

На правах рукописи



БОНДАРЕНКО Михаил Александрович

**ПОДЗАМЕЩЕННЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ КАРБОКСИЛАТЫ Cu(II)  
И Zn(II): СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА**

1.4.1. Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Новосибирск, 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

**Научный руководитель:**

доктор химических наук, профессор РАН, ведущий научный сотрудник  
Адонин Сергей Александрович

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, профессор исследовательской школы химических и биомедицинских технологий Постников Павел Сергеевич  
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск

кандидат химических наук, заведующий лабораторией  
Семенов Николай Андреевич  
ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург

Защита состоится «21» июня 2023 г. в 12 часов на заседании диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН по адресу: просп. Ак. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН и на сайте организации по адресу:

<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «27» апреля 2023 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор химических наук, доцент



А.С. Потапов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Карбоксилатные комплексы являются классическими объектами координационной химии. История их изучения насчитывает многие десятилетия; соединения этого класса отличаются необычайным структурным разнообразием. Их строение зависит от природы металлоцентра и используемых лигандов, противоионов, соотношения реагентов, а также условий синтеза. Спектр применения таких соединений чрезвычайно широк и включает катализ, создание люминесцентных, магнитных и иных материалов.

Комплексы металлов способны претерпевать процессы самосборки в супрамолекулярные ассоциаты, выступая, таким образом, в роли строительных блоков. Эти процессы могут протекать как в твердом теле (в процессе образования кристаллических фаз), так и в растворах. Как правило, доминирующую роль в процессах самосборки играют водородная связь (ВС) и  $\pi$ -стэкинг. Однако существуют и иные, изученные в меньшей степени типы нековалентных взаимодействий. Среди них можно особо выделить галогенную связь (ГС), возникающую в случаях, когда атом галогена, присутствующий в строительном блоке, играет необычную для него роль электрофила. Изучению ГС посвящено множество современных работ, более того, показано, что этот тип нековалентных контактов способен оказывать существенное влияние не только на строение супрамолекулярных ассоциатов, но и на физико-химические свойства, в том числе люминесцентные, сенсорные и др.

Исходя из самой природы ГС, можно предположить, что иодсодержащие ароматические карбоксилаты представляют собой подходящие строительные блоки в силу акцепторной природы карбоксилатной группы, которая способна обеспечить «стягивание» электронной плотности и образование на атомах иода выраженной  $\sigma$ -дырки. Немаловажно, что многие из соответствующих кислот являются коммерчески доступными или могут быть синтезированы с использованием сравнительно простых методов. Однако, анализ литературы показывает, что несмотря на то, что структуры многих подобных комплексов ранее были описаны, данные об использовании галогензамещённых карбоновых кислот именно как строительных блоков для получения систем с ГС очень скудны. Вместе с тем в тех случаях, когда такие системы все же рассматриваются именно в этом контексте, часто оказывается, что ГС существенно влияет на релевантные физико-химические свойства.

Таким образом, получение комплексов, в том числе гетеролигандных, с анионами иодзамещённых карбоновых кислот, изучение их строения и

свойств является задачей, актуальной в контексте современных трендов фундаментальной координационной химии.

### **Степень разработанности темы работы**

Химия карбоксилатных комплексов Cu(II) и Zn(II) изучается уже на протяжении долгого времени, однако систематических исследований комплексов на основе иодзамещённых ароматических карбоновых кислот в качестве строительных блоков для систем с галогенной связью не проводилось. Опубликовано небольшое число статей, описывающих кристаллические структуры 2-иодбензоатных комплексов, преимущественно 3*d*-элементов; описаны также единичные структуры 3,5-дииодсалицилатных комплексов. Строение соединений, содержащих пентаиодбензоатные лиганды, ранее описано не было.

Главная причина, обуславливающая выбор в качестве объектов исследований комплексы Cu(II) и Zn(II) – хорошая изученность их координационной химии, т.е. богатый материал сравнения. Кроме того, некоторые из них отличаются рядом привлекательных свойств, в том числе биологическая (бактерицидная, фунгицидная и др.) активность, способность выступать в качестве строительных блоков для пористых материалов и др.

Учитывая структурное и функциональное разнообразие карбоксилатных комплексов меди и цинка, введение «строительных блоков», способных к образованию ГС, способно стать новым рычагом управления не только структурными мотивами, но и свойствами материалов, что в дальнейшем может привести к улучшению их функциональных характеристик.

**Целью** данной работы является получение новых комплексов меди и цинка с рядом анионов иодзамещённых кислот, а именно 2-иодбензойной (HIBA), 3,5-дииодсалициловой (H<sub>2</sub>DISA) и пентаиодбензойной (HPIBA), и изучение особенностей их супрамолекулярной самоорганизации в твердом теле.

Для достижения данной цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. Разработка и оптимизация новых эффективных методов синтеза комплексных «строительных блоков» для супрамолекулярных систем на основе Cu(II) и Zn(II) с использованием вышеупомянутых лигандов,
2. Определение структуры полученных соединений методом РСА и описание особенностей супрамолекулярных взаимодействий в твердом теле,
3. Характеризация выделенных в чистом виде комплексов совокупностью физико-химических методов.

### **Научная новизна работы**

Данное исследование, в первую очередь, было направлено на изучение структурной химии карбоксилатных комплексов Cu(II) и Zn(II), а также развитие подходов к их получению. В рамках данной работы получено и охарактеризовано 52 новых комплекса меди и цинка: 15 – 2-иодбензоатных, 31 – 3,5-дииодсалицилатных и 6 – пентаиодбензоатных. Для 2-иодбензоатного лиганда ранее были описаны структуры менее чем 5 комплексов, а для пентаиодбензоатного – координационные соединения не были известны в принципе.

Показано, что результатом реакции солей меди и цинка с 2-иодбензойной кислотой и различными лигандами семейства пиридина чаще всего становятся биядерные комплексы со структурой типа «китайского фонарика» ( $M = Cu, Zn$ ); получены также трёхъядерные комплексы ( $M = Zn$ ). 3,5-дииодсалицилатные комплексы меди отличаются разнообразием структурных типов: в зависимости от условий реакции и природы вспомогательного N-донорного лиганда, образуются моно-, би-, трех-, тетраядерные соединения, а также одномерные координационные полимеры. Для ряда из них изучены магнитные свойства; показано, что в зависимости от строения могут наблюдаться как ферромагнитные, так и антиферромагнитные обменные взаимодействия. В отличие от Cu(II), Zn(II) образует только моноядерные гетеролептические 3,5-дииодсалицилаты. Получены первые пентаиодбензоатные комплексы; в случае как Cu(II), так и Zn(II), они имеют моноядерное строение. Показано, что они образуют обширную систему галогенных связей в твердом теле. Особенности ГС изучены теоретическими методами.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Получена информация о методах синтеза новых строительных блоков для систем с галогенной связью на основе Cu(II) и Zn(II). Синтезированы, выделены в чистом виде и охарактеризованы многочисленные новые 2-иодбензоатные, пентаиодбензоатные и 3,5-дииодсалицилатные комплексы меди и цинка. Разработанные методики являются отлично воспроизводимыми, что проверено в рамках данной работы. Данные о структурных особенностях, термической стабильности, спектроскопические и магнитные характеристики полученных комплексов представляют собой теоретическую ценность и вносят вклад в развитие современного материаловедения. Полученные данные о возможности образования галогенной связи представленными строительными блоками могут быть использованы для создания соответствующих супрамолекулярных систем на их основе. Структурные данные для всех полученных соединений депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CSD) и доступны научной общественности.

