

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

**Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Южный федеральный университет»**

**Химический факультет
Кафедра химии**

Мазепина Татьяна Александровна

**ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ПРОЕКТ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ
И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С
2-(N-ТОЗИЛАМИНО)БЕНЗАЛЬ-2'-
(ГИДРОКСИМЕТИЛ)АНИЛИНОМ**

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ
РАБОТА БАКАЛАВРА
по направлению 04.03.05 – Биология и Химия**

**Научный руководитель –
доцент к.х.н. Лифинцева Татьяна Владимировна**

Ростов-на-Дону – 2017

РЕФЕРАТ

Работа посвящена синтезу и изучению строения и свойств металлохелатов тридентатного азометина- 2-(N-тозиламино)бензаль-2'(гидроксиметил)анилина. Актуальность исследований в этой области обусловлена тем, что металлохелаты азометинов играют достаточно важную роль в развитии современной магнетохимии, так как являются перспективными материалами для создания молекулярных магнетиков.

Для установления строения лиганда и внутрикомплексных соединений, полученных на его основе, были использованы методы физико-химического исследования: ИК-, ЯМР- спектроскопии, EXAFS-, XANES –спектроскопии, магнетохимии, рентгеноструктурного анализа. В результате проведенного исследования установлен состав, строение, свойства полученных металлохелатов меди (II), кобальта (II), палладия (II).

Работа изложена на 53 страницах, включает 2 таблицы, 12 рисунков, 31 библиографический источник.

Ключевые слова: азометин, внутрикомплексные соединения, дентатность, EXAFS-спектроскопия, ИК-спектроскопия, комплексообразователь, лигандная система, магнетохимия, магнитная восприимчивость, магнитный момент, металлохелаты, молекулярные магнетики, обменное взаимодействие, XANES –спектроскопия, ЯМР-спектроскопия.

СОДЕРЖАНИЕ

	Введение.....	4
1	Обзор литературы.....	6
.		
	1.1. Молекулярные магнетики.....	7
	1.2. Металлокомплексы азометинов и их магнитные свойства.....	12
2	Экспериментальная часть.....	17
.		
	2.1. Синтез лиганда.....	17
	2.2. Синтез металлохелатов.....	18
	2.3. Методы физико-химического исследования.....	20
	2.3.1. Метод ИК-спектроскопии.....	20
	2.3.2. Метод ЯМР-спектроскопии.....	24
	2.3.3. Метод магнитных моментов.....	25
	2.3.4. Метод EXAFS и XANES спектроскопии.....	29
3	Обсуждение результатов.....	36
.		
	Выводы.....	45
	Список использованных источников.....	46

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время комплексные соединения на основе тридентатных азометинов рассматриваются как потенциальные магнитоактивные материалы [1-5]. Особый интерес вызывают металлохелаты тридентатных и полидентатных азометиновых лигандов производных 2-гидрокси-, 2-тозиламинобензальдегидов и их замещенных [6-8].

Актуальность исследований в этой области обусловлена тем, что металлохелаты азометинов играют огромную роль в развитии современной магнетохимии, так как являются перспективными материалами для создания молекулярных магнетиков [9]. Молекулярные магнетики представляют особый интерес не только для фундаментальной науки, но и для современного материаловедения [4, 5]. Эти соединения могут найти применение в различных областях техники: магнитная защита от низкочастотных полей, трансформаторы и генераторы, имеющие малый вес, научное приборостроение, криогенная техника, информационные технологии, медицина, энергетика. Синтез и исследование молекулярных магнетиков представляет большой интерес и для фундаментальной науки. На протяжении длительного времени одной из главных проблем магнетохимии является построение теории механизмов обменных взаимодействий, которые позволяют выявить, исследовать и объяснить причины магнитного упорядочивания в кристаллах [10]. Проведение экспериментальных работ создает научную базу для таких исследований. Использование синтетических подходов позволяет создавать конкретные объекты для исследования. Особое место занимают би- и полиядерные координационные соединения азометинов с переходными металлами [11]. В этих металлокомплексах в зависимости от природы лиганда могут реализоваться би- и полиядерные структуры с антиферромагнитным или ферромагнитным обменным взаимодействиями между атомами металлов.

Целью данной работы является синтез, исследование строения и магнитных свойств биядерных комплексов Cu(II), Co(II) и Pd(II) с тридентатным азометиновым лигандом 2-(N-тозиламино)бензаль-2'-(гидроксиметил)анилином.

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Магнитные свойства веществ и материалов привлекают интерес исследователей уже не одно десятилетие. Все вещества по своим магнитным свойствам делятся на диамагнитные, парамагнитные и ферромагнитные [12].

Диамагнетики — вещества, которые не имеют магнитного момента в отсутствие внешнего магнитного поля и намагничивающиеся против направления его действия. Парамагнетики — вещества, атомы которых обладают собственными магнитными моментами, но в отсутствие внешнего магнитного поля эти моменты ориентированы хаотично и намагниченность вещества в целом не наблюдается, в присутствии внешнего поля намагничивание происходит в его направлении. Ферромагнетики способны обладать намагниченностью в отсутствие внешнего магнитного поля [12 - 14]. Способность веществ намагничиваться в магнитном поле определяется величиной магнитной восприимчивости χ (табл. 1).

Таблица 1 Характеристики молярной магнитной восприимчивости веществ

Тип вещества	χ , см ³ /моль	Изменение с ростом температуры	Зависимость от напряженности и магнитного поля
Диамагнетик	$-10^{-6} - (-10^{-4})$	нет	нет
Парамагнетик	$10^{-2} - 0$	уменьшение	нет
Ферромагнетик	$10^{-6} - 10^{-2}$	уменьшение	зависит
Антиферромагнетик	$10^{-2} - 0$	уменьшение	зависит

Очевидно, что макроскопические магнитные свойства исследуемого объекта обусловлены кристаллохимическими особенностями тонкого строения ближайшего окружения атомов, содержащих неспаренные электроны. В этой связи изучение магнитных свойств объектов стало мощным средством получения

информации о структуре неорганических, в первую очередь координационных соединений [12 - 14].

1.1 Молекулярные магнетики

В настоящее время исследования в области молекулярных ферромагнетиков преимущественно связаны с синтезом координационных соединений [15]. Координационные соединения относятся к новому третьему типу магнитных материалов. Называются они молекулярные магнетики. В отличие от первых двух типов, молекулярные магнетики построены из высокоспиновых блоков, представленных ансамблем парамагнитных ионов с органическими молекулами [2, 3]. Получены полиядерные комплексные соединения, содержащие высокоспиновые атомы переходных металлов и обладающие уникальными магнитными и электрофизическими свойствами [1, 4, 5, 12]. Они имеют металлоцентр с открытыми электронными оболочками и проявляют, благодаря этому, высокую активность по отношению к донорным органическим и неорганическим лигандам, инициируя необычные превращения в координационной сфере металлоцентра. Предполагается, что подобные соединения могут использоваться в качестве блоков для создания электронных молекулярных устройств. Примером молекулярного магнетика может служить, например, кластер состава $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16} \cdot (\text{H}_2\text{O})_4]$, который можно обозначить MnOAc . Эта система представляет собой полиоксометаллическое ядро, содержащее 12 атомов марганца, окруженных шестнадцатью ацетатными группами (рис. 1) [5]. Основное спиновое состояние кластера, соответствующее суммарному спину $S = 10$, возникает вследствие ферромагнитного обменного взаимодействия между восемью ионами Mn^{3+} и четырьмя ионами Mn^{4+} , причем подрешетки взаимодействуют антиферромагнитно. Магнитная анизотропия основного состояния кластера возникает вследствие анизотропии восьми ионов

Mn^{3+} . Координационная сфера вокруг каждого из этих ионов представляет искаженный октаэдр.

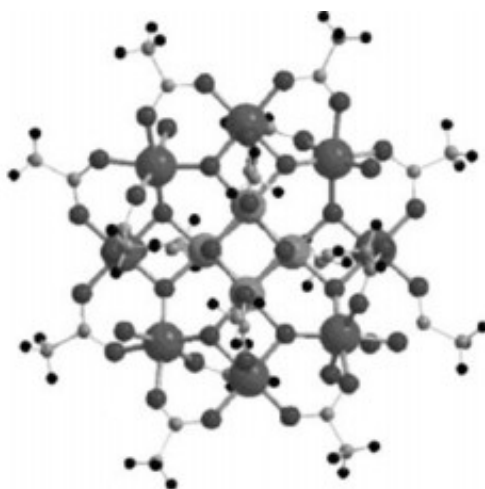


Рисунок 1 - Молекулярная структура $MnOAc$

Ферромагнетики широко используются в самых различных областях деятельности человека, причем круг их применения довольно широк. Например, они могут использоваться для записи, хранения и воспроизведения информации в магнитных лентах, жестких дисках, дискетах и т.п. [5, 9]. Практическое применение магнитных материалов ставит задачу уменьшения размера магнитных элементов памяти путем использования все меньших и меньших частиц. Однако существует нижний предел подобной дискретизации, обусловленный явлением суперпарамагнетизма [12], за которым становится уже невозможным сколько-нибудь длительное хранение информации вследствие утраты способности к реализации остаточной намагниченности. Для классических магнитных материалов это явление наступает при уменьшении размера частиц до 100–10 нм в зависимости от конкретной химической природы материала. Однако оказалось, что существуют магнитоактивные частицы меньшего размера, которые в принципе могут быть использованы в качестве, например, важнейших компонентов т.н. квантовых компьютеров [2, 5, 12]. Примером таких частиц могут служить наномангниты (рис. 2). Это частицы

размером порядка сотен нанометров. Они синтезируются классическими методами химии. Как правило, данные молекулы являются высокоспиновыми.

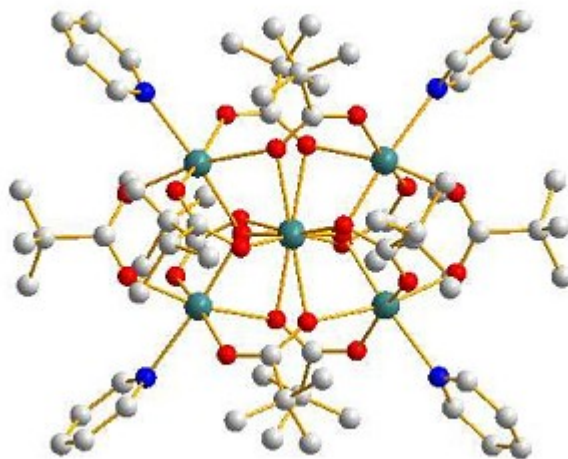


Рис. 2 - Молекула наномagnита

Каждая такая молекула обнаруживает все свойства настоящего магнита: спонтанную намагниченность, анизотропию и гистерезис намагниченности, внутреннюю нанодоменную организацию, динамический гистерезис. В настоящее время уже синтезированы несколько десятков молекул-магнитов [12].

Относительно недавно установлено [2, 4], что молекулы некоторых координационных соединений, содержащие несколько ионов переходных металлов с достаточно большим числом неспаренных электронов, при очень низких температурах обладают способностью к сохранению в течение определенного времени остаточной намагниченности, т.е. обладают так называемой магнитной памятью.

Для получения молекулярных магнетиков могут быть использованы разнообразные современные приемы и методы как координационной, так и органической химии [12, 15]. Данный подход ведет к созданию объектов с контролируемыми характеристиками, а потенциальный набор органических лигандов, входящих в состав молекулярных магнетиков, практически

безграничен. При этом появляется возможность управлять не только молекулярным, но и кристаллическим строением веществ за счет организации супрамолекулярных архитектур [12].

