

На правах рукописи



ПАНКОВ ИЛЬЯ ВЛАДИМИРОВИЧ

**СИНТЕЗ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НОВЫХ
МАГНИТОАКТИВНЫХ МОНО И ПОЛИЯДЕРНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ С АЗОМЕТИНАМИ И ГИДРАЗОНАМИ**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Ростов-на-Дону – 2018

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Южный Федеральный Университет» Министерства образования и науки Российской Федерации.

Научный руководитель:	доктор химических наук, профессор Луков Владимир Викторович
Официальные оппоненты:	Сергиенко Владимир Семёнович , доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, главный научный сотрудник Буков Николай Николаевич , доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет», заведующий кафедрой общей неорганической химии и информационно-вычислительных технологий в химии
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Защита диссертации состоится «20» декабря 2018 г. в 15 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 212.208.14 на базе ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» (344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, д. 194/2, актовый зал НИИ ФОХ).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» и на сайте <https://hub.sfedu.ru/diss/announcement/7d581391-a25f-4b66-a080-5546b59b2970/>

Автореферат разослан « » октября 2018 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 212.208.14,
доктор химических наук

Анатолий Савельевич Морковник

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

В настоящее время изучение электронного строения и свойств полиядерных комплексов, в которых два или более парамагнитных центров связаны магнитным обменным взаимодействием, остается одной из главных задач координационной химии. При этом выявление взаимосвязи параметров обменного взаимодействия с особенностями строения полиядерных комплексов играет важную роль для понимания магнитных свойств таких систем и составляет теоретическую основу для синтеза обменно-связанных соединений с прогнозируемыми магнитными характеристиками и, в итоге, для направленного получения магнитоактивных материалов. Для описания даже самых простых представителей обменно-связанных систем – полиядерных комплексов – необходимо одновременно учитывать широкое многообразие факторов геометрического и электронного характера, влияющих на силу обменных эффектов между парамагнитными центрами, что теоретически возможно при изучении физико-химических свойств систематических рядов близких по строению и составу полиядерных комплексов, в которых осуществляется изменение нескольких отдельных факторов при условии относительной неизменности остальных. Подходящим для этой задачи классом координационных соединений являются комплексы переходных металлов с органическими лигандами – азометинами и гидразонами. Потенциальные магнетоструктурные корреляции, получаемые для данных классов соединений, могут быть весьма полезными для развития общей теории магнитных обменных взаимодействий, что в настоящее время является весьма актуальным в плане направленного дизайна нового класса магнитоактивных материалов, так называемых молекулярных магнетиков. Необходимо также отметить, что молекулярные магнетики и многоядерные координационные соединения, проявляющие эффект спин-кроссовера, могут рассматриваться как весьма удобные системы, моделирующие уникальные магнитные свойства, характерные для обычных неорганических магнитных материалов (металлические сплавы и их оксиды), и дополняющие их технологически значимыми оптическим, электронными, хемосенсорными и адсорбционными свойствами. Не вызывает сомнений то обстоятельство, что детальный экспериментально-теоретический анализ подобных систем и явлений приведет исследователей магнитных обменных взаимодействий к выделению принципиально новых классов управляемых извне многофункциональных молекулярных магнитных материалов. Все сказанное выше обуславливает актуальность и значимость настоящей работы, посвященной синтезу и квантово-химическому моделированию новых обменно-

связанных полиядерных координационных соединений с азометиновыми и гидразоновыми лигандами.

Цель настоящей работы заключалась в направленном синтезе новых типов и систематических рядов обменно-связанных комплексов переходных металлов с предсказуемыми магнитными свойствами, а также в разработке и практическом применении новых квантово-химических подходов к прогнозированию и интерпретации магнитных свойств в системах с ограниченным числом активных центров на основе квантово-химического расчета параметров магнитного обмена методом DFT в приближении «нарушенной симметрии» и сопоставлении результатов расчётов с данными магнетохимических и рентгеноструктурных исследований.

Научная новизна представленной работы заключается, в первую очередь, в плодотворном сочетании результатов исследования впервые синтезированных полиядерных комплексов с помощью современных физико-химических методов, главным образом, магнетохимического метода и квантово-химического моделирования магнитных свойств, что позволило теоретически предсказать и доказать дополнительную димеризацию биядерного комплекса, интерпретировать неординарный характер магнитных свойств биядерного металлхелата с «компарментальным» лигандом и определить наиболее вероятное строение биядерных металлхелатов с бисгидразонами 2-(тозиламино)бензальдегида.

Новизна исследования заключается также в широком привлечении новых расчетных схем и теоретических подходов к интерпретации магнитного обменного взаимодействия и их апробации применительно к препаративно полученным обменно-связанным комплексам.

Теоретическая и практическая значимость работы. В диссертационной работе предложен и апробирован на широком круге препаративно выделенных обменно-связанных координационных соединений новый, экспериментально-теоретический подход, сочетающий магнетохимический эксперимент и его трактовку в рамках феноменологической теории обменных взаимодействий с прямыми квантово-химическими расчетами теоретических значений параметров обменного взаимодействия в оптимизированных структурах обменно-связанных металлхелатов. Такой подход позволяет не только адекватно интерпретировать экспериментально получаемые значения параметров обмена и влияние электронной и геометрической природы атомов как ближайшего окружения парамагнитных центров, так и периферийных атомов лигандов на обменные параметры, но и обладает прогностическим характером, позволяющим с достаточно высокой степенью надежности предсказывать знак и абсолютные значения параметров обмена для

наиболее вероятных с точки зрения энергетической стабильности препаративно выделяемых обменно-связанных комплексов. Данное обстоятельство представляет несомненную значимость для направленного дизайна и практического получения новых магнитоактивных материалов с ценными технологическими свойствами, что имеет особую актуальность в плане работ по созданию новых молекулярных магнетиков с повышенной температурой блокировки. Методологическая значимость работы отражается также в установленном экспериментально факте возможности использования численных значений обменных параметров для идентификации наиболее вероятной структуры биядерных комплексов на основе азометиновых и гидразоновых лигандов.

