

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
МИНОБРНАУКИ РОССИИ

На правах рукописи

ЕРМАКОВА Екатерина Андреевна

**КОМПЛЕКСЫ 3d-МЕТАЛЛОВ (Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)) С ЛИГАНДАМИ НА
ОСНОВЕ ТЕТРАЗОЛА И ПИРИДИНА: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И
ЦИТОТОКСИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Лидер Елизавета Викторовна

Новосибирск – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
1.1. Свойства тетразолов	12
1.2. Координационные соединения 3d-металлов на основе 5-замещенных тетразолов ...	14
1.2.1. Координационные соединения 3d-металлов на основе 1 <i>H</i> -тетразол-5-илмуравьиной кислоты.....	15
1.2.2. Координационные соединения 3d-металлов на основе 1 <i>H</i> -тетразол-5-илуксусной кислоты	23
1.2.3. Координационные соединения 3d-металлов на основе 5-фенил-1 <i>H</i> -тетразола..	35
1.2.4. Координационные соединения 3d-металлов на основе 5-(4-хлорфенил)-1 <i>H</i> -тетразола.....	45
1.2.5. Потенциальные области применений координационных соединений 3d-металлов на основе 5-замещенных тетразолов	47
1.3. Свойства производных 1,10-фенантролина и 2,2'-бипиридина.....	50
1.4. Заключение к литературному обзору и постановка задачи	52
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	53
2.1. Синтез комплексов на основе 1 <i>H</i> -тетразол-5-илуксусной кислоты и производных 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина	54
2.1.1. Синтез комплексов никеля(II).....	54
2.1.2. Синтез комплексов меди(II)	55
2.1.3. Синтез комплексов цинка(II).....	56
2.2. Синтез комплексов на основе 5-(4-хлорофенил)-1 <i>H</i> -тетразола (HL ²) и производных 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина.....	58
2.2.1. Синтез комплексов марганца(II).....	58
2.2.2. Синтез комплексов цинка(II)	61
2.3. Оборудование.....	65
2.4. Изучение цитотоксической и цитостатической активности.....	67
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.....	68
3.1. Синтез и характеристика полученных соединений.....	68
3.1.1. Комплексы на основе 1 <i>H</i> -тетразол-5-илуксусной кислоты и производных 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина	68
3.1.2. Комплексы на основе 5-(4-хлорфенил)-1 <i>H</i> -тетразола и производных 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина	83
3.2. Исследование поведения комплексов в растворе	98
3.2.1. Комплексы на основе 1 <i>H</i> -тетразол-5-илуксусной кислоты и производных 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина.....	98

3.2.2. Комплексы на основе 5-(4-хлорфенил)-1Н-тетразола и производных 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина	101
3.3. Исследование цитотоксических и цитостатических свойств комплексов	104
3.3.1. Комплексы на основе 1Н-тетразол-5-илуксусной кислоты и производных 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина	104
3.3.2. Комплексы на основе 5-(4-хлорфенил)-1Н-тетразола и производных 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина	109
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	112
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	114
БЛАГОДАРНОСТИ	116
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	117

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

bipy – 2,2'-бипиридин

Cl-phen – 5-хлор-1,10-фенантролин

dmbipy – 4,4'-диметил-2,2'-бипиридин

DMF – N,N-диметилформамид

dmphen – 4,7-диметил-1,10-фенантролин

DMSO – диметилсульфоксид

ESI-MS – масс-спектрометрия с распылением в электрическом поле

EtOH – этанол

Her2 – клетки карциномы гортани человека

HerG2 – клетки гепатоцеллюлярной карциномы человека

Hft – 5-фенил-1H-тетразол

H₂L¹ – 1H-тетразол-5-илуксусная кислота

HL² – 5-(4-хлорфенил)-1H-тетразол

H₂tzc – 1H-тетразол-5-илмуравьиная кислота

IC₅₀ – концентрация соединения, при которой общее количество клеток снижается на 50 % по сравнению с контролем

LC₅₀ – концентрация соединения, при которой количество живых клеток уменьшается на 50 % по сравнению с контролем

