

	29	30	31
	$C_{36}H_{26}F_{24}N_8O_{10}Co_2$	$C_{30}H_{24}N_2O_4S_8Cu$	$C_{26}H_{16}O_4S_8PF_6$
	1304,51	796,54	793,84
	триклинна	моноклинна	моноклинна
	<i>P</i> -1	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i>
	9,2966(4)	5,09570(10)	7,0423(3)
	10,7857(4)	23,0889(7)	22,5463(10)
	12,1766(6)	13,2310(4)	18,7112(8)
	89,952(4)	90	90
	87,243(4)	94,990(3)	90,716(5)
	76,567(4)	90	90
	1186,11(9)	1550,78(7)	2970,7(2)
	1	2	4
	1,826	1,706	1,775
	6,950	6,384	6,758
	648	814	1604
	150	150	150
	140	140	133
	0,0222	0,0284	0,0478
	0,84123/1,00000	0,79480/1,00000	0,90830/1,00000
	0,0410	0,0284	0,0651
	0,1095	0,0736	0,1545
	1,037	1,042	1,100
	0,623/-0,497	0,611/-0,509	0,741/-0,380

H_2L^{12}	H_2L^{13}	HL^{14}	H_2L^{15}
$C_{15}H_{13}NO_2S_4$	$C_{26}H_{22}N_4O_2S_2$	$C_8H_7N_6Cl$	$C_{14}H_{14}N_8$
367,50	486,59	222,65	294,33
моноклінна	триклинна	моноклінна	триклинна
$P2_1$	$P-1$	$P2_1/c$	$P-1$
5,022(5)	8,9570(5)	4,1825(5)	7,9604(7)
10,615(5)	11,6803(8)	23,824(2)	9,4610(7)
14,810(5)	11,9606(3)	9,9296(9)	10,2450(5)
90	91,880(4)	90	85,512(5)
96,476(5)	96,491(4)	97,827(10)	74,820(6)
90	109,944(5)	90	69,549(7)
784,5(9)	1165,32(11)	980,22(17)	697,65(9)
2	2	4	2
1,556	1,387	1,509	1,401
5,614	2,333	3,265	0,760
380	508	456	308
150	150	152	200
136	140	136	140
0,0257	0,0214	0,0484	0,0166
0,69616/1,00000	0,83749/1,00000	0,20518/1,00000	0,94254/1,00000
0,0287	0,0331	0,0774	0,0376
0,0755	0,0897	0,2537	0,1022
1,040	1,032	1,070	1,054
0,389/-0,294	0,292/-0,253	0,380/-0,713	0,162/-0,249

Додаток 2

Методики синтезу лігандів та комплексних сполук.

[Cu₃Mn(L¹)₄(CH₃OH)₃]I₃ (1)

Саліциловий альдегід (0,31 мл, 3,0 ммоль) і 2-аміноетанол (0,18 мл, 3,0 ммоль) розчиняють в метанолі (20 мл). До розчину жовтого кольору, який утворився в результаті конденсації, додають порошки мангану (0,05 г, 1 ммоль) та міді (0,06 г, 1 ммоль), кальцій оксид (0,05 г, 1 ммоль) та амоній йодид (0,29 г, 2 ммоль). Суміш нагрівають протягом 4 годин при постійному перемішуванні до повного розчинення порошоків металів при температурі 50-60 °С. Темно-зелені кристали були виділені із темно-коричневого розчину наступного дня. Вихід продукту 0,25 г (61 % за купрумом). Розраховано/Знайдено для C₃₉H₄₈N₄O₁₁I₃Cu₃Mn: С, 34,06/33,70; Н, 3,52/3,25;

N, 4,07/3,89; Mn, 4,00/3,6; Cu, 13,86/13,6 %. Сполука розчинна в ДМФА, ДМСО та CH_3CN і нерозчинна у воді.

$[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L}^1)_4(\text{CH}_3\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]\text{NCS}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2)

Саліциловий альдегід (0,31 мл, 3,0 ммоль) і 2-аміноетанол (0,18 мл, 3,0 ммоль) розчиняють в метанолі (20 мл). До розчину жовтого кольору, який утворився в результаті конденсації, додають порошки мангану (0,05 г, 1 ммоль) та міді (0,06 г, 1 ммоль), барій оксид (0,15 г, 1 ммоль) та амоній тіоціанат (0,15 г, 2 ммоль). Суміш нагрівають протягом 4 годин при постійному перемішуванні до повного розчинення порошоків металів при температурі 50-60 °С. Темно-зелені кристали були виділені із темно-коричневого розчину наступного дня. Вихід продукту 0,13 г (40 % за купрумом). Розраховано/Знайдено для $\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{SCu}_3\text{Mn}$: С, 44,14/43,90; Н, 4,82/4,55; N, 6,43/6,15; S, 2,95/2,88; Mn, 5,05/5,3; Cu, 17,51/17,2 %. Сполука розчинна в ДМФА, ДМСО та CH_3CN і нерозчинна у воді.

$[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L}^1)_4(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{2,55}]\text{Br}\cdot 0,45\text{H}_2\text{O}$ (3)

Саліциловий альдегід (0,31 мл, 3,0 ммоль) і 2-аміноетанол (0,18 мл, 3,0 ммоль) розчиняють в метанолі (20 мл). До розчину жовтого кольору, який утворився в результаті конденсації, додають порошки мангану (0,05 г, 1 ммоль) та міді (0,06 г, 1 ммоль), барій оксид (0,15 г, 1 ммоль) та амоній бромід (0,19 г, 2 ммоль). Суміш нагрівають протягом 4 годин при постійному перемішуванні до повного розчинення порошоків металів при температурі 50-60 °С. Темно-зелені кристали були виділені із темно-коричневого розчину наступного дня. Вихід продукту 0,19 г (59 % за купрумом). Розраховано/Знайдено для $\text{C}_{37}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{BrCu}_3\text{Mn}$: С, 41,76/41,23; Н, 4,36/3,95; N, 5,26/4,90; Mn, 5,16/5,1; Cu, 17,91/16,8 %. Сполука розчинна в ДМФА, ДМСО та CH_3CN і нерозчинна у воді.

$[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L}^1)_4(\text{H}_2\text{O})_{3,4}]\text{BF}_4\cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$ (4)

Саліциловий альдегід (0,31 мл, 3,0 ммоль) і 2-аміноетанол (0,18 мл, 3,0 ммоль) розчиняють в метанолі (20 мл). До розчину жовтого кольору, який утворився в результаті конденсації, додають порошки мангану (0,05 г, 1 ммоль) та міді (0,06 г, 1 ммоль), барій оксид (0,15 г, 1 ммоль) та амоній тетрафтороборат (0,21 г, 2 ммоль). Суміш нагрівають протягом 4 годин при постійному перемішуванні до повного розчинення порошоків металів при температурі 50-60 °С. Темно-зелені кристали були виділені із темно-коричневого розчину наступного дня. Вихід продукту 0,16 г (51 % за купрумом). Розраховано/Знайдено для $C_{36}H_{44}N_4O_{12}BF_4Cu_3Mn$: С, 40,90/40,25; Н, 4,20/3,89; N, 5,30/4,90; Mn, 5,05/5,6; Cu, 18,03/18,1 %. Сполука розчинна в ДМФА, ДМСО та CH_3CN і нерозчинна у воді.

$[Cu_3Mn(L^1)_4(CH_3OH)_3]_2[Mn(NCS)_4] \cdot 2CH_3OH$ (5)

Манган ацетат тетрагідрат (0,12 г, 0,5 ммоль), $Cu(HL^1)_2$ (0,18 г, 0,5 ммоль) та NH_4NCS (0,08 г, 1,0 ммоль) розчиняють в метанолі (20 мл). Суміш перемішувалася при 50-60 °С до її повної гомогенізації. Темно-зелені кристали були виділені із темно-коричневого розчину наступного дня. Вихід продукту 0,06 г (31 % за купрумом). Розраховано/Знайдено для $C_{84}H_{104}N_{12}O_{24}S_4Cu_6Mn_3$: С, 43,11/42,80; Н, 4,48/4,00; N, 7,18/6,95; S, 5,48/5,10; Mn, 7,04/6,9; Cu, 16,29/16,8 %. Сполука розчинна в ДМФА, ДМСО та CH_3CN і нерозчинна у воді.

$[Co^{II}Co^{III}Cu_2(L^1)_3(ea)(NCS)_2(H_2O)]$ (6).

Кобальт ацетат тетрагідрат (0,13 г, 0,5 ммоль), $Cu(HL^1)_2$ (0,18 г, 0,5 ммоль) та NH_4NCS (0,08 г, 1,0 ммоль) розчиняють в метанолі (30 мл). Суміш перемішувалася при 50-60 °С до її повної гомогенізації. Коричневі кристали із невеликою домішкою темно-фіолетових були виділені із темно-коричневого розчину наступного дня. Розраховано/Знайдено для $C_{31}H_{35}N_6O_8S_2Cu_2Co_2$: С, 40,09/39,35; Н, 3,79/3,87; N, 9,05/7,23; S, 6,90/5,30; Co, 12,69/14,1; Cu, 13,68/11,6 %. Сполука розчинна в ДМФА, ДМСО та CH_3CN і нерозчинна у воді.



Саліциловий альдегід (0,31 мл, 3,0 ммоль) і трис(гідроксиметил)амінометан (0,36 г, 3,0 ммоль) розчиняють в ДМФА (20 мл). До розчину жовтого кольору, який утворився в результаті конденсації, додають порошок кобальту (0,06 г, 1 ммоль) та манган ацетат тетрагідрат (0,24 г, 1 ммоль). Суміш нагрівають протягом 2 годин при постійному перемішуванні до повного розчинення кобальту при температурі 100 °С. Темно-коричневі кристали були виділені із темно-коричневого розчину через тиждень при поступовому додаванні (з періодичністю в 1-2 доби) невеликих порцій (~5 мл) діетилового ефіру. Вихід продукту 0,12 г (18 % за кобальтом). Розраховано/Знайдено для $\text{C}_{50}\text{H}_{74}\text{N}_6\text{O}_{24}\text{Co}_2\text{Mn}_2$: С, 43,80/43,74; Н, 5,36/5,44; N, 6,21/6,13; Mn, 8,02/6,65; Co, 8,60/7,56 %. Сполука розчинна в ДМФА, ДМСО, погано розчинна в метанолі та CH_3CN і нерозчинна у воді.



5-Бромосаліциловий альдегід (0,6 г, 3,0 ммоль) і трис(гідроксиметил)амінометан (0,36 г, 3,0 ммоль) розчиняють в ДМФА (20 мл). До розчину жовтого кольору, який утворився в результаті конденсації, додають порошок кобальту (0,06 г, 1 ммоль) та манган ацетат тетрагідрат (0,24 г, 1 ммоль). Суміш нагрівають протягом 1,5 годин при постійному перемішуванні до повного розчинення кобальту при температурі 100 °С. Темно-коричневі кристали були виділені із темно-коричневого розчину через тиждень при поступовому додаванні (з періодичністю в 1-2 доби) невеликих порцій (~5 мл) діетилового ефіру. Вихід продукту 0,15 г (17 % за кобальтом). Розраховано/Знайдено для $\text{C}_{53}\text{H}_{67}\text{N}_7\text{O}_{20}\text{Br}_4\text{Co}_2\text{Mn}_2$: С, 38,13/38,05; Н, 4,05/3,85; N, 5,87/5,80; Mn, 6,58/6,28; Co, 7,06/6,93 %. Сполука розчинна в ДМФА, ДМСО, погано розчинна в метанолі та CH_3CN і нерозчинна у воді.



5-Нітросаліциловий альдегід (0,5 г, 3,0 ммоль) і трис(гідроксиметил)амінометан (0,36 г, 3,0 ммоль) розчиняють в ДМФА (20 мл). До розчину жовто-оранжевого кольору, який утворився в результаті конденсації, додають порошок кобальту (0,06 г, 1 ммоль) та манган ацетат тетрагідрат (0,24 г, 1 ммоль). Суміш нагрівають протягом години при постійному перемішуванні до повного розчинення кобальту при температурі 100 °С. Темно-коричневі кристали були виділені із темно-коричневого розчину через тиждень при поступовому додаванні (з періодичністю в 1-2 доби) невеликих порцій (~5 мл) діетилового ефіру. Вихід продукту 0,17 г (20 % за кобальтом). Розраховано/Знайдено для $C_{53}H_{71}N_{11}O_{30}Co_2Mn_2$: С, 40,54/40,61; Н, 4,55/4,06; N, 9,81/9,42; Mn, 6,99/6,29; Co, 7,49/7,38 %. Сполука розчинна в ДМФА, ДМСО, погано розчинна в метанолі та CH_3CN і нерозчинна у воді.



2-Гідрокси-1-нафтальдегід (0,25 г, 1,5 ммоль) і трис(гідроксиметил)амінометан (0,18 г, 1,5 ммоль) розчиняють в ДМФА (20 мл). До розчину жовтого кольору, який утворився в результаті конденсації, додають порошок кобальту (0,03 г, 0,5 ммоль) та манган ацетат тетрагідрат (0,12 г, 0,5 ммоль). Суміш нагрівають протягом чотирьох годин при постійному перемішуванні до повного розчинення кобальту при температурі 100 °С. Темно-коричневі кристали були виділені із темно-коричневого розчину через тиждень при поступовому додаванні (з періодичністю в 1-2 доби) невеликих порцій (~5 мл) діетилового ефіру. Вихід продукту 0,18 г (22 % за кобальтом). Розраховано/Знайдено для $C_{69}H_{83}N_7O_{22}Co_2Mn_2$: С, 53,43/54,00; Н, 3,71/4,01; N, 6,93/6,03; Mn, 7,3/8,0; Co, 6,8/6,1 %. Сполука розчинна в ДМФА, ДМСО, погано розчинна в метанолі та CH_3CN і нерозчинна у воді.