Методология и методы исследования. Предложенные в диссертационной работе методы включают получение би- и тетраядерных комплексных соединений с различными лигандными системами на основе азометинов и гидразонов. Состав, строение и свойства синтезированных лигандов и комплексов установлены на основании результатов исследований с помощью физико-химических методов, таких как ИК, ЯМР ^1H , электронная спектроскопия, магнетохимия, рентгено-структурный анализ, а также с применением высокоуровневых квантово-химических расчетов. Проведены квантово-химические расчёты в рамках теории функционала плотности (DFT) для сравнения с экспериментальными данными.

Выносимые на защиту положения.

1. Адекватное применение комплекса современных физических методов исследования и высокоуровневых квантово-химических расчетов к интерпретации строения и физико-химических, в первую очередь магнитных, свойств впервые синтезированных обменно-связанных комплексов.

2. Определение наиболее вероятного строения биядерных металлхелатов меди(II) с лигандными системами – гидразонами 2-(тозиламино)бензальдегида, как следствие особенностей их магнетохимических характеристик по отношению к известным ранее аналогам.

3. Теоретическое объяснение «аномального» магнетохимического поведения биядерного металлхелата меди(II) с бисгетарилгидразоном 2,6-диформил-4-метилфенола и доказательство значимости полученных результатов при выявлении магнетоструктурных корреляций для биядерных комплексов с компартментальными лигандами.

4. Квантово-химический анализ параметров обменного взаимодействия в полиядерных комплексах меди(II) с бис-азометином – продуктом конденсации 4-гидрокси-3-формилкумарина и 1,3-диаминопропанола-2 как методологическая основа

для идентификации состава и строения впервые синтезируемых обменно-связанных металлхелатов.

Степень достоверности результатов обеспечена воспроизводимостью результатов экспериментов, проанализированных с применением ряда физических, физико-химических и расчётных методов, а также согласованностью с литературными данными.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 119 страницах машинописного текста, включающего 27 таблиц, 6 схем, 38 иллюстраций, и состоит из введения, 3 глав, выводов, списка условных сокращений и списка литературы из 228 наименований.

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии им. проф. В.А. Когана Химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный Федеральный Университет» Министерства образования и науки Российской Федерации.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались на трех конференциях: XII Международная конференция Спектроскопия Координационных Соединений (Туапсе, 2015 г.) XIII Международная конференция Спектроскопия Координационных Соединений (Туапсе, 2016 г.), XIV Международная конференция Спектроскопия Координационных Соединений (Туапсе, 2017 г.).

Личный вклад автора. Автором было выполнено 90% экспериментальной работы по диссертации. Доля участия автора при написании статей – 70% от объема публикаций, при написании тезисов докладов – 90%.

Публикации. Основные результаты диссертации изложены в 4 статьях, опубликованных в российских и международных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, а также в 5-ти тезисах докладов 3-ех конференций международного уровня.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Комплексы на основе продуктов конденсации 2-(тозиламино)бензальдегида и карбо(тиокарбо)гидразина

Несмотря на то, что продукты конденсации карбонильных соединений с органическими производными гидразина представляют собой весьма интересные системы как в лигандном отношении, так и в отношении ярко выраженной биологической активности, изучение координирующей способности гидразонов и бисгидразонов 2-(тозиламино)бензальдегида носит достаточно фрагментарный характер.

В этой связи были синтезированы новые лигандные системы – бисгидразоны типа **1** и **2**, представляющие собой продукты конденсации 2-(тозиламино)бензальдегида и карбо(тиокарбо)гидразина, а также комплексы переходных металлов на их основе.

Подвижные протоны в NH группах бисгидразонов **1** и **2** обуславливают возможность реализации таутомерного равновесия между (оксо(тиоксо) и енол(ентиол)) формами бисгидразонов. Таутомеры могут существовать либо в цис-, либо в транс состоянии. Наиболее вероятные структуры таутомеров и геометрических изомеров соединений **1** и **2** представлены на схеме 1.

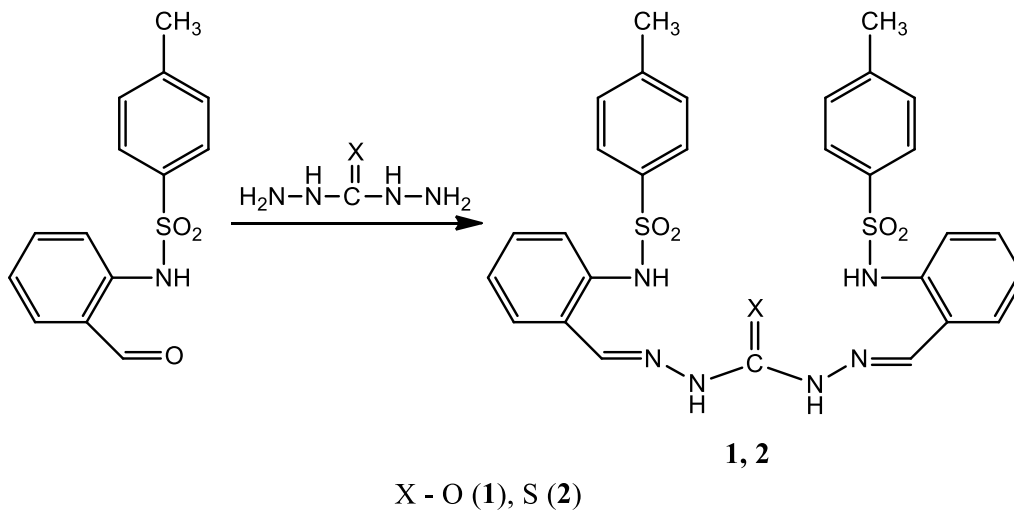
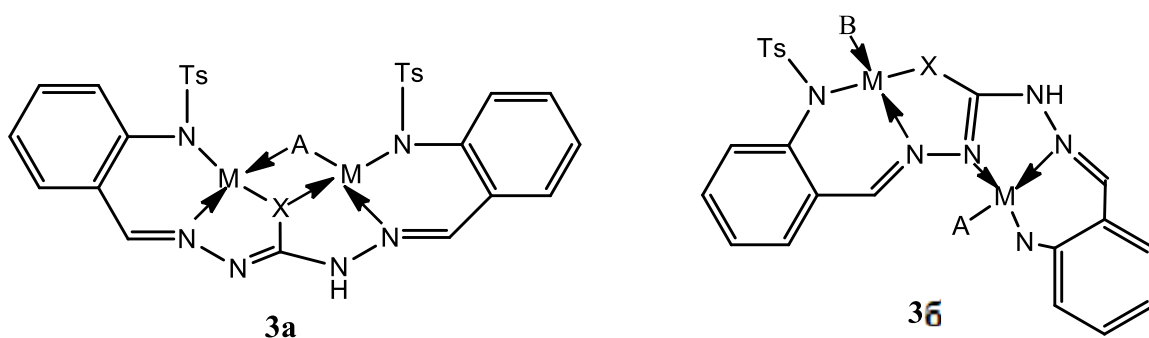