Дизайн молекулярных магнетиков - одно из новых научных направлений современной химии, связанное с синтезом систем высокой размерности [3]. В настоящее время можно заранее спланировать синтез соединений с желаемой структурой твердой фазы, образующейся из молекулярных предшественников в растворе. При кристаллизации из этого раствора молекулы должны образовывать слоистые или каркасные полимеры. Формирование подобных структур в твердой фазе молекулярных ферромагнетиков является необходимым условием для реализации магнитного фазового перехода в ферромагнитное состояние. Для реализации этого перехода парамагнитные центры в полимерах должны быть связаны такой цепочкой атомов, выступающих в роли обменного канала, позволяющей полимеру намагничиваться в магнитном поле. При этом, чем выше эффективность обменных каналов в реализации обменных взаимодействий между неспаренными электронами парамагнитных центров, тем более высокую критическую температуру можно получить [12]. Изучается влияние структуры исходных молекул, условий синтеза и кристаллизации на магнитные свойства образующихся твердых фаз. На основе экспериментальных наблюдений, а также теоретических исследований было установлено, что сила обменного взаимодействия уменьшается с числом промежуточных связанных атомов между носителями спинового момента [9].

В дизайне эффективных молекулярных магнетиков на основе координационных полимеров, содержащих многоспиновые центры в узлах кристаллической решетки (парамагнитные ионы металлов), наиболее перспективными системами считаются такие системы, которые содержат различные парамагнитные ионы. Природа обменного взаимодействия в

органических лигандах по сути своей антиферромагнитна, а значит мостиковые лиганды в координационных полимерах неизбежно будут выстраивать парамагнитные центры по антиферромагнитному упорядочиванию [12]. Решение этой непростой задачи удалось получить за счет использования в координационных полимерах различных ионов металлов, содержащих в себе неравные значения суммарного спина [5].

Например, смешанный биметаллический дитиооксалатный поликомплекс марганца и меди. Чередующиеся атомы меди и марганца соединены органическими лигандами так, что каждый атом меди находится в центре плоского квадрата из четырех атомов серы, а атом марганца – в центре плоскости из пяти атомов кислорода (рис.3). Координационный полимер представляет собой плоский зигзаг, в котором обменное взаимодействие металлоионов через органический лиганд отрицательно, и выстраивает спины ионов антиферромагнитно [5].

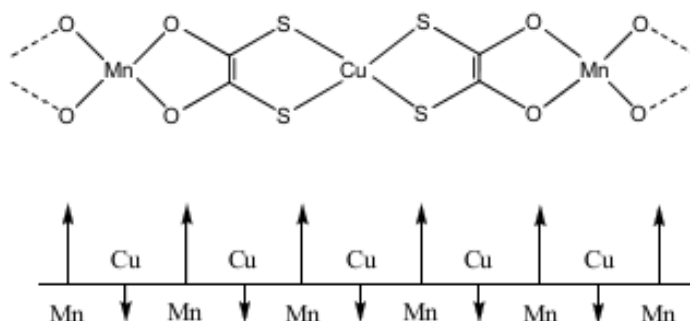


Рисунок 3 - Смешанный биметаллический дитиооксалатный поликомплекс марганца и меди

Это объясняет, почему в дизайне молекулярных магнетиков на базе координационных соединений металлов основной упор приходится на подбор органических лигандов, стереохимия и электронные эффекты которых играют основную решающую роль в магнитном упорядочивании парамагнитных ионов, а также эффективности электронного обмена.

Для систематического анализа полученных молекулярных магнетиков основным критерием является минимальное количество атомов в молекуле, связывающих парамагнитные ионы металлов [12]. Так как количество атомов в мостиковом фрагменте является основным критерием эффективности обменного взаимодействия, наряду с природой мостиковой группы. Экспериментально установлено, что сила обменного взаимодействия уменьшается с числом промежуточных связанных атомов между носителями спинового момента.

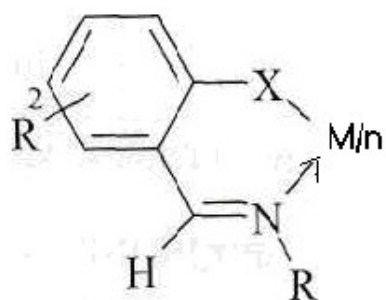
Сегодня уже синтезируют кристаллы молекулярных магнетиков, которые по сравнению с классическими магнитными материалами необычайно легкие, поскольку их плотность в 5-7 раз меньше. При этом, они могут быть оптически прозрачными в видимой и инфракрасной областях спектра. И еще одна из особенностей - они, как правило, диэлектрики, т.е. не требуют каких-то специальных изоляционных покрытий при контакте с электропроводящими устройствами, совершенно нетоксичны и устойчивы к коррозии [2, 4,12]. Молекулярные магнетики могут найти приложения в следующих областях: магнитная защита от низкочастотных полей, трансформаторы и генераторы, имеющие малый вес, научное приборостроение, криогенная техника, информационные технологии, медицина, энергетика [5].

Исходя из вышеизложенного, очевидно, что геометрия обменных фрагментов занимает важное место среди факторов, определяющих характеристики магнитного обмена в биядерных комплексах переходных металлов. Рассмотрим типы металлокомплексов, строение и возможность практического применения их магнитных свойств.

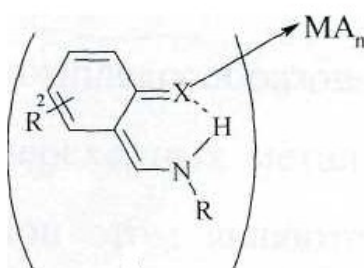
1.2 Металлокомплексы азометинов и их магнитные свойства

В основе классификации координационных соединений по составу и строению координационной сферы лежит природа центрального атома и лиганда, характер связи между ними [16].

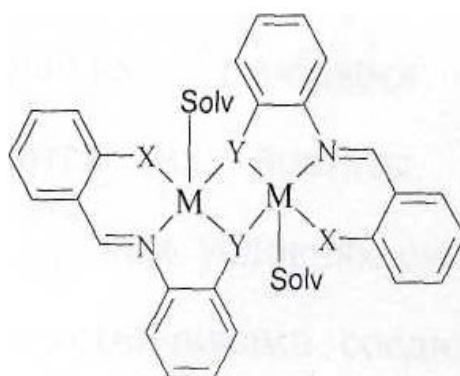
Комплексные соединения азометинов и их структурных аналогов могут быть разделены на мооядерные (1), молекулярные (2), биядерные (3) и полиядерные (4) комплексы:



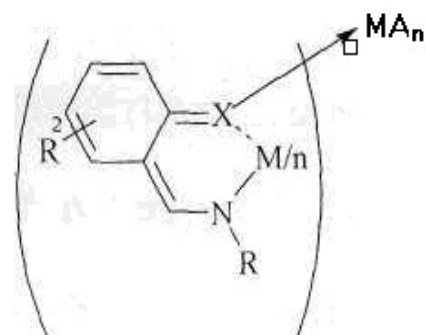
1



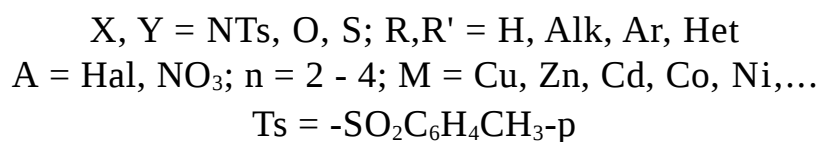
2



3

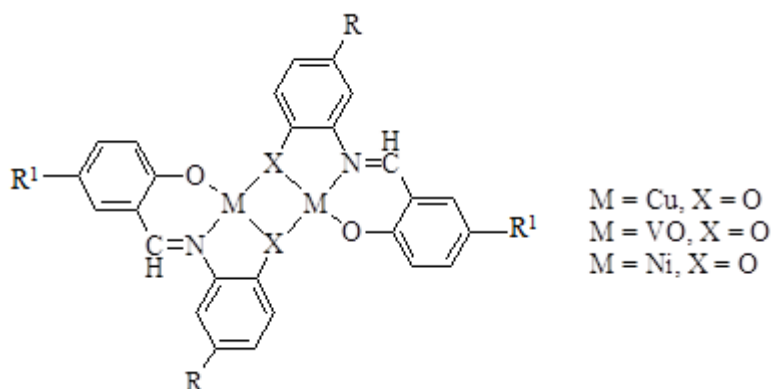


4



С точки зрения магнетохимии, наибольший интерес, вызывают би- и полиядерные координационные соединения. В таких молекулах, как правило, реализуется обменное взаимодействие между парамагнитными центрами. Би- и

полиядерные комплексы синтезируют с использованием органических лигандов с дентатностью три и выше. При образовании биядерных комплексов два парамагнитных центра располагаются на достаточно близком расстоянии друг от друга так, что между ними реализуется обменное взаимодействие. Данная особенность была обнаружена для металлокомплексов (5) по уменьшению эффективного магнитного момента относительно чисто спинового значения [17].



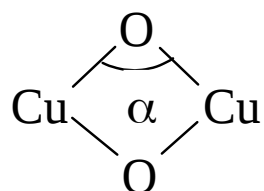
5

При этом обменное взаимодействие может протекать не только прямым путем, но и косвенным – через мостиковые фрагменты. Обменное взаимодействие может быть антиферромагнитного и ферромагнитного типа.

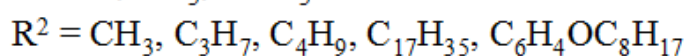
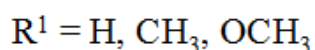
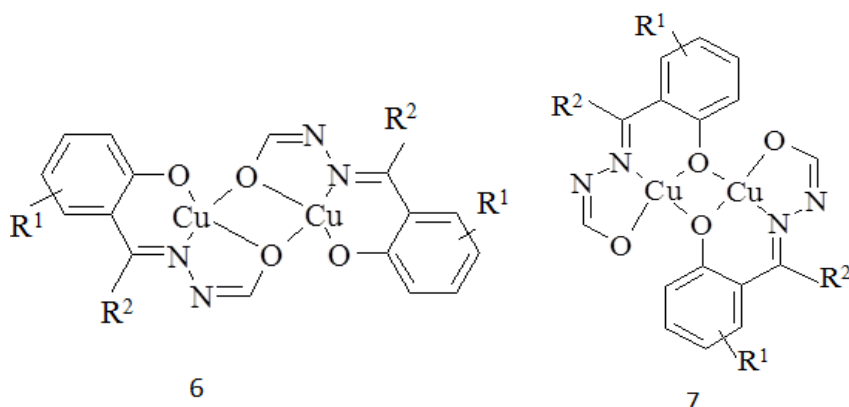
Заместители R и R¹ оказывают определенное влияние на силу обменного взаимодействия: электроноакцепторные группы в положении R¹ способствуют увеличению антиферромагнитного обменного взаимодействия, и уменьшают его, находясь в положении R. Это объясняется тем, что в положении R¹ электроноакцепторные заместители оказывают влияние на немостиковые атомы N и O, а в положении R на мостиковые атомы O. Так же в зависимости от природы заместителя R и R¹ комплексы могут проявлять как антиферромагнитное, так и ферромагнитное обменное взаимодействие.

На магнитные свойства биядерных комплексов переходных металлов с азометиновыми лигандами так же оказывает влияние геометрия молекул. К

настоящему времени наиболее изучены соединения с кислородными мостиковыми фрагментами ($X=O$) [18, 19]. Установлено, что для биядерных комплексов меди в большинстве случаев, характерно обменное взаимодействие антиферромагнитного типа, величина которого снижается при уменьшении угла α .



В работе [19] показана возможность структурной изомерии биядерных комплексов типа (6-7) на основе гидразонов.