L^{N-N} – производные 1,10-фенантролина и 2,2'-бипиридина

MCF7 – клетки аденокарциномы молочной железы человека

MRC5 – неопухолевые клетки - фибробласты легкого человека

PBS – фосфатно-солевой буфер

phen – 1,10-фенантролин

phendione – 1,10-фенантролин-5,6-дион

TBU – третичный строительный блок

ДНК – дезоксирибонуклеиновая кислота

ИК – инфракрасная спектроскопия

КБСД – Кембриджский банк структурных данных

РНК – рибонуклеиновая кислота

РСА – рентгеноструктурный анализ

РФА – рентгенофазовый анализ

СДО – спектры диффузного отражения

ТГА – термогравиметрический анализ

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Применение комплексных соединений как терапевтических агентов является актуальным направлением современной медицинской химии. Имеется ряд примеров комплексов, используемых в клинической практике: цисплатин – для лечения раковых заболеваний, соединения серебра, являющиеся противомикробными агентами, и ауранофин – соединение золота, используемое для лечения ревматоидного артрита. Появление резистентности к терапии с течением времени и возникновение побочных эффектов к лекарствам мотивирует исследователей к поискам новых биологически активных соединений [1–4]. Комплексы на основе металлов, которые относятся к жизненно необходимым микроэлементам (железо, калий, кальций, кобальт, литий, магний, марганец, медь, натрий, никель, хром, цинк), являются перспективными в качестве противоопухолевых агентов, поскольку предполагается, что данные соединения будут иметь меньшие негативные последствия ввиду их присутствия в организме и участия в метаболизме [5–16].

Немаловажным фактором для дальнейших исследований является биологическая активность лигандов, поскольку биологические свойства зависят не только от природы металлов, но и от природы лигандов и функциональных групп, участвующих в координации. Тетразолы и их производные обладают широкими координационными возможностями благодаря наличию четырех атомов азота в цикле, способных к координации. Вследствие влияния различных факторов, таких как природа металла и аниона, наличие заместителей в производных тетразола, возможно получить комплексы разнообразного строения, и, как следствие, свойств. Кроме того, производные тетразола являются биологически активными веществами, проявляющими около двадцати видов биологической активности, таких как антибактериальная, противовоспалительная, противогрибковая, противовирусная и другие [17–26]. На мировом фармацевтическом рынке за последние 10-20 лет появились десятки высокоэффективных лекарственных средств, активные фармацевтические компоненты которых содержат тетразольный цикл [27–30]. Ежегодно публикуются сотни работ, посвященных синтезу новых биологически активных тетразолов.

Таким образом, разработка методик синтеза и получение комплексов жизненно необходимых металлов с использованием производных тетразола в качестве лигандов, характеристика полученных соединений физико-химическими методами анализа и исследование цитотоксической и цитостатической активности является перспективной и актуальной задачей.

Степень разработанности темы исследования

Несмотря на то, что химия тетразолов активно развивается, комплексы на их основе редко изучаются в качестве противоопухолевых агентов. К моменту начала данной работы известно достаточно много разнолигандных комплексов 3d-металлов с производными 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина и различными тетразолами: 5-метил-, 5-фенил-, 5-бензил-, 5-циано-, 5-(пиримидин-2-ил)-, 5-(пиридин-2-ил)-, 5-ферроценил-замещенными тетразолами, 9-(1*H*-тетразол-5-ил)-10-карбоксилантраценом, 1,3-дис(2*H*-тетразол-5-ил)бензолом, 3-(5*H*-тетразолил)бензойной кислотой, 5-(4-(тетразол-5-ил)фенил)-изофталевой кислотой и др. [31–55]. Для большинства этих соединений были изучены фотолюминесцентные и магнитные свойства, или они были исследованы в качестве гомогенных катализаторов.

Согласно Кембриджскому банку структурных данных на основе 1*H*-тетразол-5-илуксусной кислоты среди 3d-металлов получены комплексы марганца(II), меди(II) и цинка(II), а среди разнолигандных комплексов известны только комплексные соединения меди(II) и цинка(II) с 2,2'-бипиридином. Однако, для них не изучены цитотоксические свойства на опухолевых клеточных линиях. В случае комплексов 3d-металлов на основе 5-(4-хлорфенил)-1*H*-тетразола известны только комплексы кобальта(II) и меди(II). Для комплексов меди(II) системный анализ цитотоксической активности был произведён ранее [37].

Целью данной **диссертационной работы** является синтез разнолигандных координационных соединений 3d-металлов – марганца(II), никеля(II), меди(II) и цинка(II) – с 1*H*-тетразол-5-илуксусной кислотой (H_2L^1), 5-(4-хлорфенил)-1*H*-тетразолом (HL^2) и производными 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина с последующим изучением их стабильности в растворе и цитотоксической/цитостатической активности.

Для достижения данной цели поставлены следующие **задачи**:

- разработка методик синтеза новых разнолигандных комплексных соединений 3d-металлов с производными тетразола и 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина;
- подбор условий для роста монокристаллов и установление строения комплексных соединений с помощью рентгеноструктурного анализа;
- характеристика полученных соединений с использованием различных физико-химических методов (элементный, рентгенофазовый, термогравиметрический анализы, ИК-спектроскопия);

- изучение поведения полученных комплексов в биосовместимых растворах с помощью кондуктометрии, масс-спектрометрии, ЭПР-, ЯМР- и оптической спектроскопии (спектры поглощения в видимом и ультрафиолетовом диапазоне света и сравнение со спектрами диффузного отражения для твердых образцов);
- исследование биологических свойств (цитотоксической и цитостатической активности) *in vitro* на различных опухолевых клеточных линиях человека (Hep2, HepG2, MCF7) и неопухолевой клеточной линии (MRC5);
- поиск закономерностей «структура-свойство» для полученных серий комплексов.