Схема 1

Оксо (тиоксо) форма оказалась наиболее устойчивой в случае соединений **1** и **2** в газовой фазе и в метанольном растворе. Достаточно выраженная водородная связь между атомом X и одним из атомов водорода аминогруппы обуславливает стабилизацию указанной формы. Плоская конфигурация молекулы гидразона структурно искажена вследствие присутствия SO₂ группы. Отмечено также, что соединение **1** в газовой фазе имеет наиболее стабильную конфигурацию в виде цис-

изомера гидразонного фрагмента по отношению к связи C=N-N. Транс-конфигурация дестабилизирована на 1.64, 1.16 и 2.03 ккал/моль (для R 4-CH₃C₆H₄, 4-NO₂C₆H₄ и CH₃ соответственно). Присутствие растворителя стабилизировало транс-конфигурацию гидразонного фрагмента вследствие сольватации; цис-конфигурация была дестабилизирована на 3,56 ккал/моль.

Реакцией лигандов **1** и **2** с ацетатами меди(II) и цинка(II) были получены биядерные комплексы с соотношением металл:лиганд 2:1. Такое соотношение было возможно для двух биядерных структур типа **3а** и **3б**, аналогично ситуации с комплексами на основе бискарбо(тиокарбо)гидразоновых производных салицилового альдегида.



3а, X = O, M = Cu(II), A = CH₃COO⁻;

3б, X = S, M = Cu(II), Zn(II), A = CH₃COO⁻, пиразол B = OCH₃, ДМФА

Окончательное решение вопроса относительно реализации наиболее вероятной структуры выделенных металл-хелатов было получено в рамках магнетохимического исследования. Исследование показало, что для металл-хелатов меди(II) (**3**) в температурном интервале 77,4-293 К характерно обменное взаимодействие антиферромагнитного типа.

Параметр обменного взаимодействия $2J$ варьируется от -222 до -279 см⁻¹ и не зависит от природы экзогенной группы мостика A, при этом установлено, что природа заместителей X практически не влияет на параметр обменного взаимодействия $2J$.

Таким образом, проведенное физико-химическое исследование показало, что наибольшей относительной стабильностью обладает таутомерная форма типа **3б** оксо (тиоксо) бисгидразона, причем при комплексообразовании реализуется транс-конфигурация биядерного координационного соединения, в которой обменное взаимодействие между ионами меди реализуется через атомы азота гидразинного фрагмента, а не через мостик, включающий атомы X.

Строение и магнитные свойства биядерного металл-хелата меди(II) с бис-гетарилгидразоновым лигандом: эффект неожиданной координации атомов хлора

Известно, что характер и сила обменного взаимодействия в биядерных металлхелатах меди(II) с бинуклеирующими лигандами определяются не только электронно-геометрическими особенностями строения обменных фрагментов, но и потенциальной дополнительной координацией атомов или молекул непосредственно к атомам меди. Для оценки такого влияния был выбран впервые синтезированный бисгетарилгидразон – продукт конденсации 2,6-диформил-4-метилфенола с 2-гидразино-4,6-диметилпиримидином, представляющим собой, как это следует из структуры типа **4**, бинуклеирующую лигандную систему, а также биядерный металлхелат, полученный взаимодействием данного лиганда с CuCl_2 .

Наличие прототропной таутомерии (схема 2), характерной для гетарилгидразонов, обуславливает возможность существования двух таутомерных форм – гидразонной (**4a**) и азинной (**4б**).

В целях более детальной оценки устойчивости таутомерных форм был проведен квантово-химический расчет полной энергии, пространственного и электронного строения таутомерных форм бисгидразона **4**. Относительные энергии таутомерных форм **4a** и **4б** в газовой среде, а также в среде растворителя приведены в таблице 1.

Таутомеры **4a** и **4б** стабилизированы внутримолекулярной водородной связью. Из таблицы 1 видно, что наиболее предпочтительной формой соединения **4** является гидразонный таутомер **4a**. Его энергия стабилизации относительно азинной формы составляет 16.63 и 25.18 ккал/моль для изолированной молекулы и в этанольной среде.