Данный вид изомерии приводит к реализации двух типов комплексов - с сильным (7) и слабым (6) обменным взаимодействием антиферромагнитного типа. Этот эффект объясняется авторами [19] на основании простой геометрической модели, позволяющей прогнозировать искажение обменного фрагмента M_2O_2 в зависимости от угла α , который в свою очередь определяется гибридным состоянием мостикового атома.

Для биядерных комплексов меди, содержащих обменный фрагмент M_2Y_2 ($Y=O$), характерно ослабление обменного взаимодействия антиферромагнитного типа при уменьшении α . Причина этого заключается в том, что при прочих равных условиях с уменьшением α понижается степень перекрытия магнитных орбиталей парамагнитных центров и вследствие этого уменьшается вклад антиферромагнитной составляющей в суммарный эффект обменного взаимодействия. Одним из способов изменения величины угла α является перегиб данного обменного фрагмента по линии O-O. В свою очередь, этот перегиб приводит к уменьшению диэдрального угла θ .

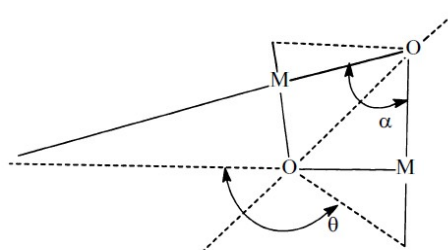


Рисунок 4 - Иллюстрация перегиба обменного фрагмента M_2O_2 по линии O-O

Искажение обменного фрагмента при уменьшении углов α и θ формально можно отождествлять с изменением типа гибридизации мостикового атома кислорода от sp^2 – типа до близкого к sp^3 – типу. В биядерных металлохелатах меди (II), содержащих мостиковые атомы кислорода в состоянии близком к sp^3 – гибридизации, отмечается ослабление антиферромагнитного обменного взаимодействия, а иногда и смена знака взаимодействия. [20]

Необходимо отметить, что в работах предложен и развит магнетохимический критерий, позволяющий на основании экспериментальных данных определить, какая из изомерных структур биядерных комплексов на основе гидразонов, содержащих обменный фрагмент M_2Y_2 (например, 6 или 7), реализуется в каждом конкретном случае. Кроме того, в работе [20] приведён ряд интересных экспериментально-теоретических данных по комплексам

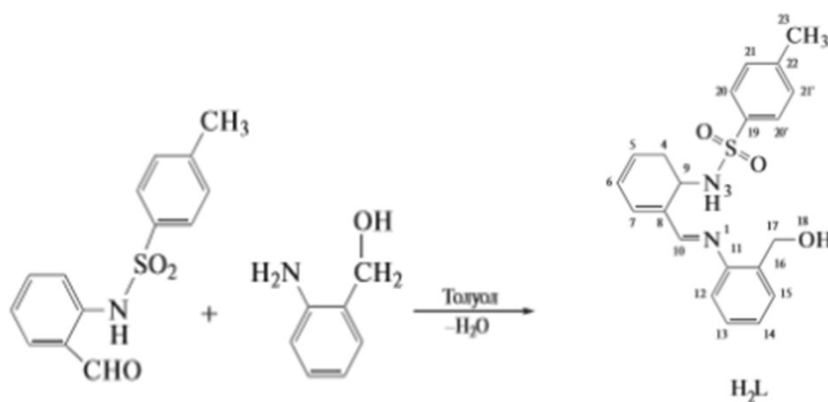
гидразонов, указывающих на зависимость силы обменного взаимодействия не только от геометрии обменного фрагмента, но и от природы ближайшего окружения, а также от природы немостиковых донорных атомов, непосредственно координированных металлом-комплексообразователем.

В связи с вышеизложенным нами была поставлена задача синтезировать хелаты переходных металлов (Cu,Co,Pd) с тридентатным азометиновым лигандом и изучить их магнитные свойства.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Синтез лиганда

Синтез азометина (**8**) осуществляли по схеме:



К раствору 2 ммоль (0,55 г) 2-(Nтозиламино)бензальдегида в 20 мл толуола прибавляли 2 ммоль (0,24 г) 2-гидроксиметиланилина в 10 мл толуола. Смесь кипятили с насадкой Дина–Старка до полного отделения воды в течение 2 ч. Отгоняли растворитель до 1/3 объема и добавляли 10 мл спирта. Выпавший осадок азометина отфильтровывали и перекристаллизовывали из смеси этанол–толуол (2 : 1).Выход светло-желтых мелких кристаллов составил 97%, $T_{пл} = 132–133^{\circ}C$.

ЯМР ^1H (300 МГц; CDCl_3 ; δ , м.д.): 2,34 (3H, с., CH_3), 2,74 (1H, т., $J = 5,0$ Гц, OH), 4,95 (2H, д., $J = 5,1$ Гц, CH_2), 7,06 (1H, т., $J = 5,0$ Гц, H6), 7,17–7,23 (3H, м., H12, H21, H21), 7,31–7,44 (4H, м., H5, H7, H13, H14), 7,52 (1H, д., $J = 7,2$ Гц, H15), 7,61 (1H, д., $J = 8,4$ Гц, H4), 7,82 (2H, д., $J = 8,4$ Гц, H20, H20), 8,60 (1H, с., $\text{CH}=\text{N}$), 13,19 (1H, с., NH).

^{13}C ЯМР (150 МГц, CDCl_3 ; δ , м.д.): 21,48 (C^{23}), 62,16 (C^{17}), 116,97 (C^{12}), 117,19 (C^4), 120,83 (C^8), 122,42 (C^6), 127,30 (C^{20}), 127,58 (C^{14}), 129,01 (C^{13}), 129,64 (C^{15}), 129,69 (C^{21}), 132,36 (C^5), 134,27 (C^7), 135,34 (C^{16}), 136,92 (C^{19}), 139,56 (C^9), 143,80 (C^{22}), 146,82 (C^{11}), 161,35 (C^{10}).

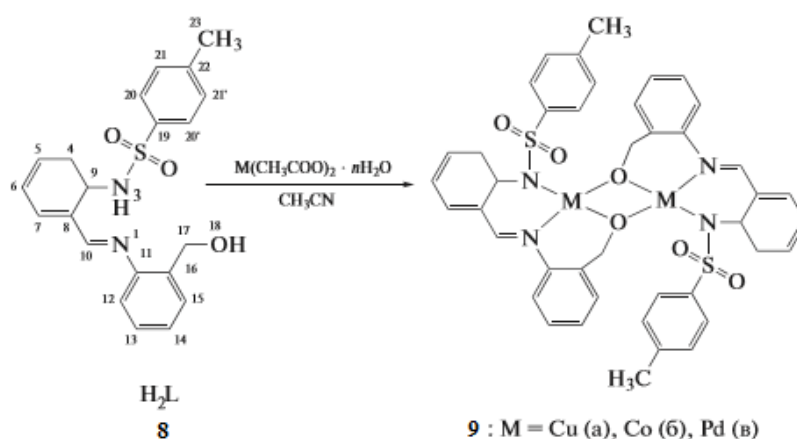
^{15}N ЯМР (150 МГц, CDCl_3 ; δ , м.д.): 122,32 (N^3), 306,60 (N^1).

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3424 ш (NH), 2921 ш (OH), 3035-2870 (CH_2), 1616 ($\text{CH}=\text{N}$), 1341 $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$, 1156 $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3424 ш (NH), 2921 ш (OH), 3035–2870 (CH_2), 1616 ($\text{CH}=\text{N}$), 1341 $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$, 1156 $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$.

2.2 Синтез металлохелатов

Синтез металлохелатов осуществляли по схеме:



К раствору 1 ммоль (0,38 г) H_2L в 20 мл ацетонитрила прибавляли 1 ммоль (0,2 г) моногидрата ацетата меди или 1 ммоль (0,25 г) тетрагидрата ацетата

кобальта в 10мл ацетонитрила или 1 ммоль (0,22 г) ацетата палладия в 10 мл ацетона. Смесь кипятили в течение 2 ч. Выпавшие осадки комплексов отфильтровывали, промывали 2 раза по 5 мл ацетонитрилом и высушивали в вакуумном сушильном шкафу при 150 °С.

Бис{[2-(N-тозиламино)бензаль-2'-(гидроксиметил)анилинато]медь} (9а): темно-коричневый порошок, выход 69%, $T_{пл} > 250^{\circ}\text{C}$ (разл.).

Элементный анализ: найдено, %: С 57,18, Н 4,21, N 6,42, Cu 14,29.

Для $\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2\text{Cu}_2$ вычислено, %: С 57,07, Н 4,10, N 6,34, Cu 14,38.

ИК-спектр (порошок) (ν , cm^{-1}): 3018–2850 сл (CH_2), 1609 с ($\text{CH}=\text{N}$), 1296 с $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$, 1137 о.с. $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$.

Магнетохимические исследования: $\mu_{\text{эф}} = 0,88$ М.Б. (294 К)–0,51 М.Б. (77,4 К).

Бис{[2-(N-тозиламино)бензаль-2'-(гидроксиметил)анилинато]кобальт} (9б): коричневый порошок, выход 75%, $T_{пл} > 250^{\circ}\text{C}$ (разл.).

Элементный анализ: найдено, %: С 57,39, Н 4,56, N 6,52, Co 13,72.

Для $\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2\text{Co}_2$ вычислено, %: С 57,67, Н 4,15, N 6,40, Co 13,47.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3068–2824 сл (CH_2), 1612 с ($\text{CH}=\text{N}$), 1297 с. $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$, 1138 о.с. $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$.

Магнетохимические исследования: $\mu_{\text{эф}} = 4,42$ М.Б. (294 К)–3,54 М.Б. (77,4 К).

Бис{[2(Nтозиламино)бензаль2'(гидроксиметил)анилинато]палладий}

(9в): желто-коричневый порошок, $T_{пл} > 250^{\circ}\text{C}$ разл. Выход 72 %.

Элементный анализ: найдено, %: С 52,12, Н 3,85, N 5,63, Pd 22,26.

Для $\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_6\text{Pd}_2\text{S}_2$ вычислено, %: С 52,02, Н 3,74, N 5,78, Pd 21,95.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3062-2844 (CH_2), 1610 ср ($\text{CH}=\text{N}$), 1301 с $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$, 1144 $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$.

^1H ЯМР, 300 МГц, CDCl_3 , (δ , м.д.): 2,35 (6H, с, 2 CH_3), 4,20 (2H, д, $J=11,1$ Гц, CH_2), 4,66 (2H, д, $J=11,1$ Гц, CH_2), 5,78 (2H, д, $J=7,8$ Гц, H^{12}), 6,98 (4H, д, $J=8,1$ Гц,

H²¹, H^{21'}), 7,07 (2H, с, CH¹⁰=N), 7,12-7,32 (12H, м, H⁶, H⁷, H¹⁰, H¹³, H¹⁴, H¹⁵), 7,51-7,56 (2H, м, H⁵), 7,61 (4H, д, J=8,4 Гц, H²⁰, H^{20'}), 7,75 (2H, д, J=8,1 Гц, H⁴).

¹³C ЯМР, 150 МГц, CDCl₃, (δ, м.д.): 21,31 (C²³), 68,37 (C¹⁷), 120,81 (C¹²), 124,51 (C⁶), 126,70 (C²⁰), 128,45 (C¹³), 128,79 (C¹⁴), 128,90 (C²¹), 130,46 (C⁴), 130,48 (C¹⁵), 134,32 (C⁷), 134,90 (C⁵), 140,77 (C²²), 140,89 (C¹⁹), 143,60 (C⁹), 144,29 (C¹¹), 161,95 (C¹⁰).

¹⁵N ЯМР, 150 МГц, CDCl₃, (δ, м.д.): 76,7 (N³), 206,30 (N¹).