### **.Методология и методы исследования**

Объектами исследования выступали комплексы Zn(II) и Cu(II) различной ядерности, полученные в кристаллическом виде по разработанным и оптимизированным в рамках данной работы синтетическим методикам. Установление строения комплексов проводилось методом рентгеноструктурного анализа (РСА) монокристаллов, что позволяло в дальнейшем провести квантово-химические расчёты с использованием подхода QTAIM. Фазовая чистота поликристаллических образцов подтверждалась с помощью рентгенофазового анализа (РФА), после чего проводился элементный CHN-анализ (ЭА), термогравиметрический анализ (ТГА), для ряда полиядерных комплексов Cu(II) проводилось измерение магнитной восприимчивости, а для некоторых комплексов Zn(II) использовалась УФ-видимая спектроскопия.

### **Положения, выносимые на защиту**

- методы синтеза новых комплексов Cu(II) и Zn(II);
- данные о кристаллических структурах полученных соединений;
- результаты исследования состава, строения и свойств полученных соединений совокупностью физико-химических методов.

### **Личный вклад автора**

Диссертантом выполнен весь объём экспериментальных исследований, связанных с синтезом новых соединений и получением монокристаллов для РСА. Анализ литературных данных по теме диссертации выполнен автором. Обсуждение и интерпретация данных, полученных с использованием различных перечисленных выше физико-химических методов, а также подготовка научных публикаций проводились совместно с соавторами статей и научным руководителем при непосредственном участии диссертанта.

### **Апробация результатов**

Результаты исследований были представлены на международных и российских конференциях:

1. XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Туапсе, 2021 г.);
2. XII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (ИОНХ РАН, Москва, 2022 г.);
3. Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022» (МГУ, Москва, 2022 г.);
4. XXIII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (ТПУ, Томск, 2022 г.);

5. XIX Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, 2022 г.);

6. VI Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022 (ИНХ СО РАН, Новосибирск, 2022 г.).

### **Публикации**

Результаты работы опубликованы в виде 9 статей в международных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus. По теме работы в материалах российских и международных конференций опубликованы тезисы 6 докладов.

### **Степень достоверности результатов**

Достоверность результатов исследований обеспечивается высоким теоретическим и экспериментальным уровнем выполнения исследования, на что указывают воспроизводимость и согласованность экспериментальных данных, полученных набором различных физико-химических методов. Большая часть результатов диссертационной работы опубликована в рецензируемых журналах высокого уровня, что говорит о признании результатов мировым научным сообществом.

### **Соответствие специальности 1.4.1 Неорганическая химия**

Диссертационная работа соответствует пунктам:

1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе.

2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами.

3. Химическая связь и строение неорганических соединений.

4. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.

5. Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные.

6. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов.

### **Объём и структура работы**

Работа изложена на 149 страницах, и содержит 76 рисунков, 11 таблиц. Состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, основных результатов и выводов, списка литературы (372 источника) и 19 приложений.

Работа выполнялась в соответствии с планом НИР ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск). Кроме того, работа поддерживалась грантами РФФИ №19-43-540005 и №20-33-70010. Результаты исследования были отмечены стипендией

Правительства Российской Федерации (2021-2023 уч. г.), стипендией президента Российской Федерации (2021-2023 уч. г.) и стипендией имени академика А.В. Николаева за большие успехи в научной работе (2021-2022 уч. г.).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** приведено обоснование актуальности работы и описана степень разработанности темы диссертационного исследования, сформулированы цели и задачи работы, описаны методология и методы исследования, а также изложены основные положения, выносимые на защиту, и научная новизна полученных результатов.

В **первой главе** диссертации приводится историческая справка по истории изучения ГС, методы ее характеристики, влияние на свойства материалов, примеры использования в различных областях (пористые материалы, катализ, оптические системы). Во второй части литературного обзора рассмотрены карбоксилатные комплексы Cu(II) и Zn(II) различной ядерности и геометрического окружения иона металла: моно-, би-, трёх- и полиядерные соединения. Отмечается, что данные соединения редко рассматривались в контексте ГС.

Во **второй главе** диссертации приведён перечень использованных реактивов и оборудования. Установление кристаллической структуры методом PCA проводилось на дифрактометрах New Xcalibur (Agilent Technologies), оборудованным детектором CCD AtlasS2, с излучением MoK $\alpha$  ( $\lambda=0.71073$  Å) при T = 130 K и Bruker D8 Venture с детектором CMOS PHOTON III и источником I $\mu$ S 3.0 (излучение MoK $\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å) при 150 K. Рентгенофазовый анализ поликристаллов проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK $\alpha$  излучение, Ni фильтр, диапазон 5–60° 2 $\theta$ , шаг 0.03° 2 $\theta$ , накопление 1 с.). Термогравиметрический анализ проводили на термоанализаторе Netzsch STA 449 F1 Jupiter1. Элементный анализ проводился при помощи CHNS-анализатора vario MICRO cube. Квантово-химические расчеты проводились в программных пакетах ADF 2017, ADF 2021, Gaussian 09.

Квантово-химические расчеты основаны на теории функционала плотности (DFT) в рамках теории Бейдера (метод QTAIM). В расчетах использован функционал M06 с применением базисных множеств DZP-DKH. Для расчетов был использован программный пакет Gaussian.

Спектры возбуждения люминесценции и эмиссии, а также времена жизни фотолюминесценции регистрировали на спектрофлуориметре Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon) с охлаждаемым модулем регистрации фотонов PC177CE-010, оснащённым ФЭУ R2658. Магнитную восприимчивость ( $\chi$ ) поликристаллических образцов измеряли на SQUID-

магнетометре MPMSXL фирмы «Quantum Design» в температурном интервале 2–300 К при напряженности магнитного поля 5 кЭ.

Помимо этого, приведены методики получения новых комплексов Cu(II) и Zn(II) на основе анионов 2-йодбензойной, 3,5-дйодсалициловой и пентайодбензойной кислот.

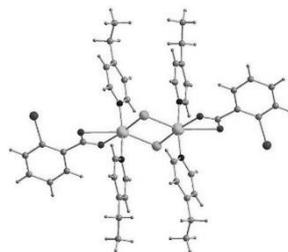
**Третья глава** посвящена обсуждению полученных результатов. В каждом подразделе отдельно рассматриваются соответствующие карбоксилатные комплексы: их строение, особенности нековалентных контактов, а также все методы их характеристики.