5-Бромосаліциловий альдегід (0,3 г, 1,5 ммоль) і 2-аміно-2-метил-1,3-пропандіол (0,16 г, 1,5 ммоль) розчиняють в ДМФА (20 мл). До розчину жовтого кольору, який утворився в результаті конденсації, додають порошок кобальту (0,03 г, 0,5 ммоль) та манган ацетат тетрагідрат (0,12 г, 0,5 ммоль). Суміш нагрівають протягом години при постійному перемішуванні до повного розчинення кобальту при температурі 100 °С. Темно-коричневі кристали були виділені із темно-коричневого розчину через тиждень при поступовому додаванні (з періодичністю в 1-2 доби) невеликих порцій (~5 мл) діетилового ефіру. Вихід продукту 0,18 г (19 % за кобальтом). Розраховано/Знайдено для $C_{62}H_{86}N_{10}O_{18}Br_4Co_2Mn_2$: С, 41,22/40,95; Н, 4,79/4,50; N, 7,75/7,71; Mn, 6,08/6,22; Со, 6,52/6,28 %. Сполука розчинна в ДМФА, ДМСО, погано розчинна в метанолі та CH_3CN і нерозчинна у воді.

$[Co_2Mn_2(L^9)_4(DMF)_2] \cdot 2DMFA \cdot 7H_2O$ (12)

5-Нітросаліциловий альдегід (0,25 г, 1,5 ммоль) і 2-аміно-2-метил-1,3-пропандіол (0,16 г, 1,5 ммоль) розчиняють в ДМФА (20 мл). До розчину жовтого кольору, який утворився в результаті конденсації, додають порошок кобальту (0,03 г, 0,5 ммоль) та манган ацетат тетрагідрат (0,12 г, 0,5 ммоль). Суміш нагрівають протягом чотирьох годин при постійному перемішуванні до повного розчинення кобальту при температурі 100 °С. Темно-коричневі кристали були виділені із темно-коричневого розчину через тиждень при поступовому додаванні (з періодичністю в 1-2 доби) невеликих порцій (~5 мл) діетилового ефіру. Вихід продукту 0,2 г (22 % за кобальтом). Розраховано/Знайдено для $C_{56}H_{86}N_{12}O_{31}Co_2Mn_2$: С, 40,74/40,25; Н, 5,25/4,44; N, 10,18/9,95; Mn, 6,65/6,74; Со, 7,14/6,85 %. Сполука розчинна в ДМФА, ДМСО, погано розчинна в метанолі та CH_3CN і нерозчинна у воді.

$[Co_2Mn_4(L^4)_4Cl_2(\mu_3-OH)_2(DMF)_4] \cdot 2DMFA$ (13)

Саліциловий альдегід (0,1 мл, 1,0 ммоль) і 2-гідроксиамінопропанол (0,08 г, 1,0 ммоль) розчиняють в ДМФА (20 мл). До розчину жовтого

кольору, який утворився в результаті конденсації, приливають триетиламін (0,28 мл, 2 ммоль) та додають порошок металічного кобальту (0,06 г, 1 ммоль) та манган хлорид тетрагідрат (0,2 г, 1 ммоль). Суміш нагрівають протягом 4 годин при постійному перемішуванні до повного розчинення кобальту при температурі 100 °С. Чорно-коричневі кристали були виділені із темно-коричневого розчину через тиждень при поступовому додаванні (з періодичністю в 1-2 доби) невеликих порцій (~5 мл) діетилового ефіру. Вихід продукту 0,3 г (33 % за кобальтом). Розраховано/Знайдено для $C_{58}H_{84}N_{10}O_{20}Cl_2Co_2Mn_4$: С, 40,75/40,78; Н, 4,69/4,88; N, 8,80/8,75; Mn, 13,81/13,65; Co, 7,40/7,66 %. Сполука розчинна в ДМФА, ДМСО, погано розчинна в метанолі та CH_3CN і нерозчинна у воді.

$[CuL^{13}] \cdot 0,5CH_3OH$ (14)

Ліганд H_2L^{13} (0,4 г, 0,82 ммоль) розчиняють в дихлорметані (30 мл). До отриманого розчину додають розчин купрум ацетату моногідрату (0,164 г, 0,82 ммоль) в метанолі та нагрівають отриману суміш протягом години при постійному перемішуванні при температурі 50-60 °С. Під час реакції спостерігається утворення коричневого осаду продукту. Осад відфільтровують та промивають дихлорметаном. Вихід продукту 0,45 г (96 %). Коричневі кристали, придатні для РСА, були виділені повільним випаровуванням фільтрату. Розраховано/Знайдено для $C_{27}H_{19}N_4O_3S_2Cu_2$: С, 56,38/56,34; Н, 3,33/3,15; N, 9,74/9,33; S, 11,15/10,87 %. Сполука розчинна в ДМФА, ДМСО, погано розчинна в метанолі та CH_3CN і нерозчинна у воді.

$[TBA]_2\{[Cu(L^{13})_2]_2Ni\}_2 \cdot 2CH_2Cl_2$ (15)

Комплекс **14** (0,1 г, 0,17 ммоль) розчиняють в ДМФА (12 мл). Крізь розчин пропускають аргон протягом 15 хв, потім додають *tert*-бутоксид калію (0,048 г, 0,43 ммоль). Отриману суміш перемішують при кімнатній температурі протягом 30 хвилин. Колір розчину змінювався від коричневого до насиченого червоно-коричневого. Нікель хлорид гексагідрат (0,021 г,

0,087 ммоль) та тетраетиламоній бромід (0,028 г, 0,087 ммоль) додають на останньому етапі та перемішують протягом 15 хвилин. Утворений чорно-фіолетовий розчин випаровують на роторному випаровувачі і осад розчиняють в дихлорметані та відфільтровують нерозчинний залишок. Чорні кристали, придатні для РСА, були отримані шляхом дифузії парів пентану в розчин комплексу в дихлорметані. Вихід продукту 0,010 г (5 %). Розраховано/Знайдено для $C_{114}H_{124}N_{10}O_8S_8Cl_4Cu_4Ni_2$: С, 54,07/56,87; Н, 4,94/4,65; N, 5,53/5,24; S, 10,13/10,07 %. Сполука розчинна в ДМФА, ДМСО, дихлорметані, метанолі та CH_3CN і нерозчинна у воді.

$[TBA]_2\{[Ni(L^{13})_2]_2Ni\} \cdot 6CH_2Cl_2$ (16)

Комплекс нікелю із лігандом H_2L^{13} складу $[NiL^{13}]$ (0,1 г, 0,18 ммоль) розчиняють в ДМФА (12 мл). Крізь розчин пропускають аргон протягом 15 хв, потім додають розчин тетрабутиламоній гідроксиду в метанолі (0,5 мл, 0,1 М). Отриману суміш перемішують при кімнатній температурі протягом 30 хвилин. Колір розчину змінювався від коричневого до насиченого червоно-коричневого. Нікель хлорид гексагідрат (0,021 г, 0,087 ммоль) додають на останньому етапі та перемішують протягом 15 хвилин. Утворений чорно-фіолетовий розчин випаровують на роторному випаровувачі і осад розчиняють в дихлорметані та відфільтровують нерозчинний залишок. Чорні кристали, придатні для РСА, були отримані шляхом повільного випаровування розчину комплексу в дихлорметані у вакуумному ексікаторі. Вихід продукту 0,035 г (20 %). Розраховано/Знайдено для $C_{78}H_{108}N_6O_4S_4Cl_{12}Ni_3$: С, 48,71/47,66; Н, 5,66/5,25; N, 4,37/4,25; S, 6,67/6,55 %. Сполука розчинна в ДМФА, ДМСО, дихлорметані, метанолі та CH_3CN і нерозчинна у воді.

$[TBA]_2\{[Cu(L^{13})_2]_2Cu\} \cdot 5CH_2Cl_2$ (17)

Комплекс **14** (0,1 г, 0,17 ммоль) розчиняють в ДМФА (12 мл). Крізь розчин пропускають аргон протягом 15 хв, потім додають розчин

тетрабулиламоній гідроксиду в метанолі (0,5 мл, 0,1 М). Отриману суміш перемішують при кімнатній температурі протягом 30 хвилин. Колір розчину змінювався від коричневого до насиченого червоно-коричневого. Купрум хлорид дигідрат (0,016 г, 0,087 ммоль) додають на останньому етапі та перемішують протягом 15 хвилин. Утворений червоно-коричневий розчин випаровують на роторному випаровувачі і осад розчиняють в дихлорметані та відфільтровують нерозчинний залишок. Чорні кристали, придатні для РСА, були отримані шляхом повільного випаровування розчину комплексу в дихлорметані у вакуумному ексікаторі. Вихід продукту 0,028 г (18 %). Розраховано/Знайдено для $C_{77}H_{106}N_6O_4S_4Cl_{10}Cu_3$: С, 49,91/49,56; Н, 5,77/5,37; N, 4,54/4,35; S, 6,92/6,85 %. Сполука розчинна в ДМФА, ДМСО, дихлорометані, метанолі та CH_3CN і нерозчинна у воді.

$[PPh_4][\{Ni(L^{13})_2\}_2Ni] \cdot 4CH_2Cl_2$ (18)

Комплекс нікелю із лігандом H_2L^{13} складу $[NiL^{13}]$ (0,1 г, 0,18 ммоль) був розчиняють в ДМФА (12 мл). Крізь розчин пропускають аргон протягом 15 хв, потім додають *терт*-бутоксид калію (0,052 г, 0,46 ммоль). Отриману суміш перемішують при кімнатній температурі протягом 30 хвилин. Колір розчину змінювався від червоного до насиченого чорно-фіалкового. Нікель хлорид гексагідрат (0,022 г, 0,092 ммоль) та тетрафеніламоній бромід (0,039 г, 0,092 ммоль) додають на останньому етапі та перемішують протягом 15 хвилин. Утворений чорно-фіалковий розчин випаровують на роторному випаровувачі і осад розчиняють в дихлорметані та відфільтровують нерозчинний залишок. Чорні голчасті кристали, придатні для РСА, були отримані шляхом повільного випаровування розчину в дихлорметані. Вихід продукту 0,012 г (8 %). Розраховано/Знайдено для $C_{68}H_{52}N_4O_4PS_4Cl_8Ni_3$: С, 50,79/50,17; Н, 3,26/2,87; N, 3,48/3,00; S, 7,98/7,66 %. Сполука розчинна в ДМФА, ДМСО, дихлорометані, метанолі та CH_3CN і нерозчинна у воді.

$[PPh_4][\{Cu(L^{13})_2\}_2Cu] \cdot 4CH_2Cl_2$ (19)

Комплекс **14** (0,1 г, 0,17 ммоль) розчиняють в ДМФА (12 мл). Крізь розчин пропускають аргон протягом 15 хв, потім додають *tert*-бутоксид калію (0,048 г, 0,43 ммоль). Отриману суміш перемішують при кімнатній температурі протягом 30 хвилин. Колір розчину змінювався від коричневого до насиченого червоного-коричневого. Купрум хлорид дигідрат (0,016 г, 0,087 ммоль) та тетрафеніламоній бромід (0,036 г, 0,087 ммоль) додають на останньому етапі та перемішують протягом 15 хвилин. Утворений червоно-коричневий розчин випаровують на роторному випаровувачі і осад розчиняють в дихлорметані та відфільтровують нерозчинний залишок. Чорні голчасті кристали, придатні для РСА, були отримані шляхом повільного випаровування розчину в дихлорметані. Вихід продукту 0,010 г (7 %). Розраховано/Знайдено для $C_{68}H_{52}N_4O_4PS_4Cl_8Cu_3$: С, 50,33/50,11; Н, 3,23/3,11; N, 3,45/3,27; S, 7,90/7,85 %. Сполука розчинна в ДМФА, ДМСО, дихлорометані, метанолі та CH_3CN і нерозчинна у воді.

[Cu(Hfac)₂(HL¹⁴)] (20)

До розчину ліганду **HL¹⁴** (0,020 г, 0,09 ммоль) в дихлорметані (10 мл) додають розчин купрум гексафлуорацетилацетонату (0,043 г, 0,09 ммоль) в 20 мл дихлорметану. Одержаний розчин перемішувався 20 хвилин при температурі 35 °С. Під час реакції відбулася зміна кольору розчину із червоного до коричневого. Жовті кристали утворюються на наступний день. Вихід продукту 0,045 г (71 %). Розраховано/Знайдено для $C_{18}H_9N_6ClF_{12}O_4Cu$: С, 30,87/30,65; Н, 1,30/1,00; N, 12,00/11,70 %. Сполука розчинна в ДМФА, ДМСО, в метанолі та CH_3CN і нерозчинна у воді.

[Cu₂(μ₂-Cl)(L¹⁴)₂] (21)

До розчину ліганду **HL¹⁴** (0,025 г, 0,112 ммоль) в дихлорметані (10 мл) додають розчин купрум гексафлуорацетилацетонату (0,054 г, 0,112 ммоль) в 20 мл метанолу. Одержаний розчин перемішувався 1 годину при температурі 60 °С. Під час реакції відбулася зміна кольору розчину із червоного до червоно-коричневого. Кристали, придатні для РСА, утворюються при

кімнатній температурі через декілька днів. Вихід продукту 0,015 г (22 %). Розраховано/Знайдено для $C_{16}H_{12}N_{12}Cl_3Cu_2$: С, 31,72/32,10; Н, 2,00/2,17; N, 27,75/28,00 %. Сполука розчинна в ДМФА, ДМСО, в метанолі та CH_3CN і нерозчинна у воді.

$[Cu_2(CF_3SO_3)(L^{14})_2]$ (22)

До розчину ліганду HL^{14} (0,025 г, 0,112 ммоль) в дихлорметані (10 мл) додають розчин купрум трифлат (0,040 г, 0,112 ммоль) в 20 мл метанолу. Одержаний розчин перемішувався 1 годину при температурі 60 °С. Під час реакції відбулася зміна кольору розчину із червоного до червоно-коричневого. Кристали, придатні для РСА, утворюються при кімнатній температурі через декілька днів. Отримані кристали виявилися сумішшю комплексу **22** (головна сполука) та **21** (домішка). Сполука розчинна в ДМФА, ДМСО, в метанолі та CH_3CN і нерозчинна у воді.