2.3 Методы физико-химического исследования

2.3.1 Метод ИК- спектроскопии

Инфракрасная спектроскопия – метод изучения строения соединений, основанный на колебательных переходах в молекуле, сигналы от которых проявляются в ИК- области спектра [21]. ИК- область спектра занимает диапазон длин волн от 0,75 до 200 мкм. Обычно под инфракрасной областью подразумевают более узкий интервал от 2, 5 до 16 мкм. Соответственно более коротковолновые и длинноволновые участки спектра называют ближней и дальней инфракрасной областями. Излучение можно характеризовать длиной волны, частотой или волновым числом. Волновое число – величина, обратная длине волны, единицей измерения которой является обратный сантиметр (см⁻¹).

Молекулы представляют собой соединения двух и более атомов, связанных между собой в определенной последовательности химическими связями. Помимо движения электронов в молекулах происходит колебательное движение самих атомов и вращение молекулы как целого. Молекула может существовать только в определенных энергетических состояниях, называемых энергетическими уровнями. Каждому электронному состоянию отвечают колебательные уровни.

Переходы между колебательными уровнями называются колебательными, им соответствуют колебательные спектры.

Молекула любого соединения имеет свой, только ей присущий колебательный спектр, который состоит из набора полос разной частоты и интенсивности. Поэтому колебательный спектр вещества является его индивидуальной характеристикой и может использоваться для идентификации вещества.

Положение полосы (частота перехода) для двухатомной молекулы определяется силой химической связи и массой связанных атомов [21]:

$$\nu = \frac{1}{2\pi C} \left(\frac{f}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

где C – скорость света;

f – силовая постоянная связи;

μ – приведенная масса связанных атомов.

Чем меньше масса атомов и чем сильнее связь, тем выше частота поглощения данной связи, и тем большую энергию необходимо затратить на колебание этой связи.

Экспериментальные исследования большого числа молекул, обладающих одними и теми же химическими группами, показали, что, независимо от изменений в остальной части молекулы, эти одинаковые группы поглощают в узком интервале частот. Такие частоты получили название характеристических или групповых.

К характеристическим колебаниям относятся колебания групп, содержащих лёгкий атом водорода (C-H, O-H, N-H и другие) и колебания групп с кратными связями (C=C, C=C, C=N, C=O, N=N и другие). В случае, когда атомы близки по массе и соединены связями, имеющими близкие силовые постоянные, будет невозможно выделить колебания, относящиеся к отдельным группам, и все колебания будут являться сложными, так как в них принимает участие большое число атомов. При использовании ИК спектроскопии, можно выделить такие

колебания, при которых изменяются преимущественно длины связей и (или) углы между связями. Колебания первого типа называются валентными, а колебания второго типа — деформационными. Валентные колебания отвечают более высоким энергиям, чем деформационные, и, следовательно, полосы валентных колебаний лежат в более коротковолновой области. Ориентировочно выделяют четыре области спектра: 2,7- 4,0 мкм - валентные колебания с участием атомов водорода; 4,0- 5,0 мкм – тройные валентные связи; 5,0-6,4 мкм – двойные валентные связи и карбоксильная группа и ее производные; 6,0-15 мкм – одинарные валентные связи, метильная, метиленовая и аминогруппа, а также группы с тяжелыми металлами. Низкочастотная область инфракрасного спектра ($1300-650\text{ см}^{-1}$) известна как область «отпечатков пальцев» - каждое соединение имеет в этом интервале свою специфическую спектральную линию.

Так как на частоты колебаний отдельных связей в молекуле оказывает влияние всё их окружение в целом, то это необходимо учитывать при идентификации характеристических полос.

Таким образом, при облучении образца инфракрасным светом с постоянно меняющейся частотой определенные участки спектра должны поглощаться молекулой. Причем луч, проходя через вещество, ослабляется в области поглощения, т. е. в области спектра, частота которого соответствует колебательному переходу. Т. о. инфракрасный спектр представляет собой набор полос поглощения, который получают, измеряя интенсивность прошедшего излучения в зависимости от волнового числа или длины волны.

Для работы в инфракрасной области используют ИК - спектрофотометры. В основе их конструкции лежит двухлучевая схема, позволяющее вычитать поглощение растворителя. Раствор образца в кювете помещают на пути одного пучка, а другую кювету с такой же длиной пути света, содержащей чистый растворитель, помещают на пути второго луча (луча сравнения). При этом измеряется поглощение, соответствующее разности поглощения двумя кюветами, что приводит к компенсации полос поглотителя. Кювету для образца обычно

изготавливают из NaCl , CaF_2 , AgCl , BaF_2 или TlCl . Для работы с растворителями (подобными воде), которые могут растворять такие вещества, как NaCl , ячейки изготавливают из специального оптического материала – иртранта 2. Недостаток его состоит в потемнении. При работе в инфракрасной области нельзя использовать стеклянные и кварцевые детали и нельзя работать с водными растворами, поскольку вода, стекло и кварц поглощают инфракрасное излучение. Для работы с органическими жидкостями или органическими растворами в качестве кюветы используют две пластинки из хлорида натрия, закрепленные в металлическом кожухе. Пробу вводят в пространство между двумя пластинками шприцом. Для работы с водными растворами используют пластины из хлорида серебра. Если проба представляет собой жидкое органическое соединение, ее обычно не разбавляют. Твердые соединения растворяют в органическом растворителе, не поглощающем в исследуемой области спектра. Таким растворителем чаще всего служит смесь CCl_4 , CHCl_3 и CS_2 . Если твердая проба не растворима в обычных растворителях, ее суспендируют в вазелине, нуйоле и других маслах или смешивают с порошком бромида калия и прессуют в виде таблетки. Суспензию вводят в промежуток между пластинами из хлорида натрия, а таблетку помещают прямо в кюветное отделение.

В качестве источников излучения в ближней инфракрасной области до 3 мкм можно использовать лампу накаливания. В области 1-15 мкм применяется штифт Нернста, который представляет собой стержень длиной 2 см и диаметром 1 мм, изготовленный из смеси оксидов редкоземельных элементов (церий, торий, цирконий, иттрий). Для получения инфракрасного излучения заполненный стержень нагревают до 1500°C . В области до 30 мкм применяют глобар. Это стержень, выполненный из карбида кремния, нагреваемый до 1300°C . Во избежание перегрева глобара предусмотрена система охлаждения.

Для монохроматизации потока используют призмы из монокристаллов веществ, прозрачных в исследуемой области спектра, а также дифракционные решетки.

Детектирование сигнала в инфракрасной области основано на выделении теплоты при возвращении молекулы из возбужденного колебательного состояния в основное. Для этого тепловую энергию преобразуют в электрический сигнал, чаще с помощью термопары и термистора.

В данной работе были сняты ИК-спектры лигандов и соответствующих координационных соединений. По сдвигам характеристических полос поглощения в комплексных соединениях по сравнению с положением полос поглощения в лигандах делались выводы о месте координации.

2.3.2 ЯМР-спектроскопия

Эффективное магнитное поле, при котором происходит резонансное поглощение определённого протона [21]

$$H_{эф} = H_0(1 - \sigma) \quad (2)$$

где H_0 – приложенное магнитное поле;

σ – постоянная экранирования.

Постоянная экранирования ядра электронами (σ) зависит от электронной плотности вблизи ядра атома водорода. Чем больше электронная плотность, тем больше значение σ . σ имеет порядок 10^{-6} Гц.

Все протоны в молекуле экранированы различно, так как все они находятся в различном химическом окружении и, поэтому условия резонанса для неодинаковы, следовательно, в спектре им отвечают различные сигналы. Сигналы одинаково экранированных ядер в спектре совпадают.

Константа экранирования σ зависит от условий эксперимента, от типа используемого спектрометра. Для того, чтобы исключить зависимость положения

сигналов химических групп в спектре от характеристик прибора была введена шкала относительных химических сдвигов или δ – шкала. Для перевода сигнала в δ - шкалу константа экранирования σ делится на рабочую частоту спектрометра.

Расстояние между сигналами двух различно экранированных протонов А и В в спектре называется химическим сдвигом. В качестве этанола берут ТМС (тетраметилсилан) – $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, потому что химически инертен, и сигналы его протонов находятся в более сильном поле, чем сигналы протонов большинства органических соединений. Сигнал ТМС в δ – шкале принят за ноль, значения химического сдвига увеличиваются в сторону слабых полей вплоть до 25 м.д. (химический сдвиг протона).

На величину химического сдвига влияет электронная плотность у протона. Во фрагменте Y-X-H химический сдвиг зависит от электроотрицательности атома X и индуктивного эффекта группировки Y. На величину химического сдвига также оказывают влияние магнитные поля, возникающие в результате циркуляции электронов в других участках молекулы. Эти поля могут оказывать как экранирующее, так и дезэкранирующее действие.

Если взаимодействуют два протона с сильно различающимися химическими сдвигами, то на ядерные спины каждого из них влияют две возможные ориентации ядерного спина другого протона, и сигнал наблюдается в виде двух дублетов с разными интенсивностями. Расстояние между компонентами дублета – постоянная спин – спинового взаимодействия J. Если происходит взаимодействие с n эквивалентными ядрами, то число линий в мультиплете рассчитывают по формуле $(n+1)$. Сигналы химически эквивалентных протонов не расщепляются.

Ядра, обладающие одинаковым химическим сдвигом и равными J – константами с соседними ядрами, называются магнитно эквивалентными. Например, протоны в группировке $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ магнитно неэквивалентны, а вот протоны в молекуле бензола являются магнитно эквивалентными.

При наличии в молекуле OH- и (или) NHR- группировок их протоны проявляются в спектрах в виде нерасщеплённых размытых сигналов (синглетов)

вследствие быстрого протонного обмена. Примечательно, что протоны этих группировок не участвуют в спин – спиновом взаимодействии.

При выполнении экспериментальной части данной работы были сняты ПМР спектры лиганда и комплексов для подтверждения предполагаемой структуры. Спектры зарегистрированы на приборе VarianUnity – 300 (300 МГц) в режиме внутренней стабилизации полярно – резонансной линии ^2H в CDCl_3

2.3.3 Метод магнитных моментов

Согласно различным теориям магнетизма [13, 14], магнитные эффекты делятся на два типа, один из которых возникает вследствие движения электронов, рассматриваемых как заряженные частицы, а другой – из-за наличия у этих электронов спинового и орбитального угловых моментов. Первый из этих эффектов обуславливает явление диамагнетизма, а второй - парамагнетизма.

Абсолютно любое вещество реагирует на приложенное внешнее магнитное поле. Оно намагничивается, т. е. приобретает магнитный момент. Реакция вещества на магнитное поле характеризуется восприимчивостью, которая входит в соотношение

$$\mu = \chi \cdot H \quad (3)$$

где μ – намагниченность, или магнитный момент единицы объема, а H – приложенное магнитное поле. Поэтому, магнитную восприимчивость рассматривают как количественную меру отклика вещества на внешнее магнитное поле. В общем случае χ является функцией и поля H , и температуры T .

Существует много способов изучения магнитной восприимчивости. К таким методам относятся методы, основанные на измерении силы, действующей на тело, помещенное в магнитное поле.

Одним из таких силовых методов, является метод Фарадея.

Образец соединения берется малых размеров, чтобы в его пределах сила оставалась постоянной, а максимальное значение параметра достигается выбором специального профиля наконечников магнита.

Небольшой размер используемых образцов является преимуществом метода Фарадея. Данное обстоятельство делает его пригодным для измерений не только парамагнетиков, но и ферромагнетиков, так как при достаточно малых размерах образец будет находиться в почти однородном поле. И для метода Фарадея требуется всего лишь несколько миллиграммов вещества.