### Иодбензоаты Cu(II)

Для получения новых соединений проведена серия экспериментов с варьированием следующих параметров: а) соль  $\text{Cu}^{2+}$  (хлорид либо нитрат), б) соотношение реагентов (основание/кислота = 1 или 2) и в) пиридиновый лиганд. Практически все продукты были успешно идентифицированы как однофазные образцы посредством РФА. Термическую стабильность чистых фаз исследовали с помощью ТГА.

В основном (независимо от стартовой соли металла, соотношения реагентов и используемого пиридинового производного) в результате реакции образовывался комплекс  $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{IBA})_4]$  (**A2**) со строением типа «китайский фонарик» с координированными молекулами ацетонитрила в апикальных положениях.

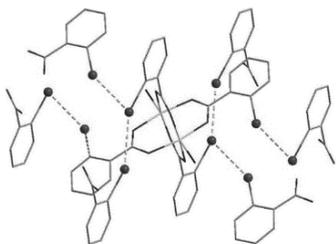
Реакции с  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  обычно приводили к образованию нейтральных хлоридных комплексов типа  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$ . Соединение  $[\text{Cu}(3,4\text{-MePy})_2\text{Cl}_2]$  (**A8**) также принадлежит к этому семейству; его геометрия типична для данного класса (плоскоквадратная,  $\text{Cu}-\text{Cl} = 2.292 \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu}-\text{N} = 2.001 \text{ \AA}$ ). Случай 4-EtPy – исключение из этого правила: образуется гетеролептический биядерный комплекс  $[\text{Cu}_2(4\text{-EtPy})_4(\text{IBA})_2\text{Cl}_2]$  (**A5**) (рис. 1). В его структуре координационная сфера каждого из атомов меди состоит из двух 4-EtPy ( $\text{Cu}-\text{N} = 1.994\text{--}2.007 \text{ \AA}$ ), одного карбоксилатного лиганда ИВА, связанного квазибидентатно ( $\text{Cu}-\text{O} = 1.988$  и  $2.614 \text{ \AA}$ ; последнюю можно рассматривать скорее как семикоординацию) и двух  $\mu_2$ -мостиковых хлоридных лигандов ( $\text{Cu}-\text{Cl} = 2.319$  и  $2.680 \text{ \AA}$ , соответственно).



**Рисунок 1.** Структура комплекса  $[\text{Cu}_2(4\text{-EtPy})_4(\text{IBA})_2\text{Cl}_2]$

Реакции нитрата меди(II), HIBA и ряда пиридинов также приводят к образованию комплексов типа «китайского фонарика»  $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{IBA})_4]$  ( $\text{L} = \text{Py}$  (**A1**), 2-MePy (**A3**), 4-MePy (**A4**), 4-EtPy (**A6**), 2,3-MePy (**A7**), 3,4-MePy (**A9**) и 3,5-MePy (**A10**)).

**ГС в иодбензоатах Cu(II).** Сравнение расстояний I...I с суммой Ван-дер-Ваальсовых радиусов для двух атомов иода (3.98 Å по Бонди) позволяет предположить наличие соответствующих нековалентных взаимодействий в ряде случаев. В **A2** они образованы атомами I двух из четырех лигандов ИВА (I...I = 3.723 Å), соединяя звенья  $[\text{Cu}_2(\text{IBA})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  в бесконечные зигзагообразные фигурные цепочки. Учитывая углы во фрагменте C–I–I (138.0°), эти контакты следует отнести к типу I (эффекты упаковки). Почти идентичный мотив связывания был обнаружен в **A9** (I...I = 3.701 Å). Взаимодействия I...I отсутствуют в **A1**, **A3**, **A5**, **A6**, **A7** и **A10**. Наиболее сложная система таких контактов присутствует в структуре **A4** (рис. 2; пиридиновые лиганды сокращены до атомов N). Задействованы все атомы иода каждого звена  $[\text{Cu}_2(\text{IBA})_4(4\text{-MePy})_2]$ ; имеются более короткие (3.544 Å) и более длинные (3.933 Å) контакты, так что образуется двумерная супрамолекулярная структура.



**Рисунок 2.** Структура комплекса  $[\text{Cu}_2(\text{IBA})_4(4\text{-MePy})_2]$

Как видно из полученных нами данных, хотя образование биядерных карбоксилатных комплексов типа «китайского фонарика» наиболее характерно для Cu(II) в комбинации с 2-иодбензоатными лигандами, в некоторых случаях использование галогенсодержащего источника меди может привести к образованию менее распространенных гетеролептических комплексов (см. **A5**). С другой стороны, структурные данные говорят скорее о том, что потенциал этого легкодоступного лиганда в качестве строительного блока ГС довольно ограничен.

### Диодсалицилаты Cu(II)

В первой серии экспериментов мы использовали для депротонирования  $\text{H}_2\text{DISA}$  триалкиламины, предполагая их меньшую способность выступать в роли лигандов, так что можно было бы ожидать хелатной координации DISA.

Реакции между  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  или  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{DISA}$  и  $\text{R}_3\text{N}$  в соотношении 1:2:4 всегда приводят к образованию комплексов, принадлежащих к одному структурному типу, независимо от природы медьсодержащего прекурсора. Происходит депротонирование как карбоксилатных, так и 2-гидроксогрупп с образованием моноядерных анионных комплексов  $(\text{R}_3\text{NH})_2[\text{Cu}(\text{DISA})_2]$  (R = Et (**E1**), Pr (**E3**) и Bu (**E5**)), где дианионы DISA<sup>2-</sup> координируются по хелатно-бидентатному типу. Длины связи Cu–O находятся в диапазоне 1.896–1.918 Å. В **E1** и **E3** наблюдается образование контактов I...O с расстояниями 3.157 Å и 3.362 Å, соответственно (суммы

соответствующих радиусов Ван-дер-Ваальса (Бонди) для I и O составляют 3.50 Å), а в **E5** – I...I 1 и 2 типа (3.849 и 3.805 Å).

При изменении соотношения реагентов на 1:2:2 и в реакции с CuCl<sub>2</sub> нами было выделено 2 биядерных гетеролептических комплекса со строением типа {Cu<sub>2</sub>(OOCR)<sub>4</sub>L<sub>2</sub>} при использовании Pr<sub>3</sub>N и Bu<sub>3</sub>N. В случае (Pr<sub>3</sub>NH)<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>(HDISA)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>] (**E2**) к каждому иону меди координировано по 4 мостиковых карбоксилатных лиганда и 1 хлорид-иону в апикальном положении. Такая координация галогенидного лиганда является довольно редкой: из более чем 1,5 тысяч структур биядерных карбоксилатов известно всего 25 аналогичных случаев.

Схожее строение наблюдается у (Bu<sub>3</sub>NH)<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>(HDISA)<sub>5</sub>Cl]·CH<sub>3</sub>CN (**E4**; рис. 3), однако вместо одного из хлорид-ионов к Cu(II) монодентатно координирован салицилатный лиганд, который участвует в образовании ГС I...I (3.913 Å).