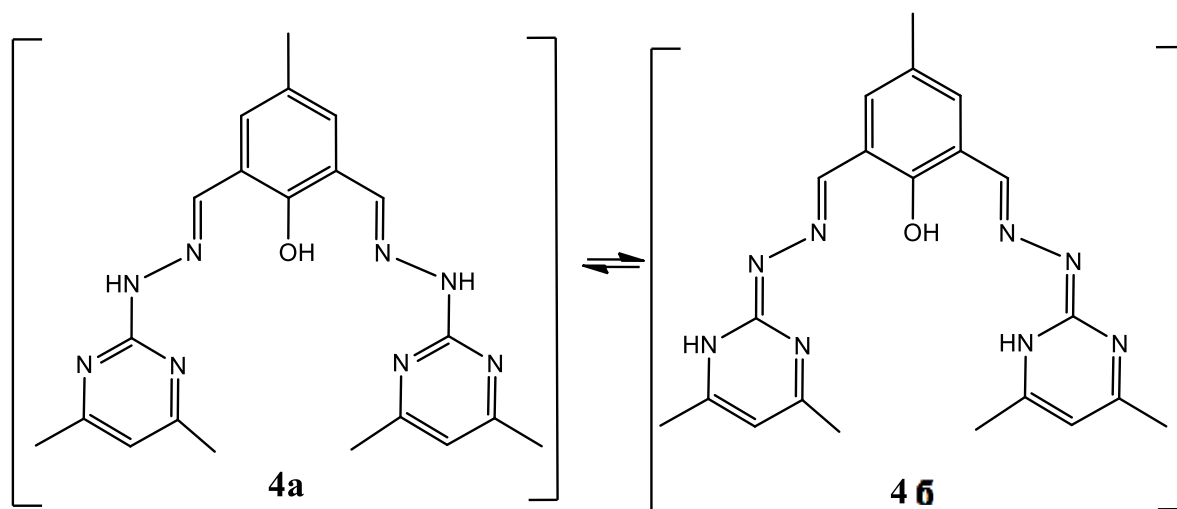


Схема 2

Таблица 1 – Относительная энергия ΔE , ккал/моль таутомерных форм соединения **4** в газовой среде и в этанольной среде

газ	ΔE , ккал/моль	этанол	ΔE , ккал/моль
4a	0	4a	0
4б	16.63	4б	25.18

С этими результатами хорошо согласуются данные ИК спектроскопии бисгидразона. Для интерпретации ИК-спектра соединения **4** был проведен расчет валентных колебаний молекул таутомеров **4a** и **4б**. Строение бисгидразона **4** в кристаллическом состоянии было установлено методом РСА.

Из полученных результатов следует, что практически все длины связей и валентные углы для оптимизированной структуры соединения **4** близки с геометрическими параметрами в кристаллической фазе. Совокупность экспериментальных данных и квантово-химического моделирования позволяют сделать вывод о реализации гидразонной формы **4a** как в кристаллическом состоянии, так и в растворе.

Важным фактором, определяющим комплексообразующую способность лиганда, являются его протолитические свойства. Для определения кислотно-основных свойств бисгидразона **4** были зарегистрированы электронные спектры поглощения в водно-этанольных растворах в кислой, нейтральной и щелочной средах. Наличие значительного отрицательного эффективного заряда на атомах азота гетероциклических фрагментов (N1, N8 – -0.572 , N2, N7 – -0.537), атомах азота азометиновых групп (N4 – -0.252 , N5 – -0.318 , N3 – -0.523 , N6 – -0.531) вместе со значительной электронной плотностью на этих атомах позволяет предположить протонирование атомов азота в кислой среде. Процесс ионизации бисгидразона в щелочных средах возможен с отщеплением протонов от атомов азота NH- групп и атома кислорода OH-группы фенольного фрагмента, подвижность которых подтверждается результатами ЯМР ^1H спектроскопии. Эффективный положительный заряд на протонах азометиновых групп составляет N2 – 0.381 , N3 – 0.392 , на протоне гидроксильной группе (H1) – 0.456 .

При взаимодействии бисгидразона **4** с хлоридом Cu(II) был получен биядерный комплекс типа **5** (Рис. 1). Согласно данным РСА, бис-гидразон координируется в монодепротонированной гидразоновой таутомерной форме. Изучение магнитных свойств комплекса меди(II) **5** в температурном интервале $10.2 - 295$ К показало, что

он характеризуется обменным взаимодействием антиферромагнитного типа. Параметры обменного взаимодействия представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Магнитные свойства комплекса **5**

T , К	$\mu_{\text{эфф}}$, МБ ^a	$-2J$, см ⁻¹	g
295	1.59	193	2.14
10.2	0.18		

^a – Эффективные магнитные моменты рассчитаны на один ион металла

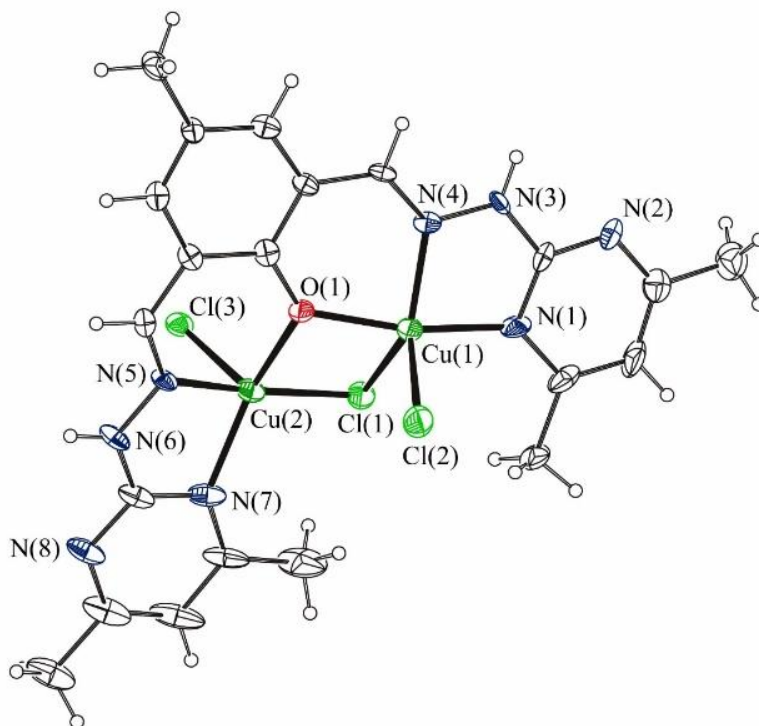


Рис. 1 – структура комплекса **5**, в представлении атомов эллипсоидами тепловых смещений с 30%-ной вероятностью

Значение $2J$ комплекса **5** является довольно необычным для комплексов подобного типа. Сравнение значений $2J$ для комплекса **5** с аналогичными металл-хелатами меди(II) показало, что самое близкое значение $2J$ имеет комплекс $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})\text{Cl}]\cdot 2\text{Cl}$ на основе бис-(8-хинолилгидразона) с внешнесферной координацией атомов хлора.