$[CuCl_2(HL^{14})_2] \cdot 2CH_3CN$ (23)

До розчину ліганду HL^{14} (0,025 г, 0,112 ммоль) в дихлорметані (10 мл) додають розчин купрум хлориду дигідрату (0,019 г, 0,112 ммоль) в 20 мл ацетонітрилу. Одержаний розчин перемішувався 1 годину при температурі 60 °С. Під час реакції відбулася зміна кольору розчину із червоного до темно-коричневого. Кристали, придатні для РСА, утворюються при кімнатній температурі через декілька днів. Вихід продукту 0,05 г (68 %). Розраховано/Знайдено для $C_{20}H_{20}N_{14}Cl_4Cu$: С, 36,30/35,90; Н, 3,05/2,75; N, 29,63/29,30 %. Сполука розчинна в ДМФА, ДМСО, в метанолі та CH_3CN і нерозчинна у воді.

$[Cu(Hfac)_2(H_2L^{15})]$ (24)

До розчину ліганду H_2L^{15} (0,02 г, 0,07 ммоль) в дихлорметані (10 мл) додають розчин купрум гексафлуорацетилацетонату (0,033 г, 0,07 ммоль) в 10 мл метанолу. Одержаний розчин перемішувався при кімнатній температурі 1 годину. Під час реакції відбулася зміна кольору розчину із

червоного до коричневого. Кристали, придатні для РСА, утворюються при кімнатній температурі через два дні. Вихід продукту 0,025 г (47 %). Розраховано/Знайдено для $C_{24}H_{16}N_8O_4F_{12}Cu$: С, 37,34/34,55; Н, 2,09/2,36; N, 14,54/14,78 %. Сполука розчинна в ДМФА, ДМСО, в метанолі та CH_3CN і нерозчинна у воді.

$[Ni(Hfac)_2(H_2L^{15})]$ (25)

До розчину ліганду H_2L^{15} (0,02 г, 0,07 ммоль) в дихлорметані (10 мл) додають розчин нікель гексафлуорацетилацетонату (0,032 г, 0,07 ммоль) в 10 мл ацетонітрилу. Одержаний розчин перемішувався при кімнатній температурі 1 годину. Під час реакції відбулася зміна кольору розчину із червоного до коричневого. Кристали, придатні для РСА, утворюються при кімнатній температурі наступного дня. Вихід продукту 0,037 г (70 %). Розраховано/Знайдено для $C_{24}H_{16}N_8O_4F_{12}Ni$: С, 37,57/37,65; Н, 2,10/2,44; N, 14,60/14,85 %. Сполука розчинна в ДМФА, ДМСО, в метанолі та CH_3CN і нерозчинна у воді.

$[Co(Hfac)_2(H_2L^{15})] \cdot CH_3CN$ (26)

До розчину ліганду H_2L^{15} (0,02 г, 0,07 ммоль) в дихлорметані (10 мл) додають розчин кобальт гексафлуорацетилацетонату (0,032 г, 0,07 ммоль) в 10 мл ацетонітрилу. Одержаний розчин перемішувався при кімнатній температурі 1 годину. Під час реакції відбулася зміна кольору розчину із червоного до темно-червоного. Кристали, придатні для РСА, утворюються при кімнатній температурі через два дні. Вихід продукту 0,027 г (49 %). Розраховано/Знайдено для $C_{26}H_{19}N_9O_4F_{12}Co$: С, 38,63/38,87; Н, 2,36/2,74; N, 15,59/15,64 %. Сполука розчинна в ДМФА, ДМСО, в метанолі та CH_3CN і нерозчинна у воді.

$[\{Cu(Hfac)_2\}_2(H_2L^{15})] \cdot 2CH_3OH$ (27)

До розчину ліганду H_2L^{15} (0,02 г, 0,07 ммоль) в дихлорметані (10 мл) додають розчин купрум гексафлуорацетилацетонату (0,13 г, 0,27 ммоль) в 20 мл метанолу. Одержаний розчин перемішувався 1 годину при температурі 60 °С. Під час реакції відбулася зміна кольору розчину із червоного до коричневого. Кристали, придатні для РСА, утворюються при кімнатній температурі наступного дня. Вихід продукту 0,051 г (57 %). Розраховано/Знайдено для $\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{N}_8\text{O}_{10}\text{F}_{24}\text{Cu}_2$: С, 32,91/33,35; Н, 1,99/2,12; N, 8,52/8,67 %. Сполука розчинна в ДМФА, ДМСО, в метанолі та CH_3CN і нерозчинна у воді.

$\{[\text{Ni}(\text{Hfac})_2]_2(\text{H}_2\text{L}^{15})\} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (28)

До розчину ліганду H_2L^{15} (0,02 г, 0,07 ммоль) в дихлорметані (10 мл) додають розчин нікель гексафлуорацетилацетонату (0,097 г, 0,20 ммоль) в 20 мл ацетонітрилу. Одержаний розчин нагрівали протягом 1 години при постійному перемішуванні при температурі 50-60 °С. Під час реакції відбулася зміна кольору розчину із червоного до червоно-коричневого. Кристали, придатні для РСА, утворюються при кімнатній температурі наступного дня. Вихід продукту 0,06 г (67 %). Розраховано/Знайдено для $\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{N}_{10}\text{O}_8\text{F}_{24}\text{Ni}_2$: С, 34,52/34,89; Н, 1,83/1,95; N, 8,88/9,32 %, Сполука розчинна в ДМФА, ДМСО, в метанолі та CH_3CN і нерозчинна у воді.

$\{[\text{Co}(\text{Hfac})_2(\text{H}_2\text{L}^{15})] \cdot [\text{Co}(\text{Hfac})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]\}_n$ (29)

До розчину ліганду H_2L^{15} (0,02 г, 0,07 ммоль) в дихлорметані (10 мл) додають розчин кобальт гексафлуорацетилацетонату (0,097 г, 0,20 ммоль) в 20 мл метанолу. Одержаний розчин нагрівали протягом 1 години при постійному перемішуванні при температурі 50-60 °С. Під час реакції відбулася зміна кольору розчину із червоного до червоно коричневого. Кристали, придатні для РСА, утворюються при кімнатній температурі наступного дня. Вихід продукту 0,048 г (55 %). Розраховано/Знайдено для

$C_{36}H_{26}N_8O_{10}F_{24}Co_2$: С, 33,15/33,25; Н, 2,01/2,12; N, 8,59/8,75 %. Сполука розчинна в ДМФА, ДМСО, в метанолі та CH_3CN і нерозчинна у воді.

$[Cu(HL^{12})_2]_n$ (30)

5-ТТФ-саліциловий альдегід (0,30 г, 0,93 ммоль) і 2-аміноетанол (0,055 мл, 0,93 ммоль) були розчинені в метанолі (75 мл). Суміш перемішувалася при кімнатній температурі 4 год і до розчину помаранчевого кольору, який утворився в результаті конденсації, додають купрум ацетат моногідрат $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ (0,01 г, 0,465 ммоль). Суміш нагрівають протягом 1 години при постійному перемішуванні при 50-60 °С. В результаті реакції жовтий порошок був відфільтрований та розчинений в метанолі. Жовті кристали були виділені із метанольного розчину через декілька днів при поступовому додаванні невеликих порцій (~1 мл) діетилового ефіру. Вихід продукту 0,41 г (56 % за купрумом). Розраховано/Знайдено для $C_{30}H_{24}N_2O_4S_8Cu$: С, 45,24/45,10; Н, 3,04/2,87; N, 3,52/3,30; S, 32,20/32,00; Cu, 7,98/7,77. Сполука розчинна в ДМФА, ДМСО, погано розчинна в CH_3CN та CH_3OH і нерозчинна у воді.

$(ТТФ-СА)_2PF_6$ (31)

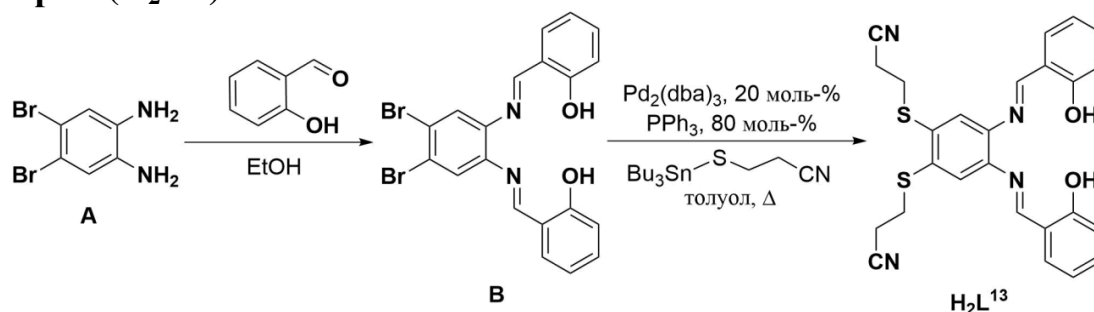
Тетрабутиламоній гексафлуорофосфат $[TBA]PF_6$ (0,060 г, 0,16 ммоль) був розчинений в 6 мл дихлорметану і увореним розчином було заповнено катодну складову електрокристалізаційної комірки. В анодній частині комірки міститься розчин 5-ТТФ-саліцилового альдегіду (0,005 г, 0,016 ммоль) в 6 мл дихлорметану. Чорно-зелені голчасті монокристали $(ТТФ-СА)_2PF_6$ виростають на платиновому електроді при 25 °С протягом тижня при постійному значенні сили струму 0,5 μA .

$(ТТФ-СА)_2AsF_6$ (32)

Тетрабутиламоній гексафлуороарсенат $[TBA]AsF_6$ (0,067 г, 0,16 ммоль) був розчинений в 6 мл дихлорметану і увореним розчином було заповнено катодну складову електрокристалізаційної комірки. В анодній частині

комірки міститься розчин 5-ТТФ-саліцилового альдегіду (0,005 г, 0,016 ммоль) в 6 мл дихлорметану. Чорно-зелені голчасті монокристали (ТТФ-СА)₂AsF₆ виростають на платиновому електроді при 25 °С протягом тижня при постійному значенні сили струму 0,5 μ А.

3,3'-[[4,5-біс(2-гідроксифеніл)іміно]1,2-фенілен}біс(сульфандііл)дипропаннітрил (H₂L¹³)



В колбі Шленка в 50 мл знекисненого толуолу розчиняють в атмосфері аргону основу Шиффа **B** (1,9 г, 4 ммоль), додають 3-[(трибутилстанніл)тіо]пропаннітрил (4,5 г, 12 ммоль), паладієвий каталізатор (0,37 г, 20 моль-%), трифенілфосфін (0,42 г, 80 моль-%) та залишають розчин кипіти протягом 14-16 годин. Після закінчення реакції трохи охолоджений розчин фільтрують і фільтрат залишають для подальшого охолодження. Оранжевий порошок цільового продукту, утвореного під час охолодження, фільтрують та промивають гексаном. Вихід продукту 1,3 г (67%). ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ 8,64 (с, 2H); 7,40 (т, J = 7,5 Гц, 4H); 7,29 (с, 2H); 7,04 (д, J = 8,0 Гц, 2H); 6,95 (тд, J = 7,6, 1,1 Гц, 2H); 3,25 (т, J = 7,0 Гц, 4H); 2,73 (т, J = 7,0 Гц, 4H). ¹³C ЯМР (76 МГц, CDCl₃) δ 165,23; 161,90; 142,94; 135,25; 134,60; 133,31; 123,71; 119,85; 119,49; 118,26; 30,13; 18,80. Розраховано/Знайдено для C₂₆H₂₂N₄O₂S₂: C, 64,18/63,56; H, 4,56/4,48; N, 11,51/11,28; S, 13,18/12,98. Сполука розчинна в ДМФА, ДМСО, CH₃CN, CH₂Cl₂, погано розчинна в спиртах і нерозчинна у воді.

6-Хлоро-N-(піридин-2-илметил)-1,2,4,5-тетразин-3-амін (HL¹⁴)

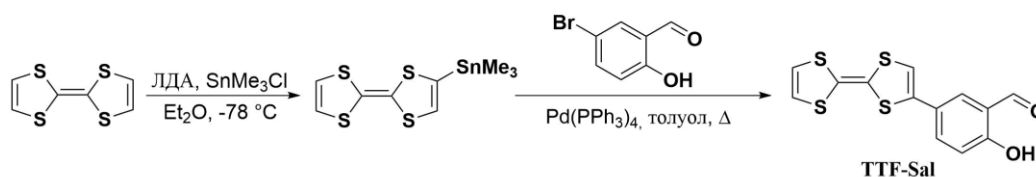
До розчину 3,6-дихлоро-s-тетразину (0,25 г, 1,656 ммоль) в 50 мл метил-трет-бутилового ефіру (МТБЕ) був доданий розчин піколіламіну (0,34 мл,

3,312 ммоль) в 10 мл МТБЕ. Суміш перемішувалась при кімнатній температурі протягом 12 год. Після закінчення реакції чорний осад був відфільтрований, а фільтрат червоного кольору був випарований від пониженим тиском. Продукт був очищений за допомогою хроматографічної колонки (етилацетат/дихлорометан = 3/1). Червоні кристали, придатні для рентгеноструктурного аналізу, були отримані наступного дня шляхом повільного випаровування розчину після хроматографії. Вихід продукту 0,336 г (91%). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 8,61 (д, $J = 4,9$ Гц, 1H); 7,72 (тд, $J = 7,7, 1,7$ Гц, 1H); 7,57 (с, 1H); 7,35 (д, $J = 7,8$ Гц, 1H); 7,27 (дд, $J = 7,9, 4,5$ Гц, 1H); 4,85 (д, $J = 5,0$ Гц, 2H). ^{13}C ЯМР (76 МГц, CDCl_3) δ 161,24; 160,82; 154,27; 148,65; 137,68; 123,13; 122,58; 45,52. Розраховано/Знайдено для $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_6\text{Cl}$: С, 43,16/43,29; Н, 3,17/3,18; N, 37,75/37,60. Сполука розчинна в ДМФА, ДМСО, CH_3CN та CH_3OH і нерозчинна у воді.