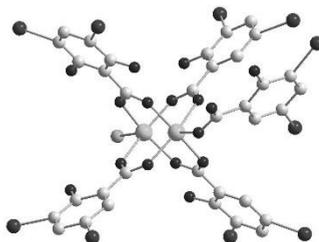
В этих структурах 2-гидроксогруппы звеньев DISA разупорядочены по двум позициям с заселенностью 0.5/0.5, оставаясь при этом протонированными.

Как в случае HIBA, с H<sub>2</sub>DISA также был получен ацетонитрильный комплекс [Cu<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>(DISA)<sub>4</sub>] (**E9**). По строению от относится к описанному выше типу «китайского фонарика»; в терминальных позициях к Cu(II) координированы молекулы CH<sub>3</sub>CN.

При переходе к различным замещённым пиридинам, которые могут играть двойную роль (как основание для депротонирования H<sub>2</sub>DISA, так и лиганд), мы обнаружили, что разнообразие продуктов резко возрастает. В зависимости от источника меди, соотношения реагентов и других условий могут образовываться моно-, би-, трёх- и четырёхъядерные дискретные комплексы, а также одномерные координационные полимеры.

Получено 4 моноядерных комплекса типа [CuL<sub>2</sub>(HDISA)<sub>2</sub>] – с L = Py (**E6**), 2-МеPy (**E8**), 3-МеPy (**E11**) и 3,5-МеPy (**E24**). Cu имеет плоскоквадратное окружение, состоящее из двух лигандов HDISA с протонированной OH-группой и двух пиридинов, соответственно, в транс-положениях. В **E6** есть как I...O (3.417 Å), так и I...I (3.761 Å)-взаимодействия с участием 5-I и 3-I заместителей, соответственно, формируя 2D супрамолекулярный полимер; в **E11** аналогичный набор контактов дает уже 3D полимер; в то время как в **E24** есть только слабые I...I взаимодействия 3-I заместителей (3.938 Å).

Биядерные комплексы [Cu<sub>2</sub>L<sub>4</sub>(HDISA)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] образуются в трёх случаях (L = 3-МеPy (**E12**), 3,4-МеPy (**E20**) и 3,5-МеPy (**E22**)), где в качестве прекурсора использовали CuCl<sub>2</sub>. Атомы Cu связаны двумя μ<sub>2</sub>-мостиковыми



**Рисунок 3.** Структура анионной части комплекса (Bu<sub>3</sub>NH)<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>(HDISA)<sub>5</sub>Cl]

атомами хлора. Координационная сфера каждого иона Cu(II) дополняется двумя пиридиновыми лигандами и одним HDISA, координированным карбоксилатной группой. Лишь в структуре **E22** имеются взаимодействия I...O (3.253 Å) между не участвующим в координации атомом O карбоксилатной группы и атомом I в 5 положении, что приводит к связыванию в одномерную цепочку.

Трёхъядерные комплексы  $[\text{Cu}_3\text{L}_6(\text{HDISA})_2\text{Cl}_4]$  можно представить как производные рассмотренного выше  $[\text{Cu}_2\text{L}_4(\text{HDISA})_2\text{Cl}_2]$  с «встроенным» в середину молекулы звеном  $\{\text{Cu}_2\text{Cl}_2\}$  (рис. 4). Ранее такой тип карбоксилатов меди был неизвестен. Были выделены два его представителя – L = 4-MePy (**E15**) и 4-EtPy (**E18**). Интересно, что две связи Cu–μ<sub>2</sub>-Cl сильно вытянуты (2.877 и 2.957 Å в **E15** и **E18** соответственно). В **E18** имеются слабые (3.895 Å) контакты I...I между соседними молекулами, формирующие одномерную цепочку.

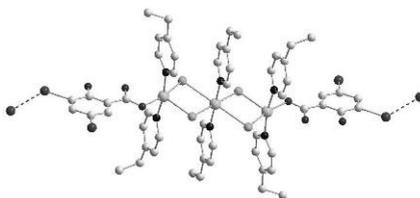


Рисунок 4. Структура комплекса  $[\text{Cu}_3\text{L}_6(\text{HDISA})_2\text{Cl}_4]$

Зачастую в реакциях с  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  нами были выделены тетраэдрные продукты  $[\text{Cu}_4\text{L}_4(\text{DISA})_4]$  с L = Py (**E7**), 3-MePy (**E13**), 4-MePy (**E17**), 4-EtPy (**E19**), 3,4-MePy (**E21**), 3,5-MePy (**E23**) и 2,6-MePy (**E25**). Они состоят из четырех атомов меди, образующих правильный либо несколько искаженный тетраэдр. Молекулы DISA полностью депротонированы; как карбоксилатные, так и гидроксо-атомы O участвуют в координации. Таким образом, окружение меди представляет собой искажённый квадрат. На рис. 5 показаны только основные структурные звенья данных комплексов.



Рисунок 5. Структура комплекса  $[\text{Cu}_4\text{L}_4(\text{DISA})_4]$

Этот мотив редко встречается в карбоксилатах меди – схожие ранее встречались только в гетеролептических лактатах. Нековалентные взаимодействия отсутствуют в комплексах **E7**, **E19** и **E21**. В то же время, для **E13**, **E17** и **E25** наблюдается формирование контактов I...I (3.764–3.978 Å). В случае **E23** также имеются контакты I...O (3.426 Å).

Получено 2 координационных полимера  $\{[\text{CuL}(\text{DISA})]\}_n$  **E10** и **E16** (L = 2-MePy или 4-MePy, соответственно) (рис. 6;

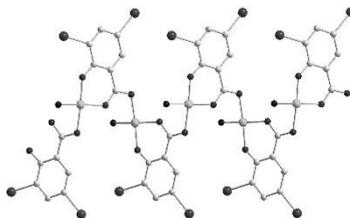


Рисунок 6. Структура комплекса  $\{[\text{CuL}(\text{DISA})]\}_n$

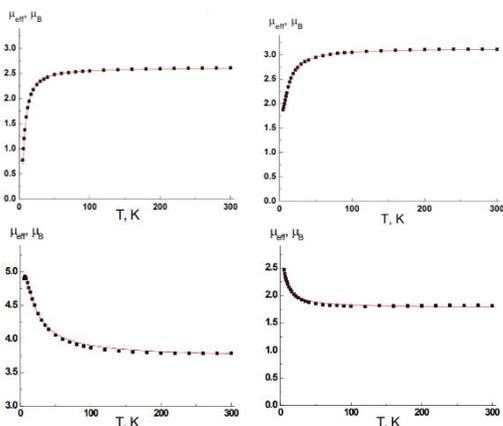
пиридиновые лиганды сокращены до атомов N). В **E10** ГС I...I (3.909 Å) связывает полимерные цепочки в слои за счёт взаимодействия 3-И заместителей. В **E16** наблюдается ГС I...I, в формировании которой принимают участие оба атома I. В результате образуется 3D супрамолекулярный полимер, в котором цепочки координационного полимера связаны друг с другом ГС (3.676 Å).