Чтобы понять влияние координации атомов галогена на значения $2J$, были выполнены расчеты DFT-BS для двух типов структур комплекса **5**. Хотя рентгеноструктурные данные для комплекса **5** (рисунок 2) выявили тетрагонально-пирамидальное окружение ионов меди (структура **5b**), было принято решение рассмотреть плоскочватратную структуру координационного полиэдра (структура **5a**).

Результаты расчетов показали, что обменный фрагмент может быть аппроксимирован как четырехугольник или ромб. Геометрические параметры, полученные из DFT расчета для комплекса **5б**, согласуются с данными РСА. Максимальное отклонение длин связей не превышает 5%, а для валентных углов, оказывающих важное влияние на обменное взаимодействие, точность составляет около 90%. Для комплексов **5а** и **5б** низшим по энергии является состояние нарушенной симметрии (BS). Триpletное состояние T_1 имеет большую энергию, что соответствует обменному взаимодействию антиферромагнитного типа. Отклонения обменного фрагмента от плоскости не происходит в обоих типах структур **5а** и **5б** ($0,08^\circ$, $0,433^\circ$ соответственно). Значения углов Cu(1)-O(1)-Cu(2) и Cu(1)-X(1)-Cu(2), наиболее важные для распространения обменного взаимодействия между ионами меди, составляют $106,58^\circ$ и $88,842^\circ$ (**5а**), $113,32^\circ$ и $83,11^\circ$ (**5б**) соответственно.

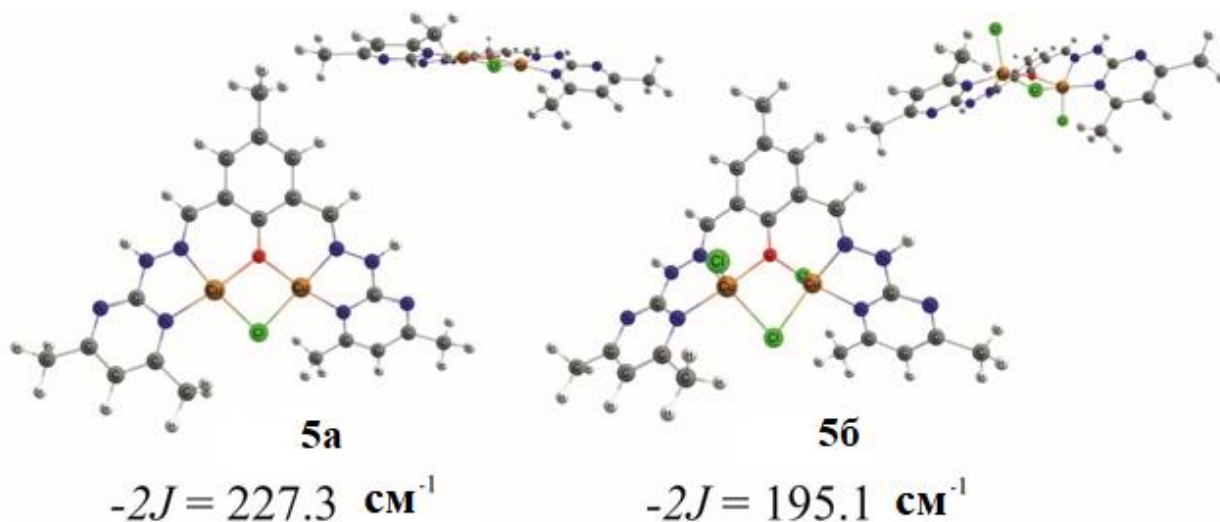
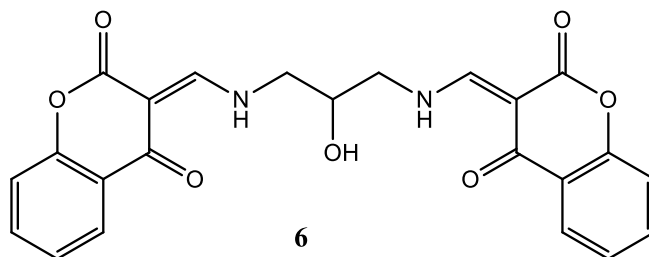


Рис. 2 – оптимизированная структура комплекса **5** (**а** – внешнесферные атомы хлора, **б** – аксиально координированные атомы хлора)

Отличное согласие между рассчитанными и экспериментальными значениями $2J$ для комплекса **5** примечательно, так как представляет собой практически первый пример достаточно сильного антиферромагнитного обменного взаимодействия для аналогичных систем с тремя координированными атомами галогена. Целесообразность примененного квантово-химического подхода к интерпретации магнитных свойств такой обменной системы подтверждается превосходным согласием между теоретическими ($-195,1 \text{ cm}^{-1}$) и экспериментальными (-193 cm^{-1}) значениями $2J$.

Магнитный обмен в би- и тетраядерных комплексах меди (II) с бис-азометиновым лигандом на основе 3-формил кумарина и азидным мостиком

Адекватность предлагаемого нами сочетания квантово-химического моделирования параметров обменного взаимодействия с экспериментальным изучением магнитных свойств обменно-связанных комплексов далее была доказана применительно к впервые синтезированным би- и тетраядерным металлхелатам меди(II) с основанием Шиффа – бис-азометином 1,3-диаминопропанола-2 и 4-гидрокси-3-формилкумарина (**6**) и азидным анионным экзогенным мостиком.