В методе Фарадея необходимо знать значение $H \cdot dH/dx$. С одной стороны, его можно определить, изучив топографию поля в той области, где подвешивается образец. Но даже в самых совершенных системах значение $H \cdot dH/dx$ несколько изменяется в пределах образца. Связанную с этим погрешность легко скомпенсировать, если величину $H \cdot dH/dx$ не измерять непосредственно, а откалибровать установку по стандарту, имеющему примерно тот же размер, что и исследуемые образцы. Особенно широкое распространение получили электродинамические весы, В простейшем случае они представляют собой коромысло, к одному концу которого крепится образец, а к другому стальной сердечник. Под этим сердечником на опоре закреплен соленоид. Нагрузка на весы определяется по величине тока, который необходимо пропустить по соленоиду, чтобы вернуть коромысло в первоначальное положение.

Сочетание прецизионных весов с мощным электромагнитом и наконечниками удачной формы позволяет достичь в методе Фарадея чувствительности не хуже 10 ед. СГСМ при точности лучше 2 %.

Пример реальной установки, предназначенной для измерения магнитной восприимчивости методом Фарадея в температурном интервале 77-300 К в полях 2-10 кЭ, приведен на рис.5.

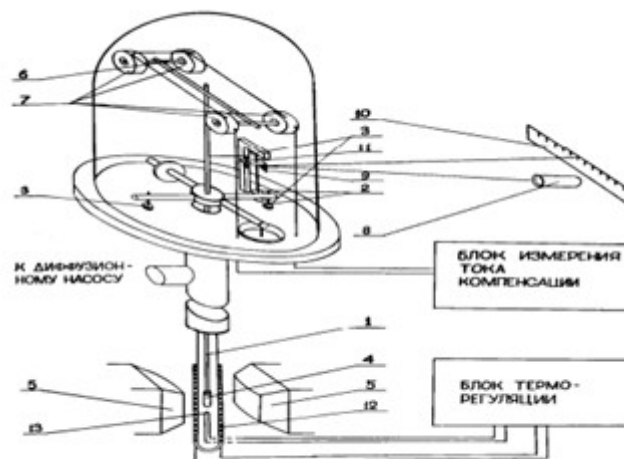


Рисунок 5 - Схема установки для измерения магнитной восприимчивости по методу Фарадея

1 – кварцевая подвеска, 2 – корундовые иглы, 3 – агатовые подпятники, 4 – ампула с исследуемым веществом, 5 – наконечники электромагнита, 6 – постоянные магниты, 7 – соленоиды, 8 – осветитель, 9 – зеркальце, 10 – шкала, 11 – вилочный поводок, 12 – печь, 13 – термопара

Для получения неоднородного магнитного поля используются полюсные наконечники специальной формы. В таком магнитном поле существует область постоянства произведения напряженности магнитного поля на ее градиент (изодинамическая область). В эту область помещается небольшой однородный образец. При включении электромагнита на кварцевую ампулу с исследуемым веществом действует сила, равная:

$$F = \chi m H_0 \frac{\partial H}{\partial Z} \quad (4)$$

Сила зависит от массы образца и от его магнитных свойств, но не зависит от формы образца. В зависимости от знака восприимчивости вещества и направления поля весы под действием силы F отклоняются в ту или иную сторону. Регистрация отклонения весов осуществляется с помощью светового "зайчика". Отклонение весов компенсируется электромагнитными катушками путем задания соответствующего тока компенсации. Восприимчивость исследуемого вещества определяется методом сравнения по формуле:

$$\chi_{\Gamma} = \frac{I_K - I_0}{I_1 * m} \quad (5)$$

где I_0 и I_1 градуировочные коэффициенты, определяемые из результатов измерения восприимчивости как минимум двух веществ с известной восприимчивостью (эталонных).

$$\begin{cases} \chi_{\text{этал1}} = \frac{I_K^1 - I_0}{I_1 * m_{\text{этал1}}} \\ \chi_{\text{этал2}} = \frac{I_K^2 - I_0}{I_1 * m_{\text{этал2}}} \end{cases} \quad (6)$$

где χ_{Γ} , $\chi_{\text{ЭТАЛ}}$ – удельная магнитная восприимчивость исследуемого и эталонного вещества, I_K , $I_K^{1,2}$ – ток компенсации в соленоидах для исследуемого и эталонного вещества; m и $m_{\text{ЭТАЛ}}$ – масса исследуемого и эталонного вещества.

Термостатирование осуществляется с помощью константанового нагревателя, который находится в вертикальном канале медного блока, помещенного в сосуд Дьюара. Сам медный блок состыкован с мельхиоровой трубкой, в которой находится ампула с исследуемым веществом. Измерение температуры производится медь-константановой термопарой. В качестве эталонов для градуировки весов используются чистые металлы (ниобий, цирконий) и некоторые соли (например, соль Мора). Общая ошибка измерений не превышает $\pm 2-3\%$.

Магнитные свойства комплексов были изучены относительным методом Фарадея в интервале температур 294 – 77,4 К.

2.3.4 Метод EXAFS и XANES спектроскопии

Методы EXAFS и XANES спектроскопии относятся к неразрушающим методам анализа локального окружения [22, 23]. Для данного анализа используют

синхротронные источники, которые позволяют получить довольно интенсивные пучки рентгеновского излучения.

Под спектром рентгеновского поглощения понимается зависимость коэффициента поглощения рентгеновского излучения или от длины волны λ , или от энергии фотонов

$$E = hc/\lambda \quad (7)$$

или от длины волнового вектора падающего излучения.

$$k = 2\pi/\lambda \quad (8)$$

Интенсивность рентгеновского излучения в веществе, содержащем атомы среднего порядковым номером ($Z \sim 15-40$), ослабевает. Это связано с, так называемым, истинным поглощением рентгеновских лучей.

Коэффициент рентгеновского поглощения можно вычислить по формуле для атомного поглощения [34]:

$$\mu_q = 4N_0\pi^2 l^2 \left(\frac{\omega}{c} \right) \left| \langle \psi_j | z | \psi_q \rangle \right|^2 \rho(T). \quad (9)$$

Здесь N_0 – число атомов в единице объема вещества; ψ_j, ψ_q – волновые функции конечного и начального состояний атома соответственно; ω – частота поглощаемого рентгеновского фотона; $\rho(T)$ – плотность конечных состояний.

Значение μ_q для определенной энергии $T = h\nu - E_q$ (E_q – энергия уровня q), будет зависеть от характера волновой функции конечного состояния вблизи поглощающего атома, так как именно в этой области локализована волновая функция начального состояния. На амплитуду функции ψ_j влияет интерференция первичной и рассеянной волн (рис. 6).

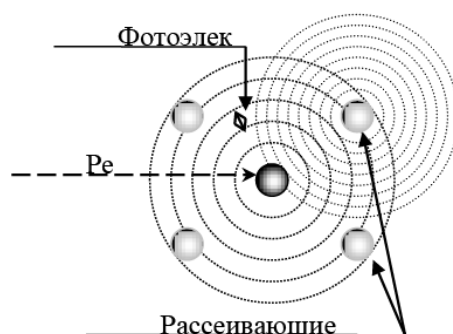


Рисунок 6 - Схема рассеяния фотоэлектрона на ближайшем окружении поглощающего рентгеновский квант атома

Изменение величины μ_q обуславливает дальнюю тонкую структуру рентгеновского спектра поглощения (EXAFS) вдали от края поглощения. Интерференционные эффекты взаимодействия первичной и отраженной волн зависят от взаимного расположения атома, испустившего фотоэлектрон, и атомов, которые участвуют в рассеянии. Характер отражения электронной волны будет зависеть от природы атомов. Эти особенности EXAFS могут быть использованы для изучения геометрии ближнего порядка широкого класса объектов, в том числе и для молекулярных магнетиков [5].

Основные особенности спектра EXAFS представляют собой модуляции, вызванные изменением матричного элемента монотонной зависимости $\rho(T)$. Реально наблюдаемая на экспериментальных кривых тонкая структура коэффициента рентгеновского поглощения является суммой осцилляционных вкладов от атомов, находящихся на разных расстояниях от атома, поглощающего рентгеновский квант (рис. 7)

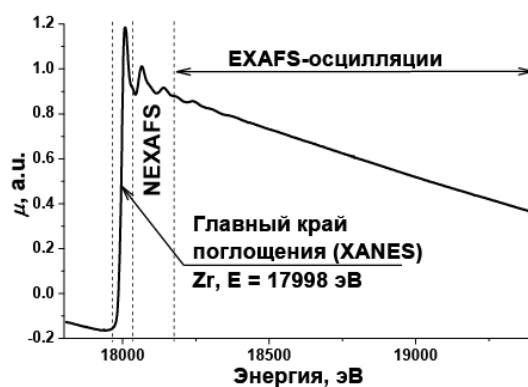


Рисунок 7 - Спектры поглощения К-края Zr (оксид циркония кубической модификации)

EXAFS-спектроскопия позволяет определять структурные параметры ближнего окружения атомов с выбранным Z , спектры которых изучаются. Среди этих параметров — межатомные расстояния, координационные числа, амплитуды тепловых колебаний. Существование дальнего порядка в исследуемых образцах не требуется. В зависимости от применяемой методики получения спектров можно анализировать ближнее окружение атомов, расположенных либо в объеме образца, либо на его поверхности.

Точные значения параметров структуры ближайшего окружения атомов металлов в соединениях определяется путем нелинейной подгонки параметров соответствующих КС при сопоставлении рассчитанного EXAFS-сигнала и выделенного из полного EXAFS-спектра методом Фурье-фильтрации МФТ. Указанная нелинейная подгонка производилась с использованием пакета программ IFFEFIT-1.2.11. Необходимые для построения модельного спектра фазы и амплитуды рассеяния фотоэлектронной волны рассчитывались с использованием программы FEFF7, с использованием атомных координат соединений с близкой атомной структурой. Число параметров, варьируемых при многосферной подгонке, во всех случаях не превышало числа независимых параметров N_{ind} , которое можно достоверно определить из данного EXAFS-спектра в заданных интервалах Δk и Δr , которое определяется по формул:

$$N_{ind}=(2\Delta r\Delta k/\pi)+1 \quad (10)$$

где, Δk - анализируемая область EXAFS-спектра в пространстве волновых векторов фотоэлектрона, Δr - область R-пространства, в которой проводится Фурье-фильтрация.

Функция качества подгонки Q, минимизация которой проводилась при нахождении параметров структуры ближайшего окружения, рассчитывалась по формуле:

$$Q(\%) = \frac{\sum [k\chi_{exp}(k) - k\chi_{th}(k)]^2}{\sum [k\chi_{exp}(k)]^2} \cdot 100 \% \quad (11)$$

Кроме традиционного подхода анализа EXAFS-спектра с использованием Фурье-преобразований использовался также метод вэйвлет-преобразования (WT) для анализа функции $\chi(k)$. В случае Фурье-преобразования $\chi(k)$ спектров соединений с различным составом КС получают пики МФТ, из дальнейшего анализа которых невозможно точно определить параметры соответствующих КС. Метод вэйвлет-преобразования позволяет разделить рассеяние от атомов различного вида, находящихся в одной КС.

Вэйвлет-преобразование для анализа функции $\chi(k)$ имеет вид:

$$W^\psi \chi(u, s) = \frac{1}{\sqrt{s}} \int_{-\infty}^{+\infty} dk \chi(k) \psi\left(\frac{k-u}{s}\right) \quad (12)$$

где ψ - материнский вейвлет, параметр u отвечает за сдвиг функции по оси k , а параметр s - за масштабирование всей вейвлет-функции, что является аналогом частоты в преобразовании Фурье. Для перехода в (k, R) пространство необходимо сделать соответствующую замену $u = k$, $s = 1/2r$. При анализе EXAFS-спектров, в основном, применяется материнский вэйвлет Морле (Morlet) (рис.8), который представляет собой плоскую волну, промодулированную гауссианом конечной ширины:

$$\psi_{om}(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} (e^{imt} - e^{-\frac{n^2\sigma^2}{2}}) e^{-\frac{t^2}{2\sigma^2}} \quad (13)$$

где η -число осцилляций в вейвлет-функции или частота, а σ -полуширина гауссового окна.