При использовании в качестве исходной соли меди CuI нами был получен уникальный в своём роде комплекс (4-МеPyH)[Cu(4-МеPy)(HDISA)(DISA)]·CH<sub>3</sub>CN (**E14**), который не удалось получить при использовании других прекурсоров. Он является моноядерным; плоскоквадратное окружение Cu состоит из трех атомов O (два из них – карбоксильные, а третий гидроксо-группы) и 1 атома N. Между моноядерными фрагментами имеется ГС I...I = 3.822–3.879 Å, образующая плоский супрамолекулярный полимер.

Нами было проведено измерение магнитной восприимчивости для комплексов различной ядерности. Было показано, что для би- (**E12**) и трёхядерного (**E18**) комплексов магнитный момент при 300К составляет 2.6 и 3.1  $\mu_B$ , соответственно, что согласуется с теоретическими значениями для спинового момента. С понижением температуры ниже 50К наблюдается его уменьшение, связанного со слабыми антиферромагнитными взаимодействиями между спинами меди в обоих соединениях.

В случае тетраядерного комплекса **E17** и координационного полимера **E10** при понижении температуры наблюдаются обменные взаимодействия ярко выраженного ферромагнитного характера с увеличением магнитного момента до 4.9 и 2.4  $\mu_B$ .

Таким образом, нами показано, что 3,5-диодсалицилаты Cu(II) в присутствии вспомогательных лигандов способны к самосборке в комплексы различной ядерности и геометрии, в том числе и в 1D-координационные полимеры. Кроме того, в твёрдом состоянии часто возникают системы галогенных связей, которые, однако, не оказывают



**Рисунок 7.** Температурные зависимости  $\mu_{\text{eff}}$  для комплексов **E12** (сверху слева), **E18** (сверху справа), **E17** (снизу слева) и **E10** (снизу справа).

Сплошные линии — теоретические кривые

прямого влияния на магнитные свойства (они определяются молекулярными структурами).

### Пентаиодбензоаты Cu(II)

Реакции солей Cu(II) с пентаиодбензойной кислотой привели к образованию комплексов состава  $[\text{CuL}_2\text{PIBA}_2]$  ( $\text{L} = \text{Py}$  (**O1**), 3,5-MePy (**O2**), 2,6-MePy (**O3**)). Координационное окружение Cu плоскоквадратное, состоит из двух лигандов PIBA в транс-положениях и двух пиридинов. Несмотря на то, что соотношение реагентов, использованных в эксперименте, в результате которого образовался  $[\text{Cu}(4\text{-MePy})(\text{PIBA})_2(\text{DMF})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}] \cdot 2\text{DMF}$  (**O4**), было таким же, как и для **O1–O3**, состав **O4** совершенно иной. В координационной сфере Cu присутствуют два лиганда PIBA, один 4-MePy и один ДМФА. Кроме того, имеется одна позиция, занятая ДМФА или аква- лигандами с равной (0.5) заселённостью ( $\text{Cu}-\text{O} = 2.108$  или  $1.886 \text{ \AA}$ , соответственно). Таким образом, координационный полиэдр Cu представляет собой квадратную пирамиду (рис. 8). Фрагменты PIBA соседних молекул образуют прочную ГС  $\text{I} \cdots \text{O}$  через атомы I в мета-положениях ( $2.871 \text{ \AA}$ ); кроме того, между мета-I PIBA и сольватными молекулами ДМФА также имеются ГС ( $2.843 \text{ \AA}$ ).

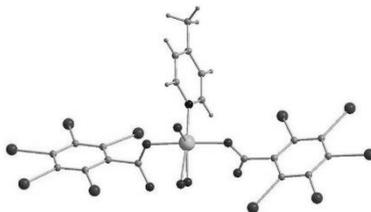


Рисунок 8. Структура комплекса **O1**. Молекулы ДМФА сокращены до атомов O

Системы нековалентных взаимодействий с участием атомов галогенов в **O1–O3** сильно различаются. В **O1** короткие контакты  $\text{I} \cdots \text{O}$  ( $2.972 \text{ \AA}$ ) можно рассматривать как классическую ГС; она образована атомами O карбоксилатных групп и атомами 3-I кислоты соседних молекул **O1**. Контакты  $\text{I} \cdots \text{O} = 3.044 \text{ \AA}$  образованы за счет 4-I-заместителей. Кроме того, существуют взаимодействия  $\text{I} \cdots \text{I}$  ( $3.812$  и  $3.912 \text{ \AA}$ ). В структуре **O2** также присутствуют два типа ГС  $\text{I} \cdots \text{O}$  ( $2.963$  и  $2.996 \text{ \AA}$ ), оба с участием *m*-атомов I соседних фрагментов PIBA. Контакты  $\text{I} \cdots \text{I}$  короче, чем в **O1** ( $3.681 \text{ \AA}$ ), но значения углов  $\text{C}-\text{I}-\text{I}$  ( $121.9$  и  $141.9^\circ$ ) указывают на то, что их следует скорее рассматривать как взаимодействия типа I (эффекты упаковки). Интересно, что в комплексе **O3** отсутствуют нековалентные взаимодействия типа галоген $\cdots$ галоген.

Как следует из данных ТГА, соединения **O1–O3** демонстрируют замечательную термическую стабильность (разложение начинается при  $T > 200^\circ\text{C}$ ). Для **O4** она ожидаемо ниже из-за присутствия сольватных молекул ДМФА, которые удаляются при  $T < 120^\circ\text{C}$ .

Таким образом, показано, что пентаиодобензоат (PIBA) образует карбоксилатные комплексы с сильными ГС в кристаллической структуре, что подтверждает потенциал НPIBA как синтона для конструирования супрамолекулярных ассоциатов на основе ГС.

### Иодбензоаты Zn(II)

В результате скрининга реакций с иодбензойной кислотой нами было получено 6 новых соединений, 5 из которых являются биядерными комплексами  $[Zn_2L_2(IBA)_4]$  ( $L = Py$  (**B1**), 3-MePy (**B2**), 3,5-MePy (**B3**), 4-EtPy (**B4**) и 3-ClPy (**B5**)) со строением типа «китайского фонарика», а последний – трёхъядерным  $(2,4,6-Me_3PyH)_2[Zn_3(2-IBA)_6(OH)_2]$  (**B6**).

Как следует из данных РСА, расстояния  $I \cdots I$  и  $I \cdots O$  в **B1**, **B3** и **B5** превышают сумму соответствующих Ван-дер-Ваальсовых радиусов Бонди (3.98 Å и 3.50 Å соответственно). В **B2** имеются контакты  $I \cdots I$  (3.787 Å) с участием всех четырех лигандов IBA, но их геометрия ( $\angle C-I-I = 141.09^\circ - 154.06^\circ$ ) соответствует взаимодействиям типа I (эффект упаковки). Несколько отличается мотив контактов в структуре **B4**: в их образовании участвует только 2 карбоксилатных лиганда, поскольку каждый биядерный фрагмент частично повернут относительно соседних. Расстояния  $I \cdots I$  составляют 3.756 Å, а угол  $\angle C-I-I = 157.95^\circ$  также соответствует контактам типа I.