N^3, N^6 -біс(піридин-2-илметил)-1,2,4,5-тетразин-3,6-діамін (H_2L^{15})

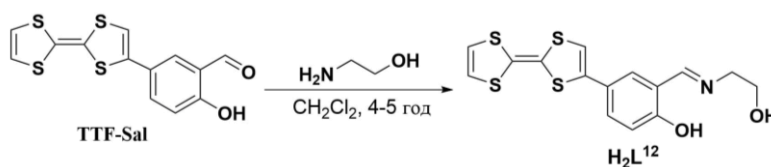
До розчину 3,6-дихлоро-*s*-тетразину (0,125 г, 0,83 ммоль) в 30 мл метил-трет-бутилового ефіру (МТБЕ) був доданий розчин піколіламіну (0,34 мл, 3,312 ммоль) в 10 мл МТБЕ. Суміш перемішувалась при нагріванні протягом 32 год. Після закінчення реакції чорний осад був відфільтрований, а фільтрат червоного кольору був випарований від пониженим тиском. Продукт був очищений за допомогою хроматографічної колонки (етилацетат/дихлорометан = 3/1). Червоні кристали, придатні для рентгеноструктурного аналізу, були отримані наступного дня шляхом повільного випаровування розчину після хроматографії. Вихід продукту 0,085 г (35%). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 8,58 (д, $J = 4,8$ Гц, 2H); 7,66 (тд, $J = 7,7, 1,7$ Гц, 2H); 7,34 (д, $J = 7,8$ Гц, 2H); 7,20 (дд, $J = 7,4, 5,4$ Гц, 2H); 6,45 (т, $J = 5,1$ Гц, 2H); 4,78 (д, $J = 5,4$ Гц, 4H). ^{13}C ЯМР (76 МГц, CDCl_3) δ 160,63; 156,66; 149,25; 136,69; 122,41; 122,00; 46,50. Розраховано/Знайдено для $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_8$: С, 57,13/57,21; Н, 4,79/4,89; N, 38,07/38,12. Сполука розчинна в ДМФА, ДМСО, CH_3CN та CH_3OH і нерозчинна у воді.

5-Тетратіофульваленіл-2-гідроксибензальдегід (TTF-Sal)



В колбі Шленка в 50 мл знекисленого толуолу розчиняють в атмосфері аргону триметилстанілтетрафтіафульваленіл (1,62 г, 4,41 ммоль), додають 5-бромсаліциловий альдегід (0,88 г, 4,41 ммоль), паладієвий каталізатор (0,51 г, 10 моль-%) та залишають розчин кипіти протягом 12 годин. Після закінчення реакції розчинник випаровують на роторному випаровувачі. Продукт був очищений за допомогою хроматографічної колонки (пентан/дихлорометан = 1/1). Оранжеві кристали, придатні для рентгеноструктурного аналізу, були отримані наступного дня шляхом повільного випаровування розчину після хроматографії. Вихід продукту 0,52 г, (37%). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 6,35 (с, 2H); 6,44 (с, 1H); 7,00 (д, $J = 8,7$ Гц, 1H); 7,65-7,51 (м, $J = 7,59$ Гц, 2H); 9,91 (с, 1H), 11,08 (с, 1H); ^{13}C ЯМР (76 МГц, CDCl_3) δ 196,3; 161,6; 134,1; 131,33; 128,5; 120,4; 119,1; 119,0; 118,5; 113,2; 112,7; 108,2. Розраховано/Знайдено для $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_2\text{S}_4$: С, 48,13/48,11; Н, 2,49/2,33; S, 39,53/39,26. Сполука розчинна в більшості органічних розчинників і нерозчинна у воді.

4-(Тетратіофульваленіл)-2-[[2-гідроксиетил]іміно]метил}фенол (H_2L^{12})



TTF-Sal (0,30 г, 0,93 ммоль) розчиняють в суміші дихлорметану та метанолу (1 : 1). До розчину повільно приливають 2-аміноетанол (0,055 мл, 0,93 ммоль) та перемішують при кімнатній температурі 4-5 годин. Під час реакції колір розчину змінюється із оранжевого на червоний. Червоні

кристали, придатні для рентгеноструктурного аналізу, були отримані наступного дня шляхом повільного випаровування розчину після закінчення реакції. Вихід продукту 0,24 г (71%). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 3,81-3,74 (т, 1H); 3,97-3,90 (т, 1H); 6,34 (д, $J = 3,6$ Гц, 1H); 6,95 (д, $J = 8,7$ Гц, 1H); 7,28 (д, $J = 24$ Гц, 1H); 7,40 (дд, $J = 8,7, 2,4$ Гц, 1H); 8,40 (с, 1H); ^{13}C ЯМР (76 МГц, CDCl_3) δ 166,5; 161,8; 135,5; 130,3; 129,5; 119,1; 119,0; 118,4; 117,9; 111,7; 111,5; 109,1; 62,1; 61,5. Розраховано/Знайдено для $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}_4$: С, 49,02/48,80; Н, 3,57/3,35; N, 3,81/3,48; S, 34,89/34,80. Сполука розчинна в ДМФА, ДМСО, CH_3CN , CH_2Cl_2 , погано розчинна в спиртах і нерозчинна у воді.

Основі довжини зв'язків (Å) та значення кутів (°) для **1**
 $[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L}^1)_4(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{I}_3$

Cu1–O1	1.992(2)	Cu3–O1	1.963(2)
Cu1–O2	1.909(2)	Cu3–O3	2.474(2)
Cu1–O3	1.958(2)	Cu3–O5	1.968(2)
Cu1–O7	2.580(2)	Cu3–O6	1.901(2)
Cu1–O9	2.501(3)	Cu3–N3	1.929(3)
Cu1–N1	1.942(3)	Mn1–O1	2.411(2)
Cu2–O3	1.972(2)	Mn1–O5	1.942(2)
Cu2–O4	1.904(2)	Mn1–O7	1.944(2)
Cu2–O5	2.576(2)	Mn1–O8	1.865(2)
Cu2–O7	1.968(2)	Mn1–O11	2.320(3)
Cu2–O10	2.379(3)	Mn1–N4	1.958(3)
Cu2–N2	1.938(3)		
O1–Cu1–O2	169.24(10)	O1–Cu3–O3	75.07(8)
O1–Cu1–O3	87.58(9)	O1–Cu3–O5	86.11(9)
O1–Cu1–O7	74.83(8)	O1–Cu3–O6	95.60(10)
O1–Cu1–O9	91.88(9)	O1–Cu3–N3	168.50(11)
O1–Cu1–N1	83.86(10)	O3–Cu3–O5	78.82(8)
O2–Cu1–O3	94.68(9)	O3–Cu3–O6	99.70(9)
O2–Cu1–O7	95.76(9)	O3–Cu3–N3	109.52(9)
O2–Cu1–O9	98.69(10)	O5–Cu3–O6	177.40(11)
O2–Cu1–N1	94.14(11)	O5–Cu3–N3	84.53(10)
O3–Cu1–O7	72.81(8)	O6–Cu3–N3	93.99(11)
O3–Cu1–O9	88.41(8)	O1–Mn1–O5	75.26(8)
O3–Cu1–N1	171.17(10)	O1–Mn1–O7	79.84(8)
O7–Cu1–O9	157.15(8)	O1–Mn1–O8	100.06(10)
O7–Cu1–N1	106.83(9)	O1–Mn1–O11	159.06(9)
O9–Cu1–N1	89.72(10)	O1–Mn1–N4	101.81(9)
O3–Cu2–O4	170.35(10)	O5–Mn1–O7	89.50(9)
O3–Cu2–O5	76.22(8)	O5–Mn1–O8	93.66(11)
O3–Cu2–O7	88.11(9)	O5–Mn1–O11	89.31(11)
O3–Cu2–O10	91.16(8)	O5–Mn1–N4	172.86(10)
O3–Cu2–N2	83.52(9)	O7–Mn1–O8	176.71(11)
O4–Cu2–O5	95.08(9)	O7–Mn1–O11	86.06(10)
O4–Cu2–O7	93.32(9)	O7–Mn1–N4	83.55(10)
O4–Cu2–O10	98.45(10)	O8–Mn1–O11	94.89(12)
O4–Cu2–N2	94.21(10)	O8–Mn1–N4	93.27(11)
O5–Cu2–O7	72.63(8)	O11–Mn1–N4	91.81(11)
O5–Cu2–O10	155.88(8)		
O5–Cu2–N2	100.93(9)		
O7–Cu2–O10	86.69(9)		
O7–Cu2–N2	170.52(10)		
O10–Cu2–N2	97.88(10)		

Основі довжини зв'язків (Å) та значення кутів (°) для **2**
 $[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L}^1)_4(\text{CH}_3\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]\text{NCS} \cdot \text{H}_2\text{O}$

M1-O1	1.986(3)	M3-O1	1.956(3)
M1-O2	1.916(3)	M3-O3	2.489(3)
M1-O3	1.957(2)	M3-O5	1.964(3)
M1-O8	2.564(2)	M3-O6	1.904(3)
M1-O9	2.466(4)	M3-O12	2.476(4)
M1-N1	1.934(3)	M3-N3	1.929(4)
M2-O3	1.957(3)	M4-O1	2.480(3)
M2-O4	1.898(3)	M4-O5	1.949(3)
M2-O5	2.544(3)	M4-O7	1.895(3)
M2-O8	1.964(3)	M4-O8	1.949(3)
M2-O10	2.373(3)	M4-O11	2.383(5)
M2-N2	1.943(3)	M4-N4	1.943(4)
O1-M1-O2	170.58(13)	O1-M3-O3	74.59(9)
O1-M1-O3	87.47(11)	O1-M3-O5	87.59(11)
O1-M1-O8	75.85(10)	O1-M3-O6	94.49(13)
O1-M1-O9	91.70(13)	O1-M3-O12	86.73(14)
O1-M1-N1	83.80(13)	O1-M3-N3	169.98(13)
O2-M1-O3	94.64(11)	O3-M3-O5	79.36(10)
O2-M1-O8	95.96(10)	O3-M3-O6	95.64(11)
O2-M1-O9	97.58(13)	O3-M3-O12	157.66(13)
O2-M1-N1	94.33(13)	O3-M3-N3	109.25(12)
O3-M1-O8	72.93(9)	O5-M3-O6	173.89(13)
O3-M1-O9	86.73(12)	O5-M3-O12	87.86(13)
O3-M1-N1	171.00(13)	O5-M3-N3	84.13(13)
O8-M1-O9	156.38(11)	O6-M3-O12	97.98(14)
O8-M1-N1	106.89(12)	O6-M3-N3	94.32(15)
O9-M1-N1	91.30(15)	O12-M3-N3	87.31(15)
O3-M2-O4	173.58(13)	O1-M4-O5	74.46(10)
O3-M2-O5	78.09(9)	O1-M4-O7	97.81(11)
O3-M2-O8	88.30(11)	O1-M4-O8	78.55(11)
O3-M2-O10	88.84(12)	O1-M4-O11	156.06(13)
O3-M2-N2	83.52(12)	O1-M4-N4	109.33(14)
O4-M2-O5	96.81(11)	O5-M4-O7	95.30(12)
O4-M2-O8	93.92(13)	O5-M4-O8	88.01(11)
O4-M2-O10	97.20(13)	O5-M4-O11	85.46(15)
O4-M2-N2	94.02(14)	O5-M4-N4	170.42(14)
O5-M2-O8	72.54(10)	O7-M4-O8	174.27(14)
O5-M2-O10	157.89(11)	O7-M4-O11	96.89(15)
O5-M2-N2	103.91(11)	O7-M4-N4	92.90(14)
O8-M2-O10	89.49(12)	O8-M4-O11	88.02(14)
O8-M2-N2	171.64(13)	O8-M4-N4	84.24(13)
O10-M2-N2	92.09(14)	O11-M4-N4	88.65(18)

Основи довжини зв'язків (Å) та значення кутів (°) для **3**
 $[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L}^1)_4(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{2,55}]\text{Br}\cdot 0,45\text{H}_2\text{O}$