Реакция **6** с перхлоратом меди(II) и азидом натрия приводит к образованию комплекса типа **7**, элементный состав которого отвечает общей формуле $[Cu_2L(N_3)]$. Кристаллизация комплекса **7** из пиридина дает биядерный пиридиновый аддукт **8** с составом $[Cu_2L(\mu_2-N_3)(py)_2]$ (py = пиридин). Кристаллические образцы, подходящие для РСА исследования, были получены только для пиридинового аддукта **8** (Рис. 3).

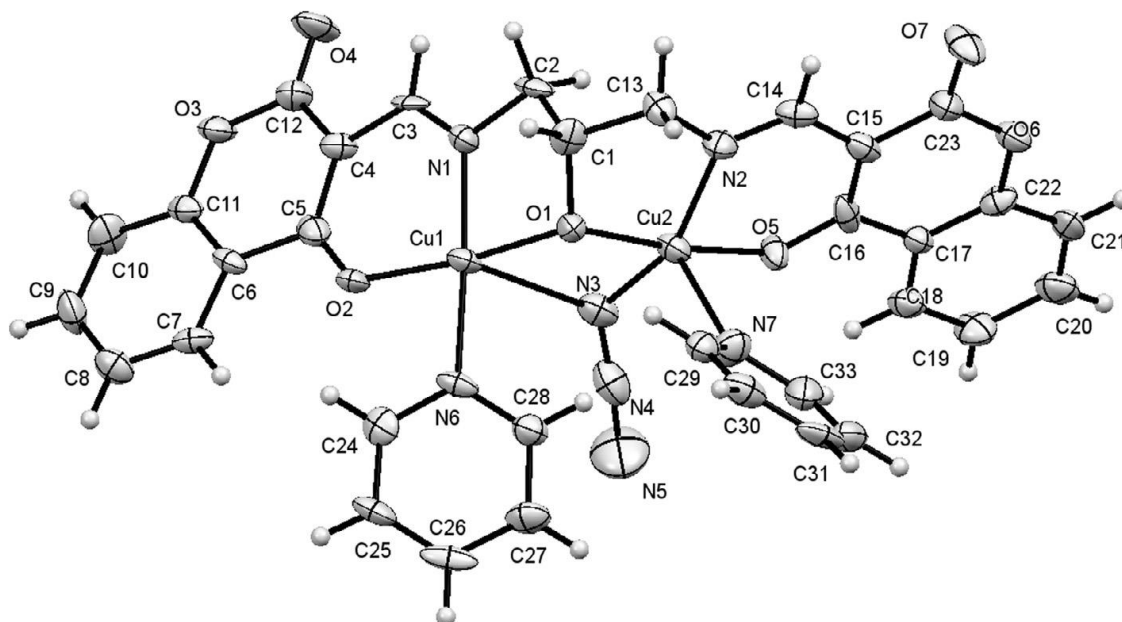


Рис. 3 – Структура соединения **8** в представлении атомов эллипсоидами тепловых смещений с 50%-ной вероятностью

Исследования магнитных свойств комплекса **7** в температурном интервале 300–4 К показали, что при комнатной температуре значение эффективного магнитного момента в расчете на один ион меди(II) составляет 1.35 М.Б., что существенно ниже

чисто спиновой величины, причем значение $\mu_{\text{эфф}}$ продолжает уменьшаться при понижении температуры. Такое поведение характерно для многоядерных комплексов меди(II) с общим антиферромагнитным обменным взаимодействием между парамагнитными центрами.

Магнитные свойства пиридинового аддукта **8** существенно отличаются от таковых для соединения **7**. Магнитная восприимчивость образца **8** монотонно возрастает при охлаждении до 2К, что свидетельствует о слабом ферромагнитном обмене между атомами меди. Наилучшее приближение для комплекса **8** составляет: $2J = + 5 \text{ см}^{-1}$, $g = 2,20$, $f = 0,005$ (молярная доля парамагнитной примеси с $S = 1/2$), $R = 7,44 \times 10^{-3}$.

Хорошо известно, что для мостиковой функции азид-иона типа $\mu_{2-1,1}$ ферромагнитное обменное взаимодействие регистрируется практически всегда, антиферромагнитное взаимодействие при аналогичном способе координации в соединении **7** представлялось несколько необычным и дальнейшее выявление природы такого характера взаимодействия было осуществлено с помощью квантово-химического моделирования.

Был выполнен расчет обменного взаимодействия в рамках подхода «нарушенной симметрии» для неоптимизированного и предварительно оптимизированного пиридинового аддукта **8**, а также для нескольких возможных изомерных форм биядерного комплекса **7**, отличающихся конформацией органического лиганда и координационной формой азид-аниона $2-1,3-\text{N}_3$ (ЕЕ таутомер) и $\mu_{2-1,1}-\text{N}_3$ (ЕО таутомер).

В случае комплекса **8** теоретические расчеты предсказывают относительно слабый ферромагнитный характер обмена при использовании как рентгеноструктурных, так и DFT-оптимизированных координат ядер, при этом величина $2J$, рассчитанная с учетом оптимизированной геометрии комплекса, оказалась несколько выше, нежели значение, полученное с использованием РСА данных, что обусловлено меньшим значением оптимизированного угла Cu-Oalk-Cu ($102,9^\circ$) по сравнению с рентгеноструктурными данными ($110,3^\circ$). Как хорошо известно, величина данного угла представляет собой один из основных факторов, определяющих интеграл перекрывания магнитных молекулярных орбиталей (SOMOs) металлоцентров, что, в свою очередь, определяет антиферромагнитный вклад в результирующее обменное взаимодействие. Практическая ортогональность хелатных узлов с участием атомов меди обуславливает относительно небольшое перекрывание магнитных молекулярных орбиталей (SOMO) парамагнитных центров, что приводит к ферромагнитному характеру обмена.

Вместе с тем оказалось очевидным, что полученная экспериментальная температурная зависимость магнитной восприимчивости комплекса **7** не отвечает в

точности ни одной из предполагаемых изомерных биядерных форм. Для изомера со способом координации $\mu_{2-1,3-N_3}$ теоретически реализуется очень сильное антиферромагнитное взаимодействие, которое должно приводить к диамагнетизму комплекса даже при комнатной температуре.