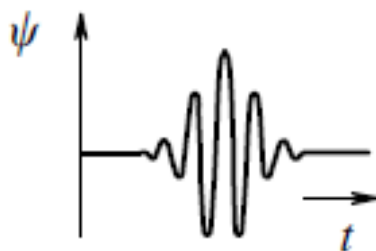


Рисунок 8 - Вид материнской вейвлет-функции ψ вида Морле

Таким образом, вейвлет-преобразование EXAFS-функции аналогично Фурье-преобразованию, но проводится одновременно как в r -пространстве, так и в k -пространстве волновых векторов фотоэлектронных волн. Графическое представление вейвлет-преобразования имеет вид трехмерного графика $|W^\psi \chi(k,r)|^2$ (при фиксированных η и σ , формула 4), где локальные максимумы соответствуют рассеянию на атомах, для которых $F_i(k)$ амплитуда обратного рассеяния существенно различна.

XANES – метод исследования ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения. XANES охватывает интервал $-20 < E_0 > 50$ эВ в области основного края поглощения. Принципиальным отличием в формировании структуры XANES от EXAFS является преобладающий вклад многократного рассеяния фотоэлектронов над однократным. Физической причиной такого разделения является то, что средняя длина свободного пробега фотоэлектрона в твердом теле существенно зависит от энергии. Фотоэлектроны с низкими энергиями имеют большие длины свободного пробега, что позволяет им многократно рассеяться на нескольких атомах окружения, тогда как высокоэнергичные фотоэлектроны с малым значением длины свободного пробега испытывают только однократное рассеяние. В случае многократного рассеяния результирующая интерференционная картина будет сильно зависеть от углов между первичной и

вторичной рассеянных волн, т.е. от симметрии атомного окружения. В отличие от случая однократного рассеяния в режиме EXAFS изменение симметрии окружения даже без изменения расстояния между поглощающим атомом и его соседями будет приводить к изменению спектра XANES, в то время как EXAFS – спектр двух модельных структур на рис. 9 будет одинаков (из-за однократности рассеяния EXAFS-спектр зависит только от расстояния до соседних атомов и не зависит от углового распределения). Таким образом, из анализа структуры спектров XANES, можно определить и расстояние до соседних атомов в кристаллической решетке и изучить симметрию распределения соседних атомов.

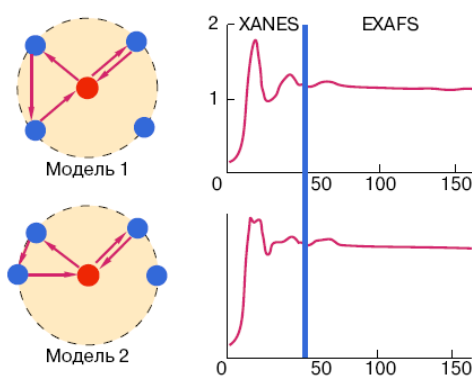


Рисунок 9 - Влияние изменения симметрии (углового распределения) атомов, окружающих поглощающий атом в веществе на две области рентгеновского поглощения: ближнюю тонкую структуру (XANES) и дальнюю тонкую структуру (EXAFS)

XANES так же чувствителен к электронному состоянию поглощающего атома. В зависимости от степени окисления атома рентгеновский край поглощения претерпевает химические сдвиги на несколько эВ. Таким образом, имея ряд стандартных соединений с известной степенью окисления металла, по величине сдвига рентгеновского края поглощения можно определять степень окисления поглощающего атома исследуемого соединения.

Анализ XANES исследуемых соединений строится на подборе моделей ближайшего окружения поглощающего атома (количество которых может быть довольно велико) и теоретическом расчете, с помощью специальных квантово-

механических программ, структуры края поглощения. Воспроизведение такой структуры является трудоемким процессом и требует достаточно больших машинных ресурсов. Это связано с тем, что для правильного воспроизведения структуры края часто требуется выбор достаточно большого количества атомов окружения, так как вклад многократных процессов рассеяния на этих атомах является сопоставимым.

Рентгеновские К-края поглощения для исследуемых комплексов были получены в режиме пропускания на EXAFS – спектрометре станции «Структурного материаловедения» в Курчатовском синхронном центре (г. Москва).

3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

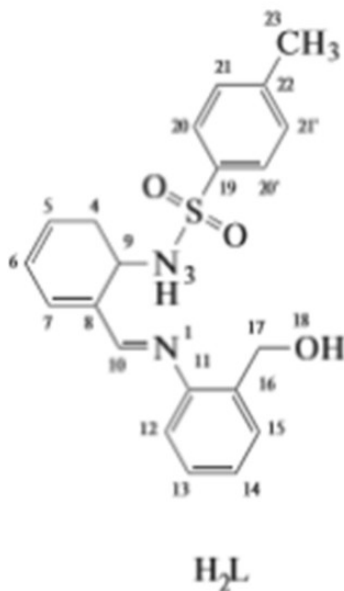
Анализ литературных источников показал, что координационные соединения азометинов играют важную роль в развитии современной магнетохимии, являясь перспективными материалами для создания молекулярных магнетиков [2 - 5, 9, 12]. Поэтому изучение связи структуры, электронного строения и магнитных свойств комплексных соединений металлов является актуальной задачей современной координационной химии. Согласно последним научным публикациям [24, 25] в настоящее время интенсивно ведутся исследования в области создания молекулярных систем с высокой магнитной анизотропией (молекулярных магнетиков). Материалы на их основе обладают большим потенциалом применения в высокотехнологичных областях – проведение квантовых вычислений, создание устройств записи и хранения информации нового поколения, создание полифункциональных материалов. Это определяет актуальность данной тематики. Особый интерес вызывают металлохелаты тридентатных и полидентатных азометиновых лигандов производных 2-гидрокси-, 2-тозиламинобензальдегидов, их замещенных, 1-фенил-3-метил-4-формилпиразол-5-она (или тиона) и орто-аминофенолов, орто-аминотиофенолов, 2-амино-3-гидроксипиридина, 2-тозиламиноанилина, аминоспиртов, 1,3-диаминопропанола, 1-аминобензимидазола и т. п. [6, 7, 10, 17-20, 26 - 31].

В этих металлокомплексах в зависимости от природы лиганда могут реализоваться би- и полиядерные структуры с антиферромагнитным или ферромагнитным обменным взаимодействиями между атомами металлов.

В данной работе была поставлена цель синтезировать потенциально тридентатный лиганд - 2-(N-тозиламино)бензаль-2'-(гидроксиметил)анилин, а на его основе – хелатные комплексы переходных металлов, провести физико-

химические исследования, включая магнетохимическое, полученных комплексов [8].

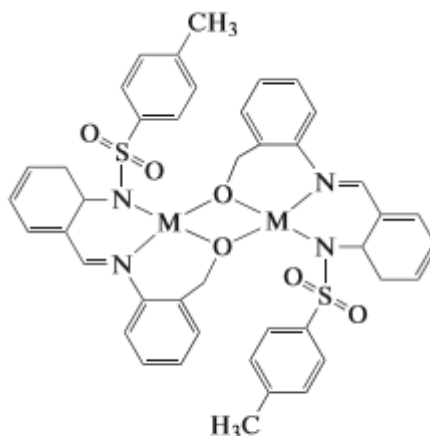
Строение азометина (8) доказано элементарным анализом и спектральными данными.



8

В ИК-спектрах соединения 8, снятых в таблетках KBr, вазелиновом масле и порошке (метод НПВО) наблюдаются широкие размытые полосы поглощения в области $2870-3426\text{ см}^{-1}$, обусловленные колебаниями ν OH и ν NH групп, а также полосы поглощения 1616 см^{-1} (ν CH=N), 1341 см^{-1} ν_{as} (SO₂), 1156 см^{-1} ν_s (SO₂). Строение азометина (8) установлено также методом ¹H ЯМР, ¹³C ЯМР и ¹⁵N ЯМР спектроскопии (см. раздел 2.1).

Как известно наиболее эффективными способами получения металлохелатов би- и тридентатных азометинов являются реакции непосредственного взаимодействия шиффовых оснований с ацетатами металлов [15]. Указанный метод был использован нами в настоящей работе для получения комплексных соединений лиганда (8) (см. раздел 2.2). На основании результатов элементарного анализа и ИК-спектров было установлено, что реакция комплексообразования протекает с замещением обоих атомов водорода азометина (8) на металл и комплексы имеют состав (ML)₂ (9 а,б,в).



9 : M = Cu (а), Co (б), Pd (в)

Образование хелатных структур комплексов (9 а, б) вытекает из сравнения положения частот поглощения азометинового и сульфоксидного фрагментов, гидрокси- и amino-групп (табл. 2) . В комплексах (9 а, б) исчезают в ИК-спектрах полосы поглощения в области $3424-2921\text{ см}^{-1}$ ($\nu\text{ NH}$, $\nu\text{ OH}$,) характерные для лиганда, что свидетельствует о его депротонировании при комплексообразовании. Полосы поглощения $\nu\text{ (CH=N)}$ в ИК-спектре лиганда (8) 1616 см^{-1} при комплексообразовании понижаются. Полосы поглощения ν_s и ν_{as} колебаний SO_2 -групп тозиламинного фрагмента лиганда (8) при 1156 см^{-1} и 1341 см^{-1} , соответственно, в комплексах (9 а, б) также понижаются, проявляясь в области $1137-1138\text{ см}^{-1}$ $\nu_s(\text{SO}_2)$ и $1296-1297\text{ см}^{-1}$ $\nu_{as}(\text{SO}_2)$.

В результате комплексообразования происходит перераспределение электронной плотности в лиганде, что проявится в спектрах ПМР. При сравнении спектров ПМР лиганда и палладиевого комплекса наблюдаются следующие изменения: в ПМР спектре комплекса палладия (9в) отсутствуют сигналы протонов NH^3 -группы ($\delta\ 13,19\text{ м.д.}$) и OH^8 ($\delta=2,74\text{ м.д.}$) лиганда. Сигнал протона CH=N азометиновой группы при комплексообразовании сдвигается в сильное поле на $1,5\text{ м.д.}$ ($\delta=7,07\text{ м.д.}$). Наиболее существенный сдвиг в сильное поле на $1,38\text{ м.д.}$ претерпевает сигнал H^{12} гидроксиметиланилинового фрагмента и остаются практически неизменными положения сигналов остальных протонов.

Таблица 2 Физико-химические характеристики лиганда и комплексов

Соединение	Брутто формула	Найдено/вычислено					ЯМР ¹ H, δ м. д.		ИК-спектр, ν см ⁻¹				
		М	С	Н	Н	М	С Н = N	NH	ν N H	ν CH=N	νOH	ν _{as} SO ₂	ν _s SO ₂
L	C ₂₁ H ₂₀ N ₂ O ₃ S	-	<u>66,5</u> 66,3	<u>5,3</u> 5,3	<u>7,28</u> 7,36	-	8, 6 0	13, 19	34 24 ш.	1616 ср.	2921 ш.	1341 с	1156 с
(ML)) ₂	C ₄₂ H ₃₆ N ₄ O ₆ S ₂ Cu ₂	С и	<u>57,1</u> 57,0	<u>4,2</u> 4,1	<u>6,42</u> 6,34	<u>14,2</u> 14,3			-	1609 с	-	1296 с	1137 с
(ML)) ₂	C ₄₂ H ₃₆ N ₄ O ₆ S ₂ Co ₂	С о	<u>57,3</u> 57,0	<u>4,5</u> 4,1	<u>6,42</u> 6,40	<u>13,7</u> 13,4			-	1612 с	-	1297 с	1138 с
(ML)) ₂	C ₄₂ H ₃₆ N ₄ O ₆ S ₂ Pd ₂	Р д	<u>52,1</u> 52,0	<u>3,8</u> 3,7	<u>5,63</u> 5,78	<u>22,2</u> 21,9	7, 0 7	-	-	1610 с	-	1301 с	1144 с

Существенные изменения при комплексообразовании наблюдаются в спектрах ^{15}N ЯМР. Сигналы лиганда $\delta=306,06$ м.д. (N^1) и $\delta=122,32$ м.д. (N^3) сдвигаются в сильное поле на 150,3 м.д. и 45,6 м.д., и проявляются, соответственно, при $\delta=206,3$ м.д. и $\delta=76,7$ м.д.