Использование более стерически затруднённого пиридина (2,4,6-коллидина) приводит к образованию **B6** (рис. 9). Координационное окружение центрального Zn октаэдрическое; оно состоит из двух  $\mu_2$ -гидроксилигандов и четырех  $\mu_2$ -карбоксилатов. Крайние атомы Zn имеют тетраэдрическое окружение; два крайних иодбензоатных лиганда координируются монодентатно. Расстояния между атомами Zn составляет 3.198 Å.

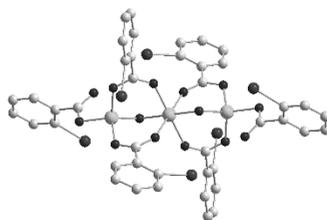
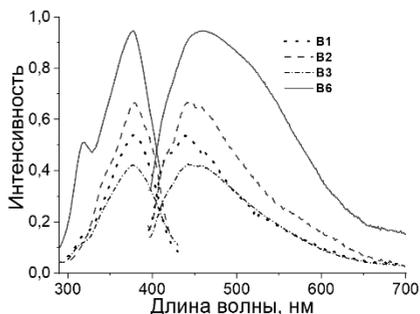


Рисунок 9. Строение анионной части комплекса **B6**

Интересно, что анализ QTAIM обнаруживает наличие критических точек связи (3, -1) для нековалентных взаимодействий  $I \cdots I$  и  $I \cdots O$  во всех структурах – даже в случаях, когда соответствующие расстояния превышают Ван-дер-Ваальсовы радиусы по Бонди. Энергии таких взаимодействий невелики (1.7 ккал/моль для **B1**, 0.9 ккал/моль для **B3** и **B6**), но расчеты однозначно подтверждают их наличие.

Твердотельные спектры люминесценции для выделенных в чистом виде комплексов **B1–B3** и **B6**, измеренные при комнатной температуре, показаны на рис. 10. Основные пики эмиссии комплексов **B1–B3** наблюдаются при 420, 440 и 460 нм ( $\lambda_{\text{ex}} = 380$  нм). Измеренные времена жизни возбуждённых состояний (порядка



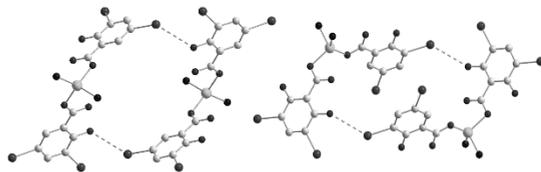
**Рисунок 10.** Спектры возбуждения ( $\lambda_{\text{em}} = 460$  нм) и эмиссии ( $\lambda_{\text{ex}} = 380$  нм) в твердом состоянии при 300 К

наносекунд) свидетельствуют о флуоресценции. Эмиссия **B6** показывает небольшое красное смещение по сравнению с **B1–B3**, что можно объяснить разницей в  $\pi$ -стэкинге между ароматическими кольцами разных звеньев  $[\text{Zn}(\text{L})]$ . Можно предположить, что за люминесцентные свойства ответственны лиганд-центрированные и/или межлигандные процессы переноса заряда. Квантовые выходы находятся в диапазоне 2.2–4.2%.

### Диодсалицилаты $\text{Zn}(\text{II})$

Нами было получено 6 представителей данного класса. Комплексы  $[\text{ZnL}_2(\text{HDISA})_2]$  ( $\text{L} = 3\text{-MePy}$  (**C1**),  $4\text{-MePy}$  (**C2**),  $3,5\text{-MePy}$  (**C3**),  $3,4\text{-MePy}$  (**C4**),  $3\text{-BrPy}$  (**C5**) и  $3\text{-ClPy}$  (**C6**)) относятся к одному типу: они нейтральные, 2-ОН группа DISA остается протонированной, а  $\text{Zn}(\text{II})$  имеет тетраэдрическую геометрию. Как и в рассмотренных выше случаях, нековалентные взаимодействия ведут к образованию супрамолекулярных ассоциатов. Среди **C1–C6** лишь в четырёх структурах (**C1**, **C4**, **C5** и **C6**) соответствующие межмолекулярные расстояния меньше суммы соответствующих Ван-дер-Ваальсовых радиусов Бонди (3.98 Å для двух  $r\text{W}(\text{I})$ , 3.81 Å для  $r\text{W}(\text{I})$  и  $r\text{W}(\text{Br})$  и 3.73 Å для  $r\text{W}(\text{I})$  и  $r\text{W}(\text{Cl})$ ): 3.907 Å (**C1**,  $\angle\text{C–I–I} = 90.93^\circ$ ), 3.829–3.878 Å (**C4**,  $\angle\text{C–I–I} = 84.85^\circ$  и  $129.76^\circ$ ) для  $\text{I}\cdots\text{I}$ , 3.705 Å (**C5**,  $\angle\text{C–I–Br} = 118.65^\circ$ ) для  $\text{I}\cdots\text{Br}$  и 3.636 Å (**C6**,  $\angle\text{C–I–Cl} = 158.20^\circ$ ) для  $\text{I}\cdots\text{Cl}$ , соответственно.

В ряде структур также присутствуют ГС типа  $\text{I}\cdots\text{O}$  ( $d(\text{I}\cdots\text{O}) \leq 3.5$  Å). В **C1** контакты между гидроксогруппами и атомами 5-I (3.306 Å,  $\angle\text{C–I–O} = 139.71^\circ$ )



**Рисунок 11.** Система ГС  $\text{I}\cdots\text{O}$  в комплексах **C1** (слева) и **C4** (справа).

приводят к образованию димеров (рис. 11, слева). В **C4** картина очень похожа, но в образовании ГС принимают участие заместители 3-И, а не 5-И (рис. 11, справа;  $I\cdots O = 3.336 \text{ \AA}$ ,  $\angle C-I-O = 135.74^\circ$ ).

В **C3** система  $I\cdots O$  взаимодействий более сложная; она включает 2-ОН, 3- и 5-И заместители одного и группу  $COO^-$  другого лиганда DISA ( $I\cdots O_{OH} = 3.317 \text{ \AA}$ ,  $I\cdots O_{COO} = 3.451 \text{ \AA}$ , соответственно).

В **C5** звенья  $[Zn(3-BrPy)_2(DISA)_2]$  образуют супрамолекулярные линейные цепочки, связанные через 5-И и карбоксилатные группы ( $I\cdots O = 3.163 \text{ \AA}$ ,  $\angle C-I-O = 163.03^\circ$ ). Мотив контактов  $I\cdots O$  ( $3.155 \text{ \AA}$ ,  $\angle C-I-O = 163.97^\circ$ ) в **C6** аналогичен, но имеется дополнительное взаимодействие между ОН группой и 5-И ( $I\cdots O = 3.474 \text{ \AA}$ ,  $\angle C-I-O = 154.22^\circ$ ). Кроме того, в **C5** были обнаружены взаимодействия  $Br\cdots O$  ( $3.252 \text{ \AA}$  и  $3.520 \text{ \AA}$ ).