Стерическая деформация в биядерных комплексах с мостиковым азидным анионом в ЕО-конфигурации оказалась довольно высокой, и, следовательно, можно было ожидать образование дополнительных взаимодействий между биядерными единицами с образованием тетраядерного комплекса меди(II). Для проверки этого предложения был проведен поиск в Кембриджской базе структурных данных для комплексов меди(II) на основе 1,3-диаминопропанол-2-бис-азометиновых производных и азидных мостиков. Не было найдено ни одной биядерной и только три подходящие тетраядерные структуры, которые можно было разделить на два разных типа димеризации (рисунок 4).

Чтобы сделать выбор между возможными типами димеризации, были оптимизированы структуры двух возможных изомерных тетраядерных комплексов: **7-рс** с псевдокубановой структурой (рисунок 4, слева) и **7-ht** "голова-к-хвосту" азидомостиковый димер (рисунок 4, справа), их обменные параметры рассчитывались с помощью метода нарушенной симметрии.

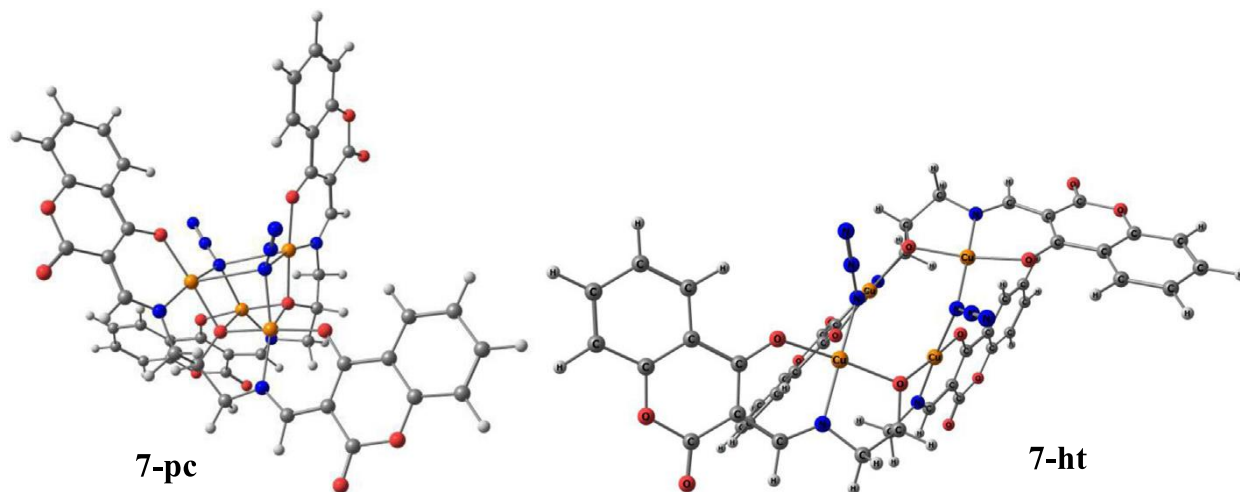


Рис. 4 – Оптимизированные структуры изомеров тетраядерного комплекса меди, полученные димеризацией формульных единиц **7** с 4+2 псевдокубаном (**7-рс**) и «голова-к-хвосту» (**7-ht**)

Согласно результатам квантово-химического моделирования, в случае псевдокубановой структуры оба канала обмена – через алкоксидный атом кислорода и атом азота азид-аниона – соответствуют ферромагнетизму, но в случае **7-ht** обменное внутримономерное взаимодействие через алкоксидный атом кислорода

представляется умеренно антиферромагнитным, что легко объясняется разницей в значениях угла Cu-O-Cu ($102,4^\circ$ по отношению к $121,7^\circ$ в **7-pc** и **7-ht** соответственно). Сила обменного взаимодействия по каналу обмена с участием азид-аниона практически одинакова в обоих комплексах, несмотря на определенную вариацию угла Cu-N-Cu – $104,0^\circ$ и $117,6^\circ$ в **7-pc** и **7-ht**, соответственно.

Итак, исходя из предложенной структуры комплекса **7** была осуществлена переоценка экспериментальных данных. Параметры наилучшего приближения оказалась равными: $2J_O = -328 \text{ см}^{-1}$, $2J_N = +132 \text{ см}^{-1}$, $2J_{d1} = -8,8 \text{ см}^{-1}$, $2J_{d2} = +3,2 \text{ см}^{-1}$, $g = 2.12$, $R = 6,50 \times 10^{-3}$.

Таблица 3 – Рассчитанные параметры спинового связывания $2J$, см^{-1} для изомеров тетраядерных комплексов.

Изомер	$2J_O, \text{см}^{-1}$	$2J_N, \text{см}^{-1}$	$2J_{d1}, \text{см}^{-1}$	$2J_{d2}, \text{см}^{-1}$
7-pc	+36	+116	-5.6	+7.0
7-ht	-212	+106	-4	-4

Сравнение экспериментальных данных с результатами теоретического моделирования (таблица 3), по-видимому, свидетельствует в пользу предложенной структуры **7-ht** для комплекса **7**, поскольку только этот изомер обладает антиферромагнитным обменным взаимодействием средней силы с рациональным соотношением экспериментальных и рассчитанных значений параметра обмена. Хотя рассчитанные полные энергии показывают, что **7-pc** является более стабильной на 6 ккал/моль конформацией по сравнению с **7-ht**, стабилизация изомера **7-ht** в твердом состоянии может быть обусловлена эффектами кристаллической упаковки.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы новые систематические серии лигандных систем - азометины и гидразоны карбонильных соединений, а также моно-, би- и тетраядерные комплексы переходных металлов на их основе. Состав, строение и свойства синтезированных лигандов и комплексов установлены на основании результатов исследований с помощью таких современных физических методов, как ИК, ЯМР- N^1 , электронная спектроскопия, магнетохимия, рентгеноструктурный анализ, а также с применением высокоуровневых квантово-химических расчетов.