В спектрах ЯМР ^{13}C отмечается практически неизменные положения сигналов атомов углерода C^{20} , C^{21} , C^{23} , слабopольный сдвиг на 3,97 м.д. сигнала C^{19} и сдвиг в сильное поле на 3,03 м.д. сигнала C^{22} . Сигнал C^4 бензольного кольца альдегидного фрагмента сдвигается в слабое поле на 13,27 м.д., а сигналы C^5 и C^6 в сильное поле на 2,54 м.д. и 2,09 м.д., соответственно. Наибольший слабopольный сдвиг на 10,31 м.д. претерпевает сигнал C^8 . Сигналы атомов углерода аминного фрагмента лиганда 8 C^{12} , C^{14} , C^{17} сдвигаются при образовании комплекса палладия 9в в слабое поле на 3,84 м.д., 1,21 м.д. и 6,24 м.д., соответственно.

Таким образом, ЯМР спектральный анализ показал, что наибольшие изменения при комплексообразовании претерпевают сигналы атомов водорода, азота и углерода, связанные с координационными узлами $(\text{PdN}_2\text{O})_2$.

Наблюдаемые ИК спектральные изменения в совокупности с ЯМР спектральным исследованием лиганда 8 и комплекса палладия 9в свидетельствуют о дидепротонировании лиганда при комплексообразовании и реализации хелатных димерных структур комплексов (9а-в).

Вывод о димерном строении комплексов (9 а,б) вытекает из исследования их магнитных свойств. Магнетохимическое исследование комплексов в температурном интервале 294-77,4 К показало, что для 9а ($\text{M} = \text{Cu}$) эффективный магнитный момент составляет 0,84 М. Б при 294 К и понижается до 0,5 М.Б (77,4 К); для 9б ($\text{M} = \text{Co}$) $\mu_{\text{эфф}} = 4,42$ М.Б при 294 К и 3,54 М.Б при 77,4 К. Эти данные указывают на наличие в обоих комплексах антиферромагнитного обменного взаимодействия между парамагнитными центрами.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости в обоих случаях может быть интерпретирована в рамках изотропной модели в приближении

изолированного димера, хотя для комплексов кобальта (9б) это наблюдается редко вследствие значительного спин-орбитального взаимодействия [14]. Величина обменного параметра $2J$ в случае комплекса 9а, рассчитанная по уравнению Блинн – Бауэрс, составляет -630 см^{-1} ($g = 2,09$, мольная доля парамагнитной примеси $f = 0,084$). Для комплекса 9б наилучшее согласие теории и эксперимента достигается при $J = -21 \text{ см}^{-1}$ ($g = 2,45, f = 0$).

Очевидно, что в комплексе 9а имеет место значительно более сильное антиферромагнитное обменное взаимодействие между ионами меди(II) по сравнению с его аналогом, содержащим в фениламинной части лиганда гидроксильную группу (где $2J = -302 \text{ см}^{-1}$) вместо гидроксиметильной [30]. Вероятной причиной этого является изменение звенности металлоциклов: в комплексе 9а мостиковый атом кислорода включен в шестичленный металлоцикл, а не в пятичленный, как его аналоге.

Комплекс палладия (9в) по своей природе диамагнитен, однако, ЯМР-спектральные исследования свидетельствуют об образовании димерных структур.

Биядерное строение некоторых комплексов металлов тридентатных азометиновых соединений, производных 2-N-тозиламинобензальдегида, салицилового альдегида с орто-аминофенолом и орто-аминотиофенолом установлено ранее методом РСА [6, 7, 11]. В таких комплексах реализуются биядерные структуры с двумя шестичленными и двумя пятичленными металлоциклами, объединенных мостиками из кислорода и серы. Однако, в большинстве случаев не удается вырастить кристаллы биядерных комплексов, пригодных для рентгеноструктурного анализа. В последние годы для установления димерного строения комплексов переходных металлов, для которых не удается вырастить пригодные для РСА кристаллы, успешно используется метод рентгеновской спектроскопии поглощения [22, 23, 24].

Подтверждение димерного строения комплексов 9 а, б получено из анализа тонкой структуры (EXAFS и XANES) Cu и Co К-краев рентгеновских спектров поглощения. Кроме традиционного подхода анализа спектров с использованием

Фурье-преобразование использовался также метод вейвлет-преобразования (WT) для анализа функции EXAFS. WT карта вейвлет-преобразования EXAFS позволяет увидеть картину рассеяния на атомах как в пространственных r -координатах, так и в координатах волновых векторов k , что позволяет разделить вклады в рассеяние от атомов различного вида, находящихся на одинаковом расстоянии от поглощающего центра. На рисунке 10 показаны модули Фурье-трансформант (МФТ) для комплексов 9а,б и соответствующие WT карты.

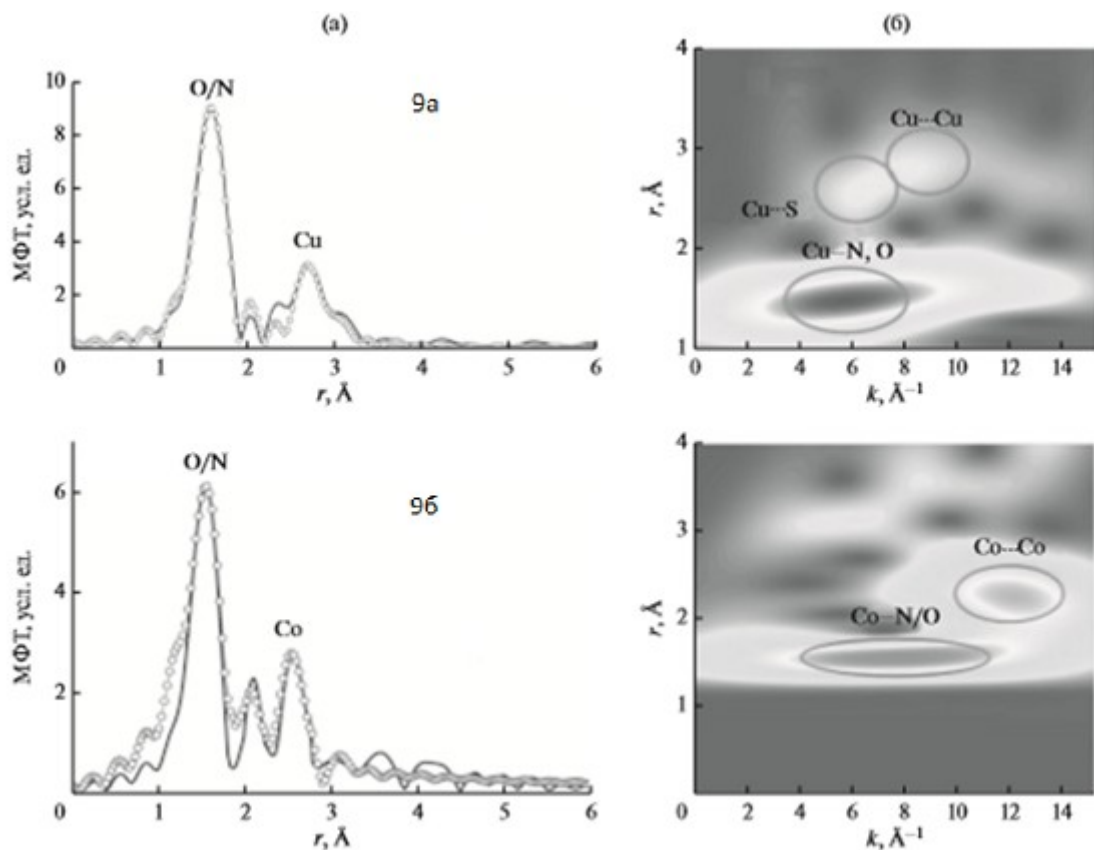


Рисунок 10 - Левая панель- МФТ EXAFS Cu- и Co K- краев поглощения комплексов (9а) и (9б) (сплошная линия- эксперимент, кружками-расчет). Правая панель- WT карты в r, k - координатах вейвлет-преобразования EXAFS комплекса

МФТ EXAFS Cu K-края имеет основной пик при $r = 1,58 \text{ \AA}$, который обусловлен рассеянию на первой координационной сфере (КС), состоящей из атомов кислорода и азота лиганда. Другой основной особенностью этого МФТ является наличие пика при $r = 2,67 \text{ \AA}$, который может являться кандидатом на

проявление Cu...Cu расстояния в этих соединениях. МФТ EXAFS Со К-края имеет основной пик при $r = 1,55 \text{ \AA}$ и пик при $r = 2,60 \text{ \AA}$. Легкие атомы С, О, N наиболее эффективно рассеивают фотоэлектроны с малыми волновыми векторами k (максимум рассеяния при $k = 4-6 \text{ \AA}^{-1}$) тогда как для более тяжелых атомов максимум рассеяния сдвигается в сторону больших k . По WT карт EXAFS соединений 9а и 9б видно, что область рассеяния фотоэлектронной волны имеет максимум, сдвинутый в область больших значений волновых векторов $k = 9-12 \text{ \AA}^{-1}$. Таким образом, можно утверждать, что второй пик МФТ соответствует расстоянию до соседних атомов металла - меди или кобальта, соответственно. На WT карте для комплекса 9а также можно выделить область, соответствующую рассеянию на координированных атомах серы тозиламинового фрагмента. Это особенно хорошо видно при ограничении области WT преобразования $r = 2-4 \text{ \AA}$ (рис. 11).

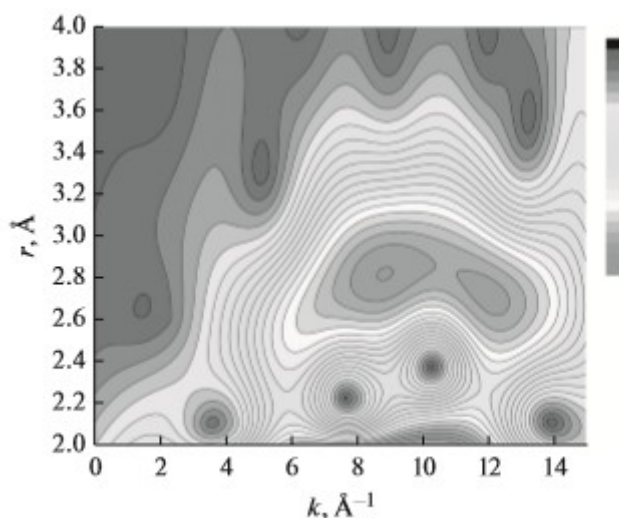


Рисунок 12 – WT-карта вейвлет-преобразования EXAFS комплекса меди (9а) для области $r = 2-4 \text{ \AA}$

Найдено, что комплекс 9а имеет первую КС, состоящую из четырех атомов азота и кислорода на расстоянии $1,95 \text{ \AA}$ и КС, соответствующую расстоянию Cu...Cu с $R = 3,03 \text{ \AA}$. Наилучшая модель локального строения для комплекса 9б состоит из первой КС из четырех атомов азота и кислорода со средним

расстоянием Co...N/O 2,05 Å и КС, соответствующей расстоянию Co...Co с R = 2,99 Å.