Cu1–O1	1.894(7)	Cu3–O4	2.553(7)
Cu1–O2	1.985(7)	Cu3–O6	1.961(6)
Cu1–O6	2.508(7)	Cu3–O7	1.883(7)
Cu1–O8	1.983(7)	Cu3–O8	1.970(6)
Cu1–O2S	2.472(7)	Cu3–O3S	2.382(10)
Cu1–N1	1.901(9)	Cu3–N4	1.927(8)
Cu2–O2	1.953(7)	Mn1–O2	2.451(7)
Cu2–O3	1.892(6)	Mn1–O4	1.948(6)
Cu2–O4	1.951(7)	Mn1–O5	1.883(7)
Cu2–O8	2.438(7)	Mn1–O6	1.940(6)
Cu2–O4SA	2.536(18)	Mn1–O1S	2.355(9)
Cu2–N2	1.932(8)	Mn1–N3	1.960(8)
O1–Cu1–O2	170.9(3)	O4–Cu3–O6	72.4(2)
O1–Cu1–O6	95.9(3)	O4–Cu3–O7	95.8(3)
O1–Cu1–O8	94.3(3)	O4–Cu3–O8	75.6(3)
O1–Cu1–O2S	98.2(3)	O4–Cu3–O3S	157.4(3)
O1–Cu1–N1	93.9(3)	O4–Cu3–N4	103.9(3)
O2–Cu1–O6	75.9(2)	O6–Cu3–O7	94.3(3)
O2–Cu1–O8	87.2(3)	O6–Cu3–O8	88.0(3)
O2–Cu1–O2S	90.8(3)	O6–Cu3–O3S	88.1(3)
O2–Cu1–N1	84.9(3)	O6–Cu3–N4	170.7(3)
O6–Cu1–O8	73.8(2)	O7–Cu3–O8	170.0(3)
O6–Cu1–O2S	158.3(2)	O7–Cu3–O3S	96.9(3)
O6–Cu1–N1	106.9(3)	O7–Cu3–N4	94.6(3)
O8–Cu1–O2S	88.7(3)	O8–Cu3–O3S	93.0(3)
O8–Cu1–N1	171.6(3)	O8–Cu3–N4	82.8(3)
O2S–Cu1–N1	88.5(3)	O3S–Cu3–N4	93.6(3)
O2–Cu2–O3	94.9(3)	O2–Mn1–O4	73.9(3)
O2–Cu2–O4	86.4(3)	O2–Mn1–O5	98.1(3)
O2–Cu2–O8	76.2(3)	O2–Mn1–O6	78.1(3)
O2–Cu2–O4SA	83.9(5)	O2–Mn1–O1S	156.7(3)
O2–Cu2–N2	168.1(3)	O2–Mn1–N3	105.6(3)
O3–Cu2–O4	176.9(3)	O4–Mn1–O5	94.3(3)
O3–Cu2–O8	98.8(3)	O4–Mn1–O6	88.3(3)
O3–Cu2–O4SA	94.1(5)	O4–Mn1–O1S	86.7(3)
O3–Cu2–N2	94.0(3)	O4–Mn1–N3	171.8(3)
O4–Cu2–O8	78.8(3)	O5–Mn1–O6	174.6(3)
O4–Cu2–O4SA	88.9(5)	O5–Mn1–O1S	96.1(3)
O4–Cu2–N2	85.1(3)	O5–Mn1–N3	93.9(3)
O8–Cu2–O4SA	157.1(5)	O6–Mn1–O1S	88.8(3)
O8–Cu2–N2	110.2(3)	O6–Mn1–N3	83.6(3)
O4SA–Cu2–N2	87.6(5)	O1S–Mn1–N3	91.8(3)

Основи довжини зв'язків (Å) та значення кутів (°) для **4**
 $[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L}^1)_4(\text{H}_2\text{O})_{3,4}]\text{BF}_4 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$

Cu1–O2	2.451(4)	Cu3–O2	1.965(3)
Cu1–O6	1.967(4)	Cu3–O4	2.534(5)
Cu1–O7	1.894(4)	Cu3–O5	1.880(4)
Cu1–O8	1.965(4)	Cu3–O6	1.949(4)
Cu1–OW1	2.606(6)	Cu3–OW4B	2.45(2)
Cu1–N4	1.940(4)	Cu3–N3	1.926(5)
Cu2–O1	1.862(5)	Mn1–O3	1.882(4)
Cu2–O2	1.942(4)	Mn1–O4	1.955(4)
Cu2–O4	1.977(4)	Mn1–O6	2.475(4)
Cu2–O8	2.501(4)	Mn1–O8	1.947(4)
Cu2–OW3	2.465(7)	Mn1–OW2A	2.741(11)
Cu2–N1	1.948(5)	Mn1–N2	1.940(5)
O2–Cu1–O6	73.80(13)	O2–Cu3–O4	72.80(14)
O2–Cu1–O7	93.81(16)	O2–Cu3–O5	95.45(16)
O2–Cu1–O8	79.99(15)	O2–Cu3–O6	171.46(19)
O2–Cu1–OW1	157.86(13)	O2–Cu3–OW4B	89.7(5)
O2–Cu1–N4	112.96(16)	O2–Cu3–N3	169.37(19)
O6–Cu1–O7	94.97(17)	O4–Cu3–O5	92.87(15)
O6–Cu1–O8	87.74(16)	O4–Cu3–O6	79.71(15)
O6–Cu1–OW1	85.99(16)	O4–Cu3–OW4B	160.7(4)
O6–Cu1–N4	167.78(19)	O4–Cu3–N3	109.25(19)
O7–Cu1–O8	172.28(17)	O5–Cu3–O6	171.46(19)
O7–Cu1–OW1	96.91(17)	O5–Cu3–OW4B	97.0(4)
O7–Cu1–N4	94.70(18)	O5–Cu3–N3	94.87(18)
O8–Cu1–OW1	90.47(17)	O6–Cu3–OW4B	91.4(4)
OW1–Cu1–N4	85.44(18)	OW4B–Cu3–N3	86.5(5)
O1–Cu2–O2	174.55(19)	O3–Mn1–O4	173.7(2)
O1–Cu2–O4	95.0(2)	O3–Mn1–O6	94.06(16)
O1–Cu2–O8	96.93(17)	O3–Mn1–O8	95.57(17)
O1–Cu2–OW3	98.26(19)	O3–Mn1–OW2A	101.5(2)
O1–Cu2–N1	94.3(2)	O3–Mn1–N2	93.9(2)
O2–Cu2–O4	87.44(17)	O4–Mn1–O6	81.16(16)
O2–Cu2–O8	79.10(15)	O4–Mn1–O8	87.26(16)
O2–Cu2–OW3	86.66(17)	O4–Mn1–OW2A	84.43(18)
O2–Cu2–N1	83.47(18)	O4–Mn1–N2	83.7(2)
O4–Cu2–O8	72.84(14)	O6–Mn1–O8	75.02(14)
O4–Cu2–OW3	88.5(2)	O6–Mn1–OW2A	155.29(15)
O4–Cu2–N1	170.4(2)	O6–Mn1–N2	108.5(2)
O8–Cu2–OW3	156.87(15)	O8–Mn1–OW2A	84.37(18)
O8–Cu2–N1	108.37(18)	O8–Mn1–N2	169.6(2)
OW3–Cu2–N1	87.8(2)	OW2A–Mn1–N2	89.6(2)

Основи довжини зв'язків (Å) та значення кутів (°) для **5**
 $[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L}^1)_4(\text{CH}_3\text{OH})_3]_2[\text{Mn}(\text{NCS})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$

Cu3–N3	1.926(4)	Mn2–O14	1.937(4)
Cu4–O9	1.904(4)	Mn2–O15	1.857(4)
Cu4–O10	1.975(4)	Mn2–O16	1.917(4)
Cu4–O12	1.958(4)	Mn2–O23	2.215(4)
Cu4–O21	2.435(4)	Mn2–N8	1.977(5)
Cu4–N5	1.938(5)	Mn3–N9	2.060(7)
Cu5–O11	1.916(4)	Mn3–N10	2.060(7)
Cu5–O12	1.964(4)	Mn3–N11	2.020(6)
Cu5–O16	1.953(4)	Mn3–N12	2.040(7)
O1–Cu1–O2	174.81(15)	O16–Cu5–N6	172.12(19)
O1–Cu1–O8	94.88(15)	O22–Cu5–N6	89.00(18)
O1–Cu1–O17	91.25(15)	O10–Cu6–O12	73.39(15)
O1–Cu1–N1	91.42(18)	O10–Cu6–O13	95.77(16)
O2–Cu1–O8	89.62(14)	O10–Cu6–O14	84.97(15)
O2–Cu1–O17	91.39(14)	O10–Cu6–N7	158.44(19)
O2–Cu1–N1	83.76(17)	O12–Cu6–O13	92.95(17)
O8–Cu1–O17	89.46(14)	O12–Cu6–O14	87.69(16)
O8–Cu1–N1	169.72(17)	O12–Cu6–N7	124.94(17)
O17–Cu1–N1	98.54(16)	O13–Cu6–O14	179.13(16)
O2–Cu2–O3	96.26(13)	O13–Cu6–N7	94.51(18)
O2–Cu2–O4	85.27(13)	O14–Cu6–N7	84.64(18)
O2–Cu2–O6	74.81(12)	O4–Mn1–O6	76.76(13)
O2–Cu2–N2	113.99(15)	O4–Mn1–O7	97.04(15)
O3–Cu2–O4	178.43(15)	O4–Mn1–O8	88.32(15)
O3–Cu2–O6	95.91(15)	O4–Mn1–O18	91.67(15)
O3–Cu2–N2	94.68(17)	O4–Mn1–N4	171.17(16)
O4–Cu2–O6	84.83(14)	O6–Mn1–O7	90.69(14)
O4–Cu2–N2	84.36(17)	O6–Mn1–O8	87.39(14)
O6–Cu2–N2	165.38(16)	O6–Mn1–O18	168.39(13)
O2–Cu3–O5	95.69(14)	O6–Mn1–N4	100.75(15)
O2–Cu3–O6	85.76(13)	O7–Mn1–O8	173.74(16)
O2–Cu3–O19	92.70(14)	O7–Mn1–O18	89.77(15)
O2–Cu3–N3	169.72(16)	O7–Mn1–N4	91.42(16)
O5–Cu3–O6	169.95(16)	O8–Mn1–O18	93.31(15)
O5–Cu3–O19	94.59(16)	O8–Mn1–N4	83.09(16)
O5–Cu3–N3	94.49(16)	O18–Mn1–N4	90.84(17)
O6–Cu3–O19	95.28(14)	O10–Mn2–O14	76.57(14)
O6–Cu3–N3	83.96(16)	O10–Mn2–O15	89.84(15)
O19–Cu3–N3	87.90(16)	O10–Mn2–O16	88.41(14)
O9–Cu4–O10	167.09(16)	O10–Mn2–O23	165.20(15)
O9–Cu4–O12	96.81(16)	O10–Mn2–N8	102.76(17)
O9–Cu4–O21	97.73(15)	O14–Mn2–O15	95.35(16)
O9–Cu4–N5	94.36(18)	O14–Mn2–O16	90.60(15)
O10–Cu4–O12	85.84(15)	O14–Mn2–O23	88.63(16)
O10–Cu4–O21	94.89(14)	O14–Mn2–N8	173.56(19)
O10–Cu4–N5	83.23(17)	O15–Mn2–O16	173.24(17)
O12–Cu4–O21	90.09(15)	O15–Mn2–O23	92.14(17)
O12–Cu4–N5	168.84(18)	O15–Mn2–N8	91.05(19)
O21–Cu4–N5	88.58(16)	O16–Mn2–O23	91.22(16)
O11–Cu5–O12	173.89(17)	O16–Mn2–N8	82.98(18)

O11–Cu5–O16	94.31(16)	O23–Mn2–N8	91.88(18)
O11–Cu5–O22	94.65(16)	N9–Mn3–N10	102.8(3)
O11–Cu5–N6	92.15(19)	N9–Mn3–N11	105.9(3)
O12–Cu5–O16	88.19(15)	N9–Mn3–N12	109.8(3)
O12–Cu5–O22	90.68(14)	N10–Mn3–N11	118.4(3)
O12–Cu5–N6	84.94(18)	N10–Mn3–N12	106.6(3)
O16–Cu5–O22	94.95(15)	N11–Mn3–N12	112.8(3)

Основи довжини зв'язків (Å) та значення кутів (°) для **6**
 $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{Cu}_2(\text{L}^1)_3(\text{ea})(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})]$

Co1—O1	1.877(4)	Cu1—O2	1.984(3)
Co1—O2	1.901(3)	Cu1—O5	1.990(3)
Co1—O4	1.967(4)	Cu1—O6	1.872(4)
Co1—O7	1.895(3)	Cu1—O7	2.369(3)
Co1—N3	1.882(4)	Cu1—N1	1.911(4)
Co1—N6	1.938(5)	Cu2—O2	2.398(3)
Co2—O4	2.202(3)	Cu2—O3	1.883(3)
Co2—O5	2.185(3)	Cu2—O4	1.991(3)
Co2—O7	2.036(4)	Cu2—O5	1.979(3)
Co2—O8	2.156(5)	Cu2—N2	1.913(4)
Co2—N4	2.050(5)		
Co2—N5	2.031(6)		
O1—Co1—O2	174.97(17)	O2—Cu1—O5	88.21(13)
O1—Co1—O4	90.67(16)	O2—Cu1—O7	74.81(11)
O1—Co1—O7	91.42(15)	O5—Cu1—O7	76.82(13)
O1—Co1—N3	94.79(16)	O6—Cu1—O2	92.14(14)
O1—Co1—N6	92.87(18)	O6—Cu1—O5	176.35(15)
O2—Co1—O4	84.41(13)	O6—Cu1—O7	99.76(14)
O2—Co1—N6	92.16(16)	O6—Cu1—N1	95.69(17)
O7—Co1—O2	89.05(13)	N1—Cu1—O2	162.82(15)
O7—Co1—O4	83.51(15)	N1—Cu1—O5	84.95(16)
O7—Co1—N6	81.80(17)	N1—Cu1—O7	118.62(14)
N3—Co1—O2	85.13(14)	O3—Cu2—O2	101.83(13)
N3—Co1—O4	100.62(16)	O3—Cu2—O4	173.07(15)
N3—Co1—O7	172.48(16)	O3—Cu2—O5	94.44(14)
N3—Co1—N6	93.64(18)	O3—Cu2—N2	95.37(18)
N6—Co1—O4	164.97(16)	O4—Cu2—O2	71.93(12)
O5—Co2—O4	77.25(12)	O5—Cu2—O2	77.71(12)
O7—Co2—O4	74.61(13)	O5—Cu2—O4	87.22(13)
O7—Co2—O5	80.30(13)	N2—Cu2—O2	114.06(14)
O7—Co2—O8	89.3(2)	N2—Cu2—O4	84.75(17)
O7—Co2—N4	91.43(17)	N2—Cu2—O5	162.64(16)
O8—Co2—O4	87.07(15)		
O8—Co2—O5	162.99(17)		