Спектры эмиссии в твёрдом теле для **C1–C5** при комнатной температуре показаны на рисунке 12 (длина волны возбуждения = 350 нм).

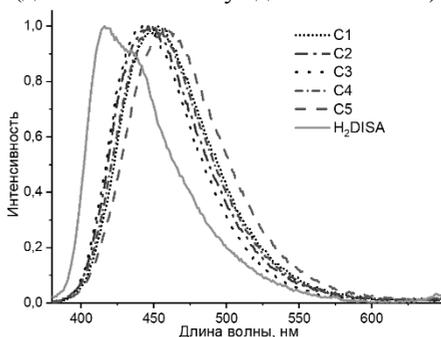
В спектре излучения  $H_2DISA$  присутствуют полосы наименьшей энергии при 405 и 435 нм, которые в спектрах **C1–C5** сдвинуты батохромно. Максимумы эмиссии для **C1–C5** были обнаружены при 452, 446, 444, 448 и 460 нм соответственно, демонстрируя флуоресцентное поведение, что указывает на вклад лиганд-центрированного  $\pi^*-\pi$  перехода в их люминесценцию.

Хотя комплексы **C1–C5** и  $H_2DISA$  при  $\lambda = 350 \text{ нм}$  наблюдались небольшие изменения в максимумах для **C1–C5**, спектры излучения очень похожи. Времена жизни (нс) и квантовые выходы эмиссии (QY) приведены в таблице 1.

**Таблица 1.** Фотофизические данные для  $H_2DISA$  и **C1–C5** (298 К)

	$H_2DISA$	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>	<b>C5</b>
$\lambda_{max}$ (нм)	405, 435	452	445	444	448	460
QY (%)	1.5	1.5	2.6	1.6	1.4	1.7
$\tau$ (нс)	4.6	20.2	16.5	11.6	19.0	34.3

Таким образом, нами были получены первые структурно охарактеризованные комплексы  $Zn(II)$  с 3,5-дииодсалицилатным лигандом. В большинстве случаев атомы I DISA участвуют в образовании ГС, что подтверждает нашу гипотезу о том, что DISA является подходящим строительным блоком для создания систем на основе ГС.



**Рисунок 12.** Спектры эмиссии для комплексов **C1–C5** и  $H_2DISA$  при  $\lambda = 350 \text{ нм}$

## Пентаидбензоаты Zn(II)

Были получены два пентаидбензоатных комплекса Zn(II) —  $[\text{Zn}(3,5\text{-MePy})_2(\text{PIBA})_2]$  (**D1**) и  $[\text{Zn}(\text{DMF})_3(\text{NO}_3)(\text{PIBA})]$  (**D2**). В **D1** координационное окружение Zn(II) тетраэдрическое. Оно состоит из двух лигандов 3,5-MePy и двух PIBA, координированных монодентатно.

Трёхмерная система галогенных связей в структуре **D1** достаточно сложна. В ней участвуют атомы O карбоксильных групп, в которых каждый O взаимодействует одновременно с двумя атомами иода в *m*-положениях фрагментов PIBA соседней молекулы (рис. 13; 3.045 и 3.320 Å). Кроме того, имеются контакты  $\text{I}\cdots\text{I}$  (3.829–3.908 Å) с участием 2-, 4- и 5-И атомов PIBA.

В отличие от **D1**, в **D2** Zn(II) гексакоординирован: одним PIBA, тремя DMF и одним нитратным лигандом, который связан бидентатно.

**D2** также имеет несколько галогенных связей  $\text{I}\cdots\text{O}$ , что приводит к образованию трехмерной структуры (рис. 14) за счёт атомов O карбоксилатных групп (2.997–3.181 Å) и нитратных лигандов (3.079–3.129 Å соответственно).

Следует отметить, что ГС с участием нитрат-аниона или лиганда довольно редки: как показывают данные CSD, таких примеров известно менее 10.

К моменту начала нашей работы данные о комплексах с вышеупомянутыми лигандами носили спорадический характер. В то время как для PIBA было известно несколько десятков структурно охарактеризованных

комплексов, в соответствующих работах не делался акцент на ГС; для  $\text{H}_2\text{DISA}$  были описаны единичные структуры. В случае же НPIBA полностью отсутствовали структурные данные как для самой кислоты, так и для её комплексов.

Нами было показано, что строительные блоки DISA и PIBA склонны образовывать множественные ГС в твердом теле. Для DISA характерно выдающееся разнообразие структурных типов комплексов Cu(II), причем на исход реакции влияет целый ряд факторов, что было систематически изучено.

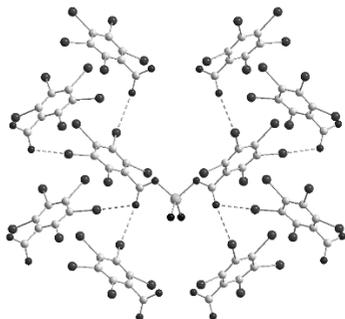


Рисунок 13. Система ГС  $\text{I}\cdots\text{O}$  в комплексе **D1**. Пиридиновые лиганды сокращены до N

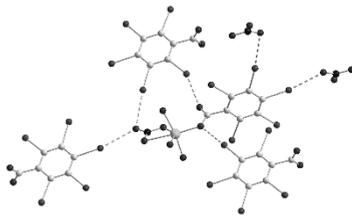


Рисунок 14. Система ГС  $\text{I}\cdots\text{O}$  в комплексе **D2**. Молекулы ДМФА сокращены до атомов O

По нашему мнению, комплексы с НРІВА, а равно и некоторые ее органические производные, могут представлять интерес с точки зрения их возможного применения в качестве рентгеноконтрастных веществ. Подобные эксперименты с производными 2,3,5,6-тетраидтерeftалевоу кислоты, описанные в литературе, показывают перспективность данного подхода. Более того, можно предположить, что комбинация РІВА с наиболее магнитоактивными металлоцентрами (например, гадолиний) способна выступать в роли комбинированного контрастирующего агента, применимого и в МРТ, и в КТ. Однако очевидно, что для этих работ требуется детальное изучение поведения РІВА и ее производных в биологических средах и/или в живых организмах.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы синтеза новых иодзамещённых карбоксилатных комплексов Cu(II) и Zn(II) различного строения, в том числе принадлежащих к неизвестным ранее структурным типам. Изучено влияние на строение и состав образующихся продуктов различных факторов (природа металлосодержащего прекурсора, соотношение реагентов, используемый растворитель).

2. Синтезировано 9 2-иодбензоатных комплексов меди и 6 – цинка. Показано, что в случае  $M = \text{Cu(II)}$ , как правило, образуются тетракарбоксилаты  $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{IBA})_4]$  со структурой «китайского фонарика», однако использование в качестве исходного соединения  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  может приводить к биядерным гетеролептическим комплексам  $[\text{Cu}_2\text{L}_4(\text{IBA})_2\text{Cl}_2]$ . Для  $M = \text{Zn(II)}$  возможно образование би- и трёхъядерных комплексов типа  $[\text{Zn}_2\text{L}_2(\text{IBA})_4]$  и  $[\text{Zn}_3(\text{IBA})_6(\text{OH})_2]^{2-}$ .