2. Экспериментально-теоретический анализ магнетохимического поведения обменно-связанных металл-хелатов меди(II) с бис-гидразонами 2-(тозиламино)бензальдегида позволил определить наиболее вероятное строение биядерных комплексов, объясняющее практическое отсутствие влияния как электронной природы атомов ближайшего окружения хелатных циклов, так и влияния

заместителей в 2-(тозиламино)бензальдегидном фрагменте на характер и силу магнитного обменного взаимодействия между парамагнитными центрами.

3. На основе впервые синтезированного бинуклеирующего лиганда – продукта конденсации 2,6-диформил-4-метилфенола с 2-гидразино-4,6-диметилпиримидином был препаративно выделен биядерный комплекс меди(II) с теоретически непредсказуемой, исходя из магнетохимических характеристик, координацией атомов хлора. Теоретический анализ магнетохимического поведения данного комплекса с помощью квантово-химических DFT-расчетов позволил не только интерпретировать отмеченную «аномалию», но и доказал адекватность предложенного подхода к трактовке особенностей магнитного обмена в биядерных комплексах с бис-гетарилгидразоновыми лигандами.

4. Впервые выделенный компартментальный лиганд –бис-азометин на основе 4-гидрокси-3-формилкумарина и 1,3-диаминопропанола-2 позволил синтезировать биядерный комплекс меди(II) и его пиридиновый сольват, содержащие азид-анион в качестве мостикового фрагмента, магнитные свойства которых оказались радикально различными. Квантово-химическое моделирование магнитных свойств полученных комплексов позволило теоретически предсказать и доказать в рамках метода «нарушенной симметрии» дополнительную димеризацию биядерного комплекса, не содержащего молекулы пиридина, что обуславливается ненасыщенным характером атома азота азидного фрагмента и, как следствие, образованием достаточно прочных междимерных связей «атом меди-азид-анион».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1. Попов, Л.Д. Физико-химическое исследование комплексообразования бисгидразонов 2-(тозиламино)бензальдегида с ионами переходных металлов / Л.Д. Попов, Ю.П. Туполова, С.И. Левченков, А.А. Цатурян, В.В. Луков, С.А. Бородкин, И.Н. Щербаков, А.С. Бурлов, А.А. Зубенко, И.В. Панков // Журнал общей химии. – 2015. – Т. 85. – С. 1347.

2. Луков, В.В. Особенности магнитного обмена в би- и тетраядерных комплексах меди(II) с органическими лигандами на основе 1,3-диаминопропанола-2 / В.В. Луков, И.Н. Щербаков, С.И. Левченков, Л.Д. Попов, И.В. Панков // Координационная химия. – 2017. – Т. 43. – С. 3.

3. Власенко, В.Г. Локальное атомное строение моно- и биядерных металлокомплексов на основе бис-азометинов 3-формилпирона и 3-формилкумарина / В.Г. Власенко, Л.Д.

Попов, И.Н. Щербаков, В.В. Луков, С.И. Левченков, И.В. Панков, Я.В. Зубавичус, А.Л. Тригуб // Журнал структурной химии. – 2017. – Т. 58. – С. 1274.

4. Pankov, I.V. The magnetic exchange interaction in bi- and tetranuclear copper(II) complexes with the bis-azomethine of 1,3-diaminopropanol-2 and 4-hydroxy-3-formylcoumarin with an azide exogenous bridge / I.V. Pankov, I.N. Shcherbakov, V.V. Tkachev, S.I. Levchenkov, L.D. Popov, V.V. Lukov, S.M. Aldoshin, V.A. Kogan // Polyhedron. – 2017. – Т. 135. – Р. 237.

5. Луков, В.В. Особенности магнитного обмена в би- и тетраядерных комплексах меди(II) с органическими лигандами на основе 1,3-диаминопропанола-2 / В.В. Луков, И.Н. Щербаков, С.И. Левченков, Л.Д. Попов, И.В. Панков // XII Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений», Сентябрь 13-19, 2015, Туапсе, Россия, с. 62.

6. Панков, И.В. ЯМР спектры и магнитные свойства новых моно- и биядерных комплексов Zn(II), Cd(II) и Cu(II) с основанием Шиффа, содержащим кумариновый фрагмент / И.В. Панков, В.В. Луков, Л.Д. Попов, С.И. Левченков, И.Н. Щербаков // XII Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений», Сентябрь 13-19, 2015, Туапсе, Россия, с. 189.

7. Луков, В.В. Экспериментально-теоретическое исследование магнитного обмена в биядерных комплексах меди(II) с органическими лигандами на основе 1,3-диаминопропанола-2 и 2,6-диформил-4-R-фенолов / В.В. Луков, И.Н. Щербаков, С.И. Левченков, Л.Д. Попов, Ю.П. Туполова, И.В. Панков // XIII Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений», Сентябрь 11-17, 2016, Туапсе, Россия, с. 40.

8. Туполова, Ю.П. Физико-химическое исследование строения и свойств комплексов Cu(II), Ni(II) на основе нового бис-гидразона 2,6-диформил-4-метилфенола / Ю.П. Туполова, Л.Д. Попов, А.А. Цатурян, С.А. Бородкин, С.И. Левченков, И.Н. Щербаков, В.В. Луков, И.В. Панков // XIII Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений», Сентябрь 11-17, 2016, Туапсе, Россия, с. 243.

9. Панков, И.В. Экспериментально-теоретический анализ особенностей магнитного обмена в биядерных комплексах меди(II) с лигандными системами на основе азометинов и гидразонов / И.В. Панков, В.В. Луков, И.Н. Щербаков, С.И. Левченков, Л.Д. Попов, Ю.П. Туполова, А.А. Цатурян // XIV Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений», Сентябрь 24-30, 2017, Туапсе, Россия, с. 232.