N4—Co2—O4	166.03(17)
N4—Co2—O5	100.13(15)
N4—Co2—O8	93.50(18)
N5—Co2—O4	94.49(17)
N5—Co2—O5	92.12(19)
N5—Co2—O7	167.81(18)
N5—Co2—O8	95.7(3)
N5—Co2—N4	99.3(2)

Основи довжини зв'язків (Å) та значення кутів (°) для **7**
 $[\text{Co}_2\text{Mn}_2(\text{HL}^3)_4(\text{ДМФА})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Mn1—O7	1.851(3)	Co1—O1	1.876(3)
Mn1—O3 ⁱ	1.937(3)	Co1—O5	1.896(3)
Mn1—O3	1.963(3)	Co1—O6	1.900(3)
Mn1—O2	1.968(3)	Co1—N1	1.905(4)
Mn1—O6	2.146(3)	Co1—N2	1.907(4)
Mn1—O9	2.208(4)	Co1—O2	1.910(3)
O7—Mn1—O3 ⁱ	175.66(13)	O1—Co1—O5	91.01(17)
O7—Mn1—O3	96.49(14)	O1—Co1—O6	91.15(15)
O3 ⁱ —Mn1—O3	79.34(14)	O5—Co1—O6	177.82(16)
O7—Mn1—O2	91.05(14)	O1—Co1—N1	95.81(17)
O3 ⁱ —Mn1—O2	93.17(13)	O5—Co1—N1	88.90(16)
O3—Mn1—O2	172.01(15)	O6—Co1—N1	90.59(16)
O7—Mn1—O6	94.56(14)	O1—Co1—N2	88.40(16)
O3 ⁱ —Mn1—O6	87.24(14)	O5—Co1—N2	95.63(15)
O3—Mn1—O6	97.84(14)	O6—Co1—N2	84.73(15)
O2—Mn1—O6	78.88(13)	N1—Co1—N2	173.77(16)
O7—Mn1—O9	89.25(16)	O1—Co1—O2	177.83(15)
O3 ⁱ —Mn1—O9	90.07(17)	O5—Co1—O2	91.08(15)
O3—Mn1—O9	97.08(16)	O6—Co1—O2	86.77(14)
O2—Mn1—O9	85.60(15)	N1—Co1—O2	84.83(17)
O6—Mn1—O9	164.07(15)	N2—Co1—O2	90.80(15)

Операції симетрії для еквівалентних атомів: ⁱ 1-x, 1-y, 1-z.

Основи довжини зв'язків (Å) та значення кутів (°) для **8**
 $[\text{Co}_2\text{Mn}_2(\text{HL}^7)_4(\text{ДМФА})_2] \cdot \text{ДМФА} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Mn1—O7	1.856(5)	Co1—O5	1.887(3)
Mn1—O3	1.955(4)	Co1—N2	1.887(4)
Mn1—O2	2.045(4)	Co1—O6	1.891(3)
Mn1—O3 ⁱ	2.047(4)	Co1—O1	1.893(4)
Mn1—O6	2.102(4)	Co1—O2	1.897(4)
Mn1—O9	2.133(6)	Co1—N1	1.901(4)
O7—Mn1—O3	171.96(18)	O5—Co1—N2	95.76(16)
O7—Mn1—O2	94.94(17)	O5—Co1—O6	178.76(16)
O3—Mn1—O2	92.82(15)	N2—Co1—O6	85.08(16)

O7—Mn1—O3 ⁱ	97.09(18)	O5—Co1—O1	89.52(17)
O3—Mn1—O3 ⁱ	75.43(16)	N2—Co1—O1	90.67(17)
O2—Mn1—O3 ⁱ	166.58(15)	O6—Co1—O1	91.39(16)
O7—Mn1—O6	91.14(17)	O5—Co1—O2	92.36(17)
O3—Mn1—O6	92.59(15)	N2—Co1—O2	89.68(17)
O2—Mn1—O6	77.66(14)	O6—Co1—O2	86.72(16)
O3 ⁱ —Mn1—O6	96.14(15)	O1—Co1—O2	178.05(16)
O7—Mn1—O9	85.0(3)	O5—Co1—N1	89.87(16)
O3—Mn1—O9	93.2(3)	N2—Co1—N1	171.69(17)
O2—Mn1—O9	87.5(2)	O6—Co1—N1	89.20(16)
O3 ⁱ —Mn1—O9	99.5(2)	O1—Co1—N1	95.49(16)
O6—Mn1—O9	164.3(2)	O2—Co1—N1	83.97(16)

Операції симетрії для еквівалентних атомів: ⁱ 1-x, -y, 2-z.

Основі довжини зв'язків (Å) та значення кутів (°) для **9**
 $[\text{Co}_2\text{Mn}_2(\text{HL}^{11})_4(\text{DMFA})_2] \cdot \text{DMFA} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Mn1—O3	1.824(5)	Co1—O1	1.893(6)
Mn1—O9 ⁱ	1.949(5)	Co1—O7	1.895(5)
Mn1—O9	2.039(6)	Co1—N3	1.898(5)
Mn1—O8	2.071(6)	Co1—N1	1.899(6)
Mn1—O2	2.133(5)	Co1—O2	1.907(6)
Mn1—O13	2.151(7)	Co1—O8	1.920(5)
O3—Mn1—O9 ⁱ	169.0(3)	O1—Co1—O7	90.7(3)
O3—Mn1—O9	94.2(3)	O1—Co1—N3	87.2(3)
O9 ⁱ —Mn1—O9	75.0(2)	O7—Co1—N3	95.3(2)
O3—Mn1—O8	96.2(3)	O1—Co1—N1	95.3(3)
O9 ⁱ —Mn1—O8	94.8(2)	O7—Co1—N1	89.3(2)
O9—Mn1—O8	168.11(19)	N3—Co1—N1	174.7(2)
O3—Mn1—O2	88.7(2)	O1—Co1—O2	178.2(2)
O9 ⁱ —Mn1—O2	94.70(19)	O7—Co1—O2	90.5(2)
O9—Mn1—O2	97.6(2)	N3—Co1—O2	91.4(2)
O8—Mn1—O2	76.9(2)	N1—Co1—O2	86.0(3)
O3—Mn1—O13	87.6(3)	O1—Co1—O8	92.6(3)
O9 ⁱ —Mn1—O13	91.8(2)	O7—Co1—O8	176.6(3)
O9—Mn1—O13	98.3(3)	N3—Co1—O8	84.2(2)
O8—Mn1—O13	87.9(3)	N1—Co1—O8	91.1(2)
O2—Mn1—O13	163.9(3)	O2—Co1—O8	86.2(2)

Операції симетрії для еквівалентних атомів: ⁱ 1-x, -y, 1-z.

Основі довжини зв'язків (Å) та значення кутів (°) для **10**
 $[\text{Co}_2\text{Mn}_2(\text{HL}^{10})_4(\text{DMFA})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{DMFA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Mn1—O3	1.845(6)	N1—Co1	1.900(9)
Mn1—O7	1.920(6)	Co1—O5	1.881(8)
Mn1—O6	1.970(8)	Co1—N2	1.886(9)
Mn1—O11	1.982(7)	Co1—O1	1.889(9)

Mn1—O2	2.173(7)	Co1—O2	1.914(8)
Mn1—O18	2.189(7)	Co1—O6	1.918(8)
Mn2—O15	1.850(7)	Co2—O9	1.886(7)
Mn2—O11	1.985(6)	Co2—N4	1.887(7)
Mn2—O10	2.028(7)	Co2—O13	1.887(7)
Mn2—O7	2.060(7)	Co2—O10	1.892(7)
Mn2—O14	2.104(7)	Co2—N3	1.896(7)
Mn2—O17	2.171(7)	Co2—O14	1.914(7)
O3—Mn1—O7	173.8(3)	O5—Co1—N2	94.9(4)
O3—Mn1—O6	92.7(3)	O5—Co1—O1	88.8(4)
O7—Mn1—O6	93.5(3)	N2—Co1—O1	92.1(4)
O3—Mn1—O11	95.8(3)	O5—Co1—N1	90.9(4)
O7—Mn1—O11	78.1(3)	N2—Co1—N1	172.4(5)
O6—Mn1—O11	169.2(3)	O1—Co1—N1	93.0(4)
O3—Mn1—O2	92.8(3)	O5—Co1—O2	89.9(4)
O7—Mn1—O2	88.6(3)	N2—Co1—O2	91.7(4)
O6—Mn1—O2	79.0(3)	O1—Co1—O2	176.1(3)
O11—Mn1—O2	93.9(3)	N1—Co1—O2	83.3(4)
O3—Mn1—O18	88.6(3)	O5—Co1—O6	176.6(4)
O7—Mn1—O18	91.4(3)	N2—Co1—O6	83.8(4)
O6—Mn1—O18	88.8(3)	O1—Co1—O6	94.3(4)
O11—Mn1—O18	98.0(3)	N1—Co1—O6	90.1(4)
O2—Mn1—O18	167.8(3)	O2—Co1—O6	87.1(3)
O15—Mn2—O11	172.4(3)	O9—Co2—N4	92.6(3)
O15—Mn2—O10	94.9(3)	O9—Co2—O13	89.1(3)
O11—Mn2—O10	92.6(3)	N4—Co2—O13	95.2(3)
O15—Mn2—O7	97.6(3)	O9—Co2—O10	178.4(3)
O11—Mn2—O7	74.8(3)	N4—Co2—O10	88.2(3)
O10—Mn2—O7	167.3(3)	O13—Co2—O10	92.2(3)
O15—Mn2—O14	90.7(3)	O9—Co2—N3	93.8(3)
O11—Mn2—O14	91.3(3)	N4—Co2—N3	172.2(4)
O10—Mn2—O14	78.3(3)	O13—Co2—N3	89.4(3)
O7—Mn2—O14	99.8(3)	O10—Co2—N3	85.3(3)
O15—Mn2—O17	90.4(3)	O9—Co2—O14	92.1(3)
O11—Mn2—O17	88.7(3)	N4—Co2—O14	85.2(3)
O10—Mn2—O17	92.9(3)	O13—Co2—O14	178.7(3)
O7—Mn2—O17	88.8(3)	O10—Co2—O14	86.5(3)
O14—Mn2—O17	171.1(3)	N3—Co2—O14	90.1(3)

Основі довжини зв'язків (Å) та значення кутів (°) для **11**

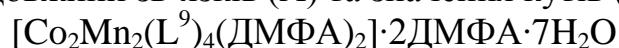


Mn1—O6	1.844(5)	Co1—O1	1.889(5)
Mn1—O3	1.957(5)	Co1—O4	1.895(5)
Mn1—O3 ⁱ	2.012(5)	Co1—N2	1.899(5)
Mn1—O2	2.023(5)	Co1—O5	1.900(4)
Mn1—O5	2.138(5)	Co1—N1	1.913(5)
Mn1—O7	2.197(6)	Co1—O2	1.914(5)
O6—Mn1—O3	173.5(2)	O1—Co1—O4	90.0(2)

O6—Mn1—O3 ⁱ	96.3(2)	O1—Co1—N2	88.0(2)
O3—Mn1—O3 ⁱ	77.3(2)	O4—Co1—N2	95.7(2)
O6—Mn1—O2	94.0(2)	O1—Co1—O5	91.5(2)
O3—Mn1—O2	92.48(19)	O4—Co1—O5	178.4(2)
O3 ⁱ —Mn1—O2	168.81(19)	N2—Co1—O5	84.9(2)
O6—Mn1—O5	93.6(2)	O1—Co1—N1	95.8(2)
O3—Mn1—O5	88.19(19)	O4—Co1—N1	88.8(2)
O3 ⁱ —Mn1—O5	97.02(19)	N2—Co1—N1	174.1(2)
O2—Mn1—O5	77.89(18)	O5—Co1—N1	90.5(2)
O6—Mn1—O7	85.7(3)	O1—Co1—O2	178.0(2)
O3—Mn1—O7	94.4(2)	O4—Co1—O2	91.9(2)
O3 ⁱ —Mn1—O7	100.5(2)	N2—Co1—O2	91.2(2)
O2—Mn1—O7	84.7(2)	O5—Co1—O2	86.6(2)
O5—Mn1—O7	162.5(2)	N1—Co1—O2	84.8(2)

Операції симетрії для еквівалентних атомів: ⁱ 2-x, 1-y, 2-z.

Основі довжини зв'язків (Å) та значення кутів (°) для **12**



Mn1—O9	1.843(4)	Co1—O5	1.878(4)
Mn1—O10	1.964(4)	Co1—O6	1.890(4)
Mn1—O7	1.964(4)	Co1—O8	1.890(4)
Mn1—O11	2.162(8)	Co1—N1	1.898(4)
Mn1—O8	2.155(4)	Co1—N2	1.899(4)
Mn1—O12	2.358(13)	Co1—O7	1.910(4)
O9—Mn1—O10 ⁱ	174.30(17)	O5—Co1—O6	90.26(18)
O9—Mn1—O10	96.39(17)	O5—Co1—O8	91.82(18)
O9—Mn1—O7	92.97(17)	O6—Co1—O8	177.34(18)
O10 ⁱ —Mn1—O7	92.70(16)	O5—Co1—N1	96.38(18)
O10—Mn1—O7	168.56(18)	O6—Co1—N1	87.59(18)
O9—Mn1—O11	93.5(3)	O8—Co1—N1	90.55(17)
O10 ⁱ —Mn1—O11	84.8(3)	O5—Co1—N2	86.85(17)
O10—Mn1—O11	84.4(3)	O6—Co1—N2	96.28(18)
O7—Mn1—O11	101.6(3)	O8—Co1—N2	85.48(17)
O9—Mn1—O8	95.41(17)	N1—Co1—N2	174.97(18)
O10 ⁱ —Mn1—O8	86.29(18)	O5—Co1—O7	178.00(15)
O10—Mn1—O8	93.89(19)	O6—Co1—O7	90.98(18)
O7—Mn1—O8	78.66(15)	O8—Co1—O7	86.97(17)
O11—Mn1—O8	171.1(2)	N1—Co1—O7	85.23(19)
O9—Mn1—O12	84.6(3)	N2—Co1—O7	91.46(18)
O10—Mn1—O12	106.7(3)		
O7—Mn1—O12	80.6(3)		
O8—Mn1—O12	159.2(3)		

Операції симетрії для еквівалентних атомів: ⁱ 1-x, 1-y, -z.