3. Получено 25 гетеролигандных 3,5-дииодсалицилатов Cu(II) и 6 – Zn(II). Для Cu(II) характерно разнообразие структурных типов, обусловленное различными способами координации карбоксилатного лиганда. В присутствии вспомогательных N-донорных лигандов образуются дискретные комплексы с ядерностью от 1 до 4, а также одномерные координационные полимеры; в большинстве случаев наблюдается образование галогенной связи типа  $\text{I} \cdots \text{O}$  в твёрдом теле. Для Zn(II) характерно образование моноядерных комплексов типа  $[\text{ZnL}_2(\text{HDISA})_2]$ .

4. Впервые получены данные о строении пентаиодобензойной кислоты, ее солей и комплексов. Синтезировано 4 комплекса Cu(II) и 2 – Zn(II); все они являются моноядерными и отличаются наличием множественных сильных галогенных связей в твёрдом теле.

5. Проведённые измерения магнитной восприимчивости для 3,5-дииодсалицилатных комплексов Cu(II) выявили наличие обменных взаимодействий различного характера, при этом предложенные теоретические магнитные модели комплексов согласуются с экспериментальными данными. В результате проведённых люминесцентных исследований комплексов Zn(II) с 3,5-дииодсалициловой и 2-иодбензойной кислотами было показано флуоресцентное поведение, обусловленное лиганд-центрированными  $\pi$ – $\pi^*$  переходами.

## СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Bondarenko M.A., Rakhmanova M.I., Plyusnin P.E., Abramov P.A., Novikov, A.S., Rajakumar K., Sokolov M.N., Adonin S.A., Heteroleptic Zn(II) 3,5-diiodosalicylates: Structures, luminescence and features of non-covalent interactions in solid state // *Polyhedron*. – 2021. – V. 194. – 114895.
2. Бондаренко М.А., Новиков А.С., Адонин С.А. Моноядерный 3,5-диодосалицилатный комплекс Zn(II) с 3-хлорпиридином: синтез и особенности нековалентных взаимодействий в твердом теле // *Журн. неорганической химии*. – 2021. – Т. 66. – С. 715–720.
3. Бондаренко М.А., Адонин С.А. Кристаллические структуры гетеролигандных биядерных 2-иодобензоатных комплексов Zn(II) с 4-этил- и 3-хлорпиридином // *Журн. структурной химии*. – 2021. – Т. 62. – С. 1339–1344.
4. Bondarenko, M.A., Novikov, A.S., Korolkov, I.V., Sokolov, M.N., Adonin, S.A. Cu(II) 2-iodobenzoates: precursor-dependent formation of paddlewheel-like  $[\text{Cu}_2(\text{OOCR})_4\text{L}_2]$  or  $[\text{Cu}_2\text{L}_4(\text{OOCR})_2\text{Cl}_2]$  binuclear complexes // *Inorg. Chim. Acta*. – 2021. – V. 524. – 120436.
5. Bondarenko, M.A., Novikov, A.S., Sukhikh, T.S., Korolkov, I.V., Sokolov, M.N., Adonin, S.A. Mono- and binuclear Cu (II) 3,5-diiodosalicylates: Structures and features of non-covalent interactions in crystalline state // *J. Mol. Struct.* – 2021. – V. 1244. – 130942.
6. Bondarenko, M.A., Abramov, P.A., Novikov, A.S., Sokolov, M.N., Adonin, S.A. Cu(II) pentaiodobenzoate complexes: “super heavy carboxylates” featuring strong halogen bonding // *Polyhedron*. – 2022. – V. 214. – 115644.
7. Bondarenko M. A., Rakhmanova M.I., Novikov A.S., Sokolov M.N. Adonin A.S. Bi- or trinuclear 2-iodobenzoate complexes of Zn(II): crystal structures and luminescence // *Mendeleev Commun.* – 2022. – V.32. P. 585–587.
8. Bondarenko M. A., Novikov A.S., Sokolov M.N., Adonin S.A. Heteroleptic Zn(II)–Pentaiodobenzoate Complexes: Structures and Features of Halogen–Halogen Non-Covalent Interactions in Solid State // *Inorganics*. – 2022. – V.10. – 151.
9. Bondarenko M. A., Abramov P.A., Korolkov I.V., Bogomyakov A.S., Sokolov M.N., Adonin S.A. « Cu(II) 3,5-diiodosalicylate complexes: precursor-dependent formation of mono-, di-, tri- and tetranuclear compounds and 1D coordination polymers» // *Cryst. Eng. Comm.* – 2023. – V.25. – P. 130–136.

10. Бондаренко М.А. Иодзамещенные ароматические карбоксилаты меди и цинка: строение и особенности нековалентных взаимодействий // XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. – Туапсе, 2021. С. 159.

11. Бондаренко М.А., Адонин С.А. Иодзамещённые ароматические карбоксилаты Cu(II) и Zn(II): разнообразие структурных типов // XII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. – Москва, 2022. С. 17.

12. Бондаренко М.А., Адонин С.А. Иодзамещённые ароматические карбоксилаты Cu(II) и Zn(II): разнообразие структурных типов // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022». – Москва, 2022. С. 181.

13. Бондаренко М.А., Иодзамещённые ароматические карбоксилаты Cu(II) и Zn(II): разнообразие структурных типов // XXIII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск, 2022. С. 40.

14. М. А. Бондаренко, С. А. Адонин Иодзамещённые ароматические карбоксилаты Cu(II) и Zn(II): разнообразие структурных типов // XIX Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений». – Туапсе, 2022. С. 145.

15. М. А. Бондаренко «Иодзамещённые ароматические карбоксилаты Cu(II) и Zn(II): разнообразие структурных типов», // VI Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022. – Новосибирск, 2022. С. 38.

*В первую очередь автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н., профессору РАН Адонину Сергею Александровичу за помощь в постановке цели, задач и обсуждении полученных результатов при выполнении работы, а также подготовке публикаций.*

*Автор благодарен Центру коллективного пользования ИНХ СО РАН и коллегам, приложившим руку к исследованию полученных в рамках работы соединений:*

**ЯМР** – Компанькову Николаю Борисовичу;

**РСА** – Абрамову Павлу Александровичу, Сухих Таисии Сергеевне, Самсоненко Денису Геннадьевичу;

**РФА** – Королькову Илье Викторовичу;

**ТГА** – Плюснину Павлу Евгеньевичу;

**ЭА** – Зубаревой Анне Петровне, Комардиной Наталье Николаевне;

**Магнетохимия** – Богомякову Артёму Степановичу;

**Люминесценция** – Рахмановой Мариане Ивановне;

**Квантово-химические расчёты** – Новикову Александру Сергеевичу.

БОНДАРЕНКО Михаил Александрович

## **ПОДЗАМЕЩЕННЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ КАРБОКСИЛАТЫ $\text{Cu(II)}$ И $\text{Zn(II)}$ : СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 19.04.2023

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 52

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090