Таким образом, в результате проведенного исследования получены новые биядерные комплексы Co(II), Cu(II) и Pd(II), строение которых установлено методами элементного анализа, ИК, ЯМР-спектроскопии, рентгеновской спектроскопии поглощения. Температурные магнетохимические исследования комплексов меди и кобальта свидетельствуют об их димерном строении и сильном антиферромагнитном обменном взаимодействии между атомами металлов. Димерные структуры комплексов подтверждены также данными, полученными из анализа EXAFS рентгеновских краев поглощения. Наличие гидроксиметильной группы вместо гидроксигруппы в аминной части лиганда в полученных биядерных комплексах приводит к реализации структур с двумя шестичленными металлоциклами (в отличие от пяти- и шестичленного) с мостиковыми атомами кислорода и увеличению силы обменного взаимодействия между парамагнитными центрами.

ВЫВОДЫ

1. Синтезирована и описана лигандная система: 2-(N-тозиламино)бензаль-2'-(гидроксиметил)анилин.

2. Получены новые комплексные соединения с переходными металлами - кобальтом(II), медью(II) и палладием (II).

3. Строение и свойства азометина и металлохелатов на его основе изучены методами элементного анализа, ИК-, ЯМР – спектроскопии, магнетохимии, EXAFS и XANES рентгеновских спектров поглощения.

Установлено, что металлокомплексы Co(II), Cu(II) – биядерные и с антиферромагнитным обменным взаимодействием между атомами металлов. Комплекс Pd(II) по своей природе диамагнитен, однако, ЯМР-спектральные исследования свидетельствуют об образовании димерных структур.

4. Наличие гидроксиметильной группы вместо гидроксигруппы в аминной части лиганда в полученных биядерных комплексах приводит к реализации структур с двумя шестичленными металлоциклами (в отличие от пяти- и шестичленного) с мостиковыми атомами кислорода и увеличению силы обменного взаимодействия между парамагнитными центрами.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Алдошин, С.М. На пути к фотопереключаемым магнитам / С.М. Алдошин // Изв. АН Сер. Хим. - 2008. –№ 4. – С. 673-703.

2 Бучаченко, А. Л. От химической экзотики – к молекулярным магнетикам и спиновому компьютеру / А.Л. Бучаченко // Вестник Уральского отделения РАН. – 2009. – №1. – С. 41 – 44.

3 Луков, В.В. Молекулярные магнетики: экспериментально-теоретические основы дизайна магнитных материалов будущего / В.В. Луков, В.А.Коган, И.Н.Щербаков, Л.Д. Попов, С.И. Левченков. // Вестник Южного Научного Центра РАН. – 2011. –№1. – С. 24 – 41.

4 Минкин, В. И. Бистабильные органические, металлоорганические и координационные соединения для молекулярной электроники и спинтроники // Изв. АН. Сер.хим. - 2008. - № 4. - С. 673–703.

5 Молекулярные магнетики – перспективные материалы будущего: методическое пособие. – Казань: Изд-во ФГБУН ИОФХ, 2013. – 25 с.

6 Богомяков, А.С. Рентгеноспектральные, магнето- и квантохимические исследования строения и свойств биядерных комплексов меди(II) / А.С.Богомяков, А.С. Бурлов, И.С.Васильченко, В.Г. Власенко, Д.А.Гарновский, Я.В.Зубавичус, С.И. Левченков, С.А.Николаевский, А. Г.Стариков, А. И. Ураев // Журнал общей химии. – 2012. - № 11. - С. 1778-1784

7 Бурлов, А.С. Синтез и магнитные свойства новых биядерных комплексов меди(II) с тридентатными азометиновыми лигандами / А.С. Бурлов, В.Н.Икорский, А.И. Ураев, Ю.В. Коциенко, И.С. Васильченко, Д.А.Гарновский, Г.С.Бородкин, С.А. Николаевский, А.Д. Гарновский //Журнал общей химии. - 2006. - №8. - С. 1337-1342.

8 Бурлов, А.С. Синтез, строение, магнитные свойства биядерных металлохелатов 2-(N-тозиламино)бензаль-2'(гидроксиметил)анилина / А.С. Бурлов, В. Г. Власенко, Ю. В. Коциенко, С. И. Левченков, И. В. Панков, Я. В.

Зубавичус, А. Л. Тригуб, Г. С. Бородкин, Т. А. Мазепина, Д. А. Гарновский, А. И. Ураев. // Координационная химия. – 2016. - №4. – С. 237-244.

9 Луков, В.В. Современные исследования в области молекулярных магнетиков: состояние, проблемы, перспективы / В.В. Луков, В.А. Коган, С.И. Левченков, И.Н. Щербаков, Л.Д. Попов // Координационная химия.- 2015. - Т. 41.- № 1. - С. 3-18.

10 Коган, В.А. Особенности магнитного обмена в би- и полиядерных комплексах переходных металлов с гидразонами и азометинами /В.А. Коган, В.В.Луков, И.Н. Щербаков. //Координационная химия.– 2010. –№ 6. – С. 403–432.

11 Гарновский, А.Д. Молекулярный дизайн координационных соединений азометинов /А. Д.Гарновский,А. С. Бурлов, И. С. Васильченко, Д. А. Гарновский,А. И. Ураев, Е. В. Сенникова// Координационная химия. – 2010. – Т. 36. - №2. – С. 83 – 98.

12 Молекулярные магнетики – от теоретических знаний к практическому применению. Методическое пособие / Л.Р. Шакирова, И.А. Безкишко. – Казань: Изд-во ФГБУН ИОФХ, 2013. – 34 с.

13 Келлерман, Д. Г. Магнетохимия: учеб. – метод. пособие / Д.Г. Келлерман. – Екатеринбург: Из-во Уральского Государственного ун-та, 2008. – 156 с.

14 Калининков, В.Т. Введение в магнетохимию. Метод статистической магнитной восприимчивости: учеб. для вузов / В.Т. Калининков, Ю.В. Ракитин. – М.: Наука. - 1984. – 240 с.

15 Гарновский, А.Д. Современные аспекты синтеза металлокомплексов / А.Д. Гарновский, И.С. Васильченко, Д.А.Гарновский. – Ростов н/Д: ЛаПО, 2000. – 355 с.

16 Скопенко В.В. Координационная химия: учеб. пособие / В.В. Скопенко, А.Ю.Цивадзе, Л.И.Савранский, А.Д. Гарновский– М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 487 с.

17 Коган, В.А. Некоторые проблемы магнетохимии биядерных комплексов переходных металлов с гидразонами / В.А. Коган, В.В. Луков // Координационная химия. - 1997. – Т. 23, № 1. – С.18 - 30.

18 Коган, В.А., Луков В. В. Стереохимия обменного фрагмента M_2O_2 и магнитные свойства биядерных комплексов на основе гидразонов / В.А. Коган, В.В. Луков // Координационная химия. - 1993. - Т. 19, №6. - С. 476-486.

19 Коган, В.А. Магнетохимия гомо- и гетеробиядерных комплексов с бис-гидразонами 2,6- диформил – 4 – R – фенолов / В.А.Коган, В.В. Луков // Координационная химия. - 2004. – Т. 30. - № 3. – С.219 - 227.

20 Коган, В.А., Луков В. В. Стереохимия обменного фрагмента M_2O_2 и магнитные свойства биядерных комплексов на основе гидразонов / В.А. Коган, В.В. Луков// Координационная химия. - 1993. - Т. 19. - № 6. - С. 476-486.

21 Драго, Р. Физические методы в химии: учеб. для вузов / Р. Драго. – М.: Мир, 1981. – Т. 1. – 423 с.; Т. 2. – 455 с.

22 Власенко, В.Г. Использование EXAFS спектроскопии для установления строения комплексных соединений: учеб. - метод, пособие / В.Г. Власенко. – Ростов-на-Дону: Изд-во Южного федерального ун-та, 2007. –34 с.

23 Кочубей, Д. И. EXAFS и XANES спектроскопия: учеб. – метод, пособие / Д. И. Кочубей, В. В. Канажевский. – М.: ИК СО РАН им. Борескова, 2009. – 30 с.

24 Korchagin, Denis V. Halogen atom effect on the magnetic anisotropy of pseudotetrahedral Co(II) complexes with a quinoline ligand / Denis V. Korchagin, Gennadii V. Shilov, Sergey M. Aldoshin, Roman B. Morgunov, Artem D. Talantsev, Elena A. Yureva / Polyhedron 102 (2015) 147–151/ DOI: [10.1016/j.poly.2015.09.044](https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.09.044)

25 Vallejo, Julia. Guest-Dependent Single-Ion Magnet Behaviour in a Cobalt(II) Metal-Organic Framework / Julia Vallejo, Francisco R. Fortea-Perez, Emilio Pardo, Samia Benmansour, Isabel Castro, J. Krzystek, Donatella Armentano, and Joan Cano / Chem. Sci., 2016, 7, 2286-2293 / DOI: [10.1039/C5SC04461H](https://doi.org/10.1039/C5SC04461H)

26 Гарновский, Д.А. Электрохимический синтез, свойства и строение комплексов меди, никеля и кобальта тридентатного тозиламинофункционализированного меркаптопиразолсодержащего основания Шиффа / Д.А. Гарновский, С.И. Левченков, Г.Г. Александров, В.Г. Власенко, Я.В.

Зубавичус, А.И. Ураев, А.С. Бурлов // Координационная химия. - 2017. – Т. 43. - № 3. – С. 147-155.

27 Щербаков, И.Н. Биядерный комплекс меди (II) с бис-азометином на основе 1,3-диаминопропанола-2 и 4-гидрокси-3-формилкумарина: кристаллическая структура и магнитные свойства / И.Н. Щербаков, С.И. Левченков, Л.Д. Попов, Г.Г. Александров, Л.Н. Этметченко, В.А. Коган // Координационная химия.- - 2015. - Т. 41.- № 2. - С. 67-74.

28 Левченков, С.И. Влияние мостиковой координации ДМСО на характер обменного взаимодействия в биядерном комплексе меди (II) с несимметричным обменным фрагментом / С.И. Левченков, И.Н. Щербаков, Л.Д. Попов, В.Г. Власенко, К.Ю. Супоницкий, А.А. Цатурян, В.В. Луков, В.А. Коган // Координационная химия. - 2014. - Т. 40. - № 8. - С. 451-459.

29 Левченков, С.И. Влияние природы немостиковых донорных атомов на структуру и магнитные свойства биядерных комплексов меди (II) с гетероциклическими азометиновыми лигандами //Журнал структурной химии. – 2015. – Т. 56. - № 1. – С. 113-120.

30 Burlov, Anatolii S./ Synthesis, XAFS and X-ray structural studies of mono- and binuclear metal-oxo complexes of N,O,O (N,O,S) tridentate Schiff base pyrazole derived ligands / Anatolii S. Burlov, Ali I. Uraev, Dmituii A. Garnovskii, Konstantin A. Lyssenko. Valery G/ Vlasenko, Sergey I. Levchenkov, Igor S/ Vasilchenko, Vladimir I. Minkin //J// of Molecular Structur. – 2014. – V. 1064. – P. 111 – 121.

31 Пестов, А. В. Хелатные комплексы меди и никеля с полидентатными N, O-лигандами: строение и магнитные свойства многоядерных комплексов /А. В. Пестов, П. А. Слепухин, В. Н. Чарушин // Успехи химии - 2015. - Т. 84. - № 3. - С. 310-333.