Основі довжини зв'язків (Å) та значення кутів (°) для **13**

$$[\text{Co}_2\text{Mn}_4(\text{L}^4)_4\text{Cl}_2(\mu_3\text{-OH})_2(\text{DMFA})_4] \cdot 2\text{DMFA}$$

O3—Mn1	1.9824(13)	Mn1—O7 ⁱ	1.8448(13)
O4—Mn1	1.9585(13)	O8—Mn 2	2.1513(16)
O5—Mn1	1.9121(13)	O9—Mn 2	2.1644(14)
O6—Mn1	1.9053(13)	Mn2—Cl1	2.4079(6)
O7—Mn1	1.8384(13)	N2—Co1	1.9462(16)
O7—Mn1 ⁱ	1.8448(13)	O1—Co1	1.8760(14)
O5—Mn2	2.1357(13)	O2—Co1	1.8855(14)
Mn 2—O6 ⁱ	2.1009(13)	O3—Co1	1.9384(13)
O6—Mn2 ⁱ	2.1009(13)	O4—Co1	1.9259(13)
O7—Mn1—O7 ⁱ	85.24(6)	O5—Mn2—O8	164.68(7)
O7—Mn1—O6	97.35(6)	O6 ⁱ —Mn2—O9	152.49(6)
O7 ⁱ —Mn1—O6	87.16(6)	O5—Mn2—O9	96.16(5)
O7—Mn1—O5	86.31(6)	O8—Mn2—O9	82.40(6)
O7 ⁱ —Mn1—O5	99.39(6)	O6 ⁱ —Mn2—Cl1	103.39(4)
O6—Mn1—O5	172.77(6)	O5—Mn2—Cl1	97.67(4)
O7—Mn1—O4	168.45(6)	O8—Mn2—Cl1	97.51(6)
O7 ⁱ —Mn1—O4	95.53(6)	O9—Mn2—Cl1	103.00(4)
O6—Mn1—O4	94.20(6)	O1—Co1—O2	93.81(7)
O5—Mn1—O4	82.20(5)	O1—Co1—O4	91.13(6)
O7—Mn1—O3	99.03(6)	O2—Co1—O4	169.55(6)
O7 ⁱ —Mn1—O3	168.20(6)	O1—Co1—O3	168.55(6)
O6—Mn1—O3	81.41(5)	O2—Co1—O3	92.26(6)
O5—Mn1—O3	91.88(5)	O4—Co1—O3	84.51(5)
O4—Mn1—O3	82.50(5)	O1—Co1—N1	94.24(7)
O7—Mn1—CO1	139.27(4)	O2—Co1—N1	87.30(6)
O7 ⁱ —Mn1—CO1	135.48(4)	O4—Co1—N1	83.15(6)
O6—Mn1—CO1	87.28(4)	O3—Co1—N1	95.74(6)
O5—Mn1—CO1	85.90(4)	O1—Co1—N2	86.42(6)
O4—Mn1—CO1	41.03(4)	O2—Co1—N2	93.73(6)
O3—Mn1—CO1	41.47(4)	O4—Co1—N2	95.77(6)
O6 ⁱ —Mn2—O5	87.92(5)	O3—Co1—N2	83.50(6)
O6 ⁱ —Mn2—O8	86.59(6)	N1—Co1—N2	178.74(7)

Операції симетрії для еквівалентних атомів: ⁱ 1-x, 1-y, 2-z.

Основі довжини зв'язків (Å) та значення кутів (°) для **14**

$$[\text{CuL}^{13}] \cdot 0,5\text{CH}_3\text{OH}$$

Cu1—O1	1.891(2)	Cu1—N1	1.956(2)
Cu1—O2	1.893(2)	Cu1—N2	1.941(2)
O1—Cu1—O2	87.73(9)	O1—Cu1—N1	94.14(10)
O1—Cu1—N2	177.88(9)	O2—Cu1—N1	177.62(10)
O2—Cu1—N2	94.05(10)	N2—Cu1—N1	84.11(10)

Основі довжини зв'язків (Å) та значення кутів (°) для **15**

[TBA] ₂ [{Cu(L ¹³) ₂] ₂ Ni] ₂ ·2CH ₂ Cl ₂			
Cu1—O1	1.875(4)	Ni1—S1	2.1422(15)
Cu1—N1	1.900(4)	Ni1—S2	2.1575(17)
Cu1—N2	1.920(4)	Ni1—S1A	2.1625(17)
Cu2—O2A	1.892(4)	Ni1—S2A	2.1664(16)
Cu2—O1A	1.898(4)		
Cu2—N2A	1.925(5)		
Cu2—N1A	1.928(4)		
O2—Cu1—O1	86.44(16)	O2A—Cu2—N1A	172.9(2)
O2—Cu1—N1	177.1(2)	O1A—Cu2—N1A	92.79(19)
O1—Cu1—N1	94.36(17)	N2A—Cu2—N1A	84.2(2)
O2—Cu1—N2	95.04(17)	S1—Ni1—S2	92.29(6)
O1—Cu1—N2	177.83(19)	S1—Ni1—S1A	85.81(6)
N1—Cu1—N2	84.23(18)	S2—Ni1—S1A	177.98(7)
O2A—Cu2—O1A	88.73(19)	S1—Ni1—S2A	177.13(8)
O2A—Cu2—N2A	94.2(2)	S2—Ni1—S2A	90.03(6)
O1A—Cu2—N2A	176.80(19)		

Основі довжини зв'язків (Å) та значення кутів (°) для **16**

[TBA] ₂ [{Ni(L ¹³) ₂] ₂ Ni]·6CH ₂ Cl ₂			
N1—Ni2	1.860(3)	Ni1—S2	2.1771(7)
N2—Ni2	1.869(3)	Ni1—S2 ⁱ	2.1772(8)
Ni1—S1 ⁱ	2.1571(7)	Ni2—O2	1.841(2)
Ni1—S1	2.1571(7)	Ni2—O1	1.853(2)
S1 ⁱ —Ni1—S1	180.000	O2—Ni2—O1	84.82(10)
S1 ⁱ —Ni1—S2	91.75(3)	O2—Ni2—N1	178.74(11)
S1—Ni1—S2	88.25(3)	O1—Ni2—N1	94.34(11)
S1 ⁱ —Ni1—S2 ⁱ	88.25(3)	O2—Ni2—N2	94.98(11)
S1—Ni1—S2 ⁱ	91.75(3)	O1—Ni2—N2	179.24(11)
S2—Ni1—S2 ⁱ	180.00(3)	N1—Ni2—N2	85.87(11)

Операції симетрії для еквівалентних атомів: ⁱ 1-x, 1-y, 1-z.

Основі довжини зв'язків (Å) та значення кутів (°) для **17**

[TBA] ₂ [{Cu(L ¹³) ₂] ₂ Cu] ₂ ·5CH ₂ Cl ₂			
Cu1—S1	2.2585(17)	Cu2—O2	1.899(5)
Cu1—S1 ⁱ	2.2585(17)	Cu2—O1	1.902(4)
Cu1—S2 ⁱ	2.2592(18)	Cu2—N1	1.958(5)
Cu1—S2	2.2592(18)	Cu2—N2	1.961(5)
S1—Cu1—S1 ⁱ	180.000	O2—Cu2—O1	88.44(19)
S1—Cu1—S2 ⁱ	90.01(6)	O2—Cu2—N1	173.0(3)
S1 ⁱ —Cu1—S2 ⁱ	89.99(6)	O1—Cu2—N1	93.8(2)
S1—Cu1—S2	89.99(6)	O2—Cu2—N2	93.1(2)
S1 ⁱ —Cu1—S2	90.01(6)	O1—Cu2—N2	178.0(2)

S2 ⁱ —Cu1—S2	180.000	N1—Cu2—N2	84.8(2)
-------------------------	---------	-----------	---------

Операції симетрії для еквівалентних атомів: ⁱ 1-x, 1-y, 1-z.

Основі довжини зв'язків (Å) та значення кутів (°) для **18**
 $[\text{PPh}_4][\{\text{Ni}(\text{L}^{13})_2\}_2\text{Ni}] \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Ni1—S1	2.1549(6)	Ni1—S2	2.1431(7)
Ni1—S1 ⁱ	2.1548(6)	Ni1—S2 ⁱ	2.1431(7)
N1—Ni2	1.878(3)	O1—Ni2	1.846(2)
N2—Ni2	1.873(2)	O2—Ni2	1.851(3)
O1—Ni2—O2	85.13(11)	S2—Ni1—S2 ⁱ	180.000
O1—Ni2—N2	179.79(13)	S2—Ni1—S1 ⁱ	92.38(3)
O2—Ni2—N2	94.65(11)	S2 ⁱ —Ni1—S1 ⁱ	87.62(3)
O1—Ni2—N1	94.63(11)	S2—Ni1—S1	87.62(3)
O2—Ni2—N1	178.20(12)	S2 ⁱ —Ni1—S1	92.38(3)
N2—Ni2—N1	85.58(10)	S1 ⁱ —Ni1—S1	180.000

Операції симетрії для еквівалентних атомів: ⁱ 1-x, 1-y, 1-z.

Основі довжини зв'язків (Å) та значення кутів (°) для **19**
 $[\text{PPh}_4][\{\text{Cu}(\text{L}^{13})_2\}_2\text{Cu}] \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Cu1—S2	2.1725(12)	Cu2—O1	1.894(3)
Cu1—S2 ⁱ	2.1726(12)	Cu2—O2	1.915(4)
Cu1—S1 ⁱ	2.1761(10)	Cu2—N2	1.945(4)
Cu1—S1	2.1762(10)	Cu2—N1	1.966(4)
S2—Cu1—S2 ⁱ	180.00(6)	O1—Cu2—O2	88.45(16)
S2—Cu1—S1 ⁱ	87.51(4)	O1—Cu2—N2	177.39(17)
S2 ⁱ —Cu1—S1 ⁱ	92.49(4)	O2—Cu2—N2	93.64(17)
S2—Cu1—S1	92.49(4)	O1—Cu2—N1	93.87(16)
S2 ⁱ —Cu1—S1	87.51(4)	O2—Cu2—N1	176.45(18)
S1 ⁱ —Cu1—S1	180.000	N2—Cu2—N1	83.97(16)

Операції симетрії для еквівалентних атомів: ⁱ -x, 1-y, 1-z.

Основі довжини зв'язків (Å) та значення кутів (°) для **20**
 $[\text{Cu}(\text{Hfac})_2(\text{HL}^{14})]$

O2—Cu1	2.2694(19)	Cu1—N1	1.9826(19)
O3—Cu1	1.9476(17)	Cu1—N2	2.5906(21)
O4—Cu1	1.9526(17)		
O1—Cu1—N1	90.76(7)	O4—Cu1—N1	91.51(7)
O3—Cu1—O4	91.16(7)	O3—Cu1—O2	88.10(7)
O3—Cu1—O1	86.44(7)	O4—Cu1—O2	93.21(7)
O3—Cu1—N1	170.67(8)	O1—Cu1—O2	87.32(7)
O4—Cu1—O1	177.53(7)	N1—Cu1—O2	100.67(8)

Основі довжини зв'язків (Å) та значення кутів (°) для **21**
 $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-Cl})(\text{L}^{14})_2]$

N1—Cu1	2.0614(18)	N12—Cu2	2.0139(18)
N2—Cu1	1.9329(17)	Cl3—Cu2	2.4575(6)
N6—Cu2	1.9404(17)	Cl3—Cu1	2.4853(6)
N7—Cu1	1.9618(17)	Cu1—Cu2	2.4313(4)
N11—Cu2	1.9163(17)		
N2—Cu1—N7	155.72(7)	N11—Cu2—N6	146.48(7)
N2—Cu1—N1	82.91(7)	N11—Cu2—N12	84.01(7)
N7—Cu1—N1	105.83(7)	N6—Cu2—N12	103.53(7)
N2—Cu1—Cu2	86.86(5)	N11—Cu2—Cu1	88.31(5)
N7—Cu1—Cu2	86.50(5)	N6—Cu2—Cu1	88.90(5)
N1—Cu1—Cu2	167.36(5)	N12—Cu2—Cu1	166.62(5)
N2—Cu1—Cl3	102.24(5)	N11—Cu2—Cl3	106.05(5)
N7—Cu1—Cl3	94.53(5)	N6—Cu2—Cl3	101.69(5)
N1—Cu1—Cl3	115.09(5)	N12—Cu2—Cl3	110.64(5)
Cu2—Cu1—Cl3	59.966(15)	Cu1—Cu2—Cl3	61.108(15)

Основі довжини зв'язків (Å) та значення кутів (°) для **22**
 $[\text{Cu}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{L}^{14})_2]$

Cu1—N2	1.892(4)	Cu2—N11	1.903(5)
Cu1—N7	1.930(5)	Cu2—N5	1.923(5)
Cu1—N1	2.028(4)	Cu2—N12	2.051(4)
Cu1—O1	2.372(4)	Cu2—O2	2.422(5)
Cu1—Cu2	2.5199(11)		
N2—Cu1—N7	161.1(2)	N11—Cu2—N5	162.0(2)
N2—Cu1—N1	83.19(18)	N11—Cu2—N12	83.04(18)
N7—Cu1—N1	105.22(18)	N5—Cu2—N12	105.3(2)
N2—Cu1—O1	108.31(19)	N11—Cu2—O2	94.0(2)
N7—Cu1—O1	88.44(19)	N5—Cu2—O2	102.5(2)
N1—Cu1—O1	93.10(17)	N12—Cu2—O2	85.31(18)
N2—Cu1—Cu2	86.96(13)	N11—Cu2—Cu1	86.39(14)
N7—Cu1—Cu2	85.96(13)	N5—Cu2—Cu1	86.18(15)
N1—Cu1—Cu2	168.49(13)	N12—Cu2—Cu1	168.44(13)
O1—Cu1—Cu2	84.33(11)	O2—Cu2—Cu1	90.79(12)

Основі довжини зв'язків (Å) та значення кутів (°) для **23**
 $[\text{CuCl}_2(\text{HL}^{14})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

N1—Cu1	1.998(2)	Cu1—N1 ⁱ	1.998(2)
Cl1—Cu1	2.3080(6)	Cu1—Cl1 ⁱ	2.3080(6)
N1—Cu1—N1 ⁱ	180.000	N1—Cu1—Cl1	89.44(6)
N1—Cu1—Cl1 ⁱ	90.56(6)	N1 ⁱ —Cu1—Cl1	90.56(6)
N1 ⁱ —Cu1—Cl1 ⁱ	89.44(6)	Cl1 ⁱ —Cu1—Cl1	180.000

Операції симетрії для еквівалентних атомів: ⁱ 1-x, 1-y, 1-z.

Основі довжини зв'язків (Å) та значення кутів (°) для **24**
 $[\text{Cu}(\text{Hfac})_2(\text{H}_2\text{L}^{15})]$

N7—Cu1	1.973(3)	O2—Cu1	2.040(4)
N6—Cu1	2.318(3)	O3—Cu1	1.940(2)
O1—Cu1	2.212(4)	O4—Cu1	2.088(2)
O3—Cu1—N7	174.55(13)	O2—Cu1—O1	87.74(11)
O3—Cu1—O2	88.05(12)	O4—Cu1—O1	85.64(10)
N7—Cu1—O2	90.83(13)	O3—Cu1—N6	95.63(12)
O3—Cu1—O4	90.60(9)	N7—Cu1—N6	79.11(13)
N7—Cu1—O4	91.11(12)	O2—Cu1—N6	93.47(12)
O2—Cu1—O4	173.26(10)	O4—Cu1—N6	93.24(11)
O3—Cu1—O1	89.54(11)	O1—Cu1—N6	174.72(12)
N7—Cu1—O1	95.74(12)		

Осно́ві довжини зв'язків (Å) та значення кутів (°) для **25**
[Ni(Hfac)₂(H₂L¹⁵)]

N6—Ni1	2.170(2)	O2—Ni1	2.043(2)
N7—Ni1	2.030(2)	O3—Ni1	2.016(2)
O1—Ni1	2.0368(19)	O4—Ni1	2.0428(19)
O3—Ni1—N7	175.10(9)	O1—Ni1—O4	174.78(8)
O3—Ni1—O1	86.48(8)	O2—Ni1—O4	85.53(8)
N7—Ni1—O1	91.90(9)	O3—Ni1—N6	95.00(9)
O3—Ni1—O2	89.28(8)	N7—Ni1—N6	80.38(9)
N7—Ni1—O2	95.38(9)	O1—Ni1—N6	90.38(8)
O1—Ni1—O2	91.04(8)	O2—Ni1—N6	175.57(9)
O3—Ni1—O4	89.54(8)	O4—Ni1—N6	93.33(8)
N7—Ni1—O4	92.33(9)		

Осно́ві довжини зв'язків (Å) та значення кутів (°) для **26**
[Co(Hfac)₂(H₂L¹⁵)]·CH₃CN

N6—Co1	2.255(4)	O2—Co1	2.061(4)
N7—Co1	2.083(4)	O3—Co1	2.061(4)
O1—Co1	2.061(4)	O4—Co1	2.043(4)
O4—Co1—O1	177.73(14)	O2—Co1—N7	175.70(16)
O4—Co1—O2	90.72(16)	O3—Co1—N7	94.36(17)
O1—Co1—O2	87.01(15)	O4—Co1—N6	86.39(15)
O4—Co1—O3	89.59(18)	O1—Co1—N6	94.01(16)
O1—Co1—O3	90.31(19)	O2—Co1—N6	97.80(16)
O2—Co1—O3	89.88(17)	O3—Co1—N6	171.37(15)
O4—Co1—N7	90.03(16)	N7—Co1—N6	78.02(15)
O1—Co1—N7	92.24(16)		

Осно́ві довжини зв'язків (Å) та значення кутів (°) для **27**
[Cu(Hfac)₂]₂(H₂L¹⁵)·2CH₃OH

N1—Cu1	1.995(4)	O2—Cu1	1.962(4)
--------	----------	--------	----------

N2—Cu1	2.489(5)	O3—Cu1	1.961(4)
O1—Cu1	2.270(4)	O4—Cu1	1.960(3)
O4—Cu1—O3	91.16(15)	O2—Cu1—N1	90.30(16)
O4—Cu1—O2	176.42(14)	O4—Cu1—O1	96.19(13)
O3—Cu1—O2	90.43(16)	O3—Cu1—O1	92.29(14)
O4—Cu1—N1	87.66(15)	O2—Cu1—O1	86.95(14)
O3—Cu1—N1	171.31(15)	N1—Cu1—O1	96.39(15)

Основі довжини зв'язків (Å) та значення кутів (°) для **28**
 $[\{\text{Ni}(\text{Hfac})_2\}_2(\text{H}_2\text{L}^{15})] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

N1—Ni1	2.0399(19)	O2—Ni1	2.0373(15)
N2—Ni1	2.1810(18)	O3—Ni1	2.0309(16)
O1—Ni1	2.0230(17)	O4—Ni1	2.0320(15)
O1—Ni1—O3	87.59(7)	O4—Ni1—N1	90.48(7)
O1—Ni1—O4	88.33(7)	O2—Ni1—N1	91.02(7)
O3—Ni1—O4	90.18(6)	O1—Ni1—N2	95.60(7)
O1—Ni1—O2	89.94(7)	O3—Ni1—N2	176.62(7)
O3—Ni1—O2	92.49(6)	O4—Ni1—N2	91.04(6)
O4—Ni1—O2	176.76(6)	O2—Ni1—N2	86.40(7)
O1—Ni1—N1	175.10(7)	N1—Ni1—N2	79.67(7)
O3—Ni1—N1	97.17(7)		

Основі довжини зв'язків (Å) та значення кутів (°) для **29**
 $\{\text{[Co}(\text{Hfac})_2(\text{H}_2\text{L}^{15})] \cdot \text{[Co}(\text{Hfac})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]\}_n$

Co1—O1 ⁱⁱ	2.0337(16)	Co2—O5 ⁱⁱⁱ	2.050(2)
Co1—O2 ⁱⁱ	2.0616(16)	Co2—O3 ⁱⁱⁱ	2.0551(17)
Co1—N4 ⁱⁱ	2.215(2)	Co2—O4 ⁱⁱⁱ	2.0573(17)
O1 ⁱⁱ —Co1—O1	180.000	O5 ⁱⁱⁱ —Co2—O5	180.000
O1 ⁱⁱ —Co1—O2	91.76(7)	O5 ⁱⁱⁱ —Co2—O3 ⁱⁱⁱ	86.18(8)
O1—Co1—O2	88.24(7)	O5—Co2—O3 ⁱⁱⁱ	93.82(8)
O1 ⁱⁱ —Co1—O2 ⁱⁱ	88.24(7)	O5 ⁱⁱⁱ —Co2—O3	93.82(8)
O1—Co1—O2 ⁱⁱ	91.76(7)	O5—Co2—O3	86.18(8)
O2—Co1—O2 ⁱⁱ	180.000	O3 ⁱⁱⁱ —Co2—O3	180.000
O1 ⁱⁱ —Co1—N4 ⁱⁱ	92.16(7)	O5 ⁱⁱⁱ —Co2—O4	89.93(8)
O1—Co1—N4 ⁱⁱ	87.84(7)	O5—Co2—O4	90.07(8)
O2—Co1—N4 ⁱⁱ	94.17(7)	O3 ⁱⁱⁱ —Co2—O4	88.82(7)
O2 ⁱⁱ —Co1—N4 ⁱⁱ	85.83(7)	O3—Co2—O4	91.18(7)
O1 ⁱⁱ —Co1—N4	87.84(7)	O5 ⁱⁱⁱ —Co2—O4 ⁱⁱⁱ	90.07(8)
O1—Co1—N4	92.16(7)	O5—Co2—O4 ⁱⁱⁱ	89.93(8)
O2—Co1—N4	85.83(7)	O3 ⁱⁱⁱ —Co2—O4 ⁱⁱⁱ	91.18(7)
O2 ⁱⁱ —Co1—N4	94.17(7)	O3—Co2—O4 ⁱⁱⁱ	88.82(7)
N4 ⁱⁱ —Co1—N4	180.000	O4—Co2—O4 ⁱⁱⁱ	180.0(1)

Операції симетрії для еквівалентних атомів: ⁱⁱ 1-x, 1-y, 1-z; ⁱⁱⁱ 1-x, -y, 2-z.

Основі довжини зв'язків (Å) та значення кутів (°) для **30**

[Cu(HL ¹²) ₂] _n			
O1—Cu1	1.9414(14)	Cu1—N1 ⁱ	1.9962(15)
N1—Cu1	1.9962(15)	O2—Cu1 ⁱⁱ	2.4747(15)
Cu1—O1 ⁱ	1.9414(14)	O2—Cu1 ⁱⁱⁱ	2.4747(15)
O1—Cu1—O1 ⁱ	180.000	O1—Cu1—N1	90.03(6)
O1—Cu1—N1 ⁱ	89.97(6)	O1 ⁱ —Cu1—N1	89.97(6)
O1 ⁱ —Cu1—N1 ⁱ	90.03(6)	N1 ⁱ —Cu1—N1	180.000

Операції симетрії для еквівалентних атомів: ⁱ $-x, 1-y, -z$;
ⁱⁱ $-1-x, 1-y, -z$;
ⁱⁱⁱ $-1+x, y, z$.

Основі довжини зв'язків (Å) для **31**
 (ТТФ-СА)₂PF₆

C1A—C2A	1.335(10)	C1—S4	1.728(7)
C1A—S4A	1.726(7)	C2—C1	1.331(10)
C2A—S3A	1.723(8)	C2—S3	1.722(8)
C3A—S3A	1.727(6)	C3—S3	1.740(6)
C3A—S4A	1.746(7)	C3—S4	1.744(7)
C4A—C3A	1.363(10)	C4—C3	1.361(10)
C4A—S2A	1.741(6)	C4—S2	1.737(6)
C4A—S1A	1.742(7)	C4—S1	1.737(7)
C5A—C6A	1.356(9)	C5—C6	1.334(9)
C5A—C7A	1.472(9)	C5—S1	1.726(7)
C5A—S2A	1.747(7)	C6—C7	1.473(9)
C6A—S1A	1.730(7)	C6—S2	1.757(7)
C7A—C8A	1.382(10)	C7—C12	1.386(9)
C7A—C12A	1.395(9)	C7—C8	1.401(9)
C8A—C9A	1.402(10)	C8—C9	1.37(1)
C9A—C10A	1.362(10)	C9—C10	1.388(10)
C10A—C11A	1.407(10)	C11—C10	1.403(10)
C12A—C11A	1.396(9)	C12—C11	1.405(10)
C13A—O2A	1.240(9)	C13—O2	1.226(9)
C13A—C11A	1.435(10)	C13—C11	1.463(10)
O1A—C10A	1.368(8)	O1—C10	1.342(9)

Основі довжини зв'язків (Å) для **32**
 (ТТФ-СА)₂AsF₆

C1A—C2A	1.314(8)	C1—C2	1.326(8)
C1A—S4A	1.718(6)	C1—S4	1.718(6)
C2A—S3A	1.722(6)	C2—S3	1.736(6)
C3A—C4A	1.366(7)	C3—C4	1.352(7)
C3A—S4A	1.734(5)	C3—S3	1.737(4)
C3A—S3A	1.737(5)	C3—S4	1.739(5)
C4A—S2A	1.733(5)	C4—S1	1.738(4)
C4A—S1A	1.736(5)	C4—S2	1.739(5)
C5A—S1A	1.720(6)	C6—C5	1.343(7)

C6A—C5A	1.350(7)	C6—C7	1.473(7)
C6A—C7A	1.475(7)	C6—S2	1.744(5)
C6A—S2A	1.745(5)	C5—S1	1.724(5)
C7A—C12A	1.372(7)	C7—C12	1.388(6)
C7A—C8A	1.408(7)	C7—C8	1.398(7)
C9A—C8A	1.364(9)	C8—C9	1.361(8)
C10A—O1A	1.342(7)	C9—C10	1.385(8)
C10A—C9A	1.378(8)	C10—O1	1.351(7)
C11A—C10A	1.411(7)	C10—C11	1.401(7)
C11A—C13A	1.458(8)	C11—C12	1.385(7)
C12A—C11A	1.387(7)	C11—C13	1.460(7)
C13A—O2A	1.209(7)	C13—O2	1.212(7)

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 структур, написання статті).
5. **Stetsiuk O.**; El-Ghayoury A.; Kokozay V. N.; Avarvari N. and Petrusenko S. R. Heterometallic mixed-valence complex with a {Co^{II}Co^{III}Cu₂O₄} 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 H_2L – 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 H_2L – 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).

АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **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 (очна форма участі).
2. **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 (очна форма участі).
 3. **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 (очна форма участі).
 4. 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 (очна форма участі).
 5. 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 (очна форма участі).
 6. **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 (очна форма участі).
 7. **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 (очна форма участі).
8. **Stetsiuk, O.**; El-Ghayoury, A.; Avarvari, N. “Tetrazine Picolyamine Based Ligands and Complexes: Crystal Structure and Physical Properties”, Congress SCF18, Montpellier, France, July 2-4, 2018; p 178 (очна форма участі).
 9. **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 (заочна форма участі).