Научная новизна работы

В данном исследовании разработаны методики синтеза новых разнолигандных координационных соединений 3d-металлов (марганец(II), никель(II), медь(II) и цинк(II)) с производными тетразола – 1*H*-тетразол-5-илуксусной кислотой (H₂L¹) и 5-(4-хлорфенил)-1*H*-тетразолом (HL²), – и 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина. Получено и охарактеризовано различными физико-химическими методами 31 новое соединение, для большинства из которых методом рентгеноструктурного анализа установлены молекулярные и кристаллические структуры.

Большой объем работы составляет структурная характеристика комплексов, детально рассмотрены координационные способности лигандов. Согласно экспериментальным данным для комплексов меди(II) и цинка(II) на основе 1*H*-тетразол-5-илуксусной кислоты характерно образование полимерных цепочек за счет мостиковой функции тетразолатного цикла. Для комплексов никеля(II) с этим же лигандом свойственно образование моноядерных соединений. Для комплексов цинка(II) на основе 5-(4-хлорфенил)-1*H*-тетразола характерно образование биядерных соединений, где тетразолатный цикл проявляет мостиковую функцию, при этом комплексы марганца(II) – моноядерные. Кроме того, наличие π -стэкинга в большинстве соединений приводит к образованию супрамолекулярных структур.

Детально изучено поведение и стабильность полученных форм комплексов в биосовместимых растворах с течением времени, для комплексов марганца(II) и цинка(II) на основе 5-(4-хлорфенил)-1*H*-тетразола предложены схемы диссоциации соединений. Показано, что образующиеся формы стабильны в водных растворах в течении 48 ч.

Изучена цитотоксическая и цитостатическая активность полученных соединений на опухолевых (Hep2, HepG2, MCF7) и неопухолевой (MRC5) клеточных линиях. Показано,

что наиболее цитотоксичными являются комплексы меди(II) с H_2L^1 и комплексы марганца(II) с HL^2 , содержащие в составе производные 1,10-фенантролина. Все остальные комплексы проявляют цитостатические свойства, при этом наиболее выражена активность у комплексов цинка(II) на основе производных 1,10-фенантролина. Кроме того, часть комплексов продемонстрировала высокую селективность действия к опухолевым клеткам.

Теоретическая и практическая значимость работы

В рамках данного исследования получена фундаментальная информация в области координационной химии о методах синтеза новых координационных соединений 3d-металлов с производными тетразола и 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина, их кристаллической и молекулярной структуре, цитотоксической и цитостатической активности. В Кембриджский банк структурных данных депонированы структурные данные 20 соединений, которые доступны для мировой научной общественности. Закономерности изменения цитотоксической активности, полученные в рамках выполнения диссертационной работы, в зависимости от выбранного иона металла и производного 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина могут быть использованы в дальнейшем при дизайне противоопухолевых препаратов в медицинской химии. В практическом плане полученные комплексы с ярко выраженной цитотоксической активностью и высокой селективностью действия к опухолевым клеткам могут быть перспективными кандидатами в качестве противоопухолевых препаратов.

Методология и методы диссертационного исследования

Работа выполнена в области синтетической химии координационных соединений. Методология исследования включает в себя разработку методик синтеза новых координационных соединений марганца(II), никеля(II), меди(II) и цинка(II) с производными тетразола и 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина, получение монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа, подтверждение фазовой чистоты и состава комплексов, а также изучение цитотоксических и цитостатических свойств. Установление состава и строения всех синтезированных соединений проводилось с использованием элементного, термогравиметрического, рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа; СДО, ИК- и ЭПР-спектроскопии. Для исследования поведения комплексных соединений в биосовместимых растворах использованы следующие методы: кондуктометрия, оптическая и ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия, а также ЭПР-спектроскопия замороженных растворов для комплексов меди(II). Изучение биологических

свойств (цитотоксической и цитостатической активности) *in vitro* проведено с помощью флуоресцентной микроскопии с применением высокопроизводительного скрининга.

Положения, выносимые на защиту:

- методики синтеза новых координационных соединений 3d-металлов с производными тетразола и 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина;
- данные о кристаллических и молекулярных структурах координационных соединений;
- информация о поведении комплексов в биосовместимых растворах, полученная с помощью методов оптической, ЯМР- и ЭПР-спектроскопии, масс-спектрометрии и кондуктометрии;
- результаты детального *in vitro* исследования биологических свойств (цитотоксической и цитостатической активности) синтезированных комплексных соединений на опухолевых и неопухолевой клеточных линиях человека.

Личный вклад автора

Личный вклад автора заключается в разработке методик и синтезе разнолигандных комплексов 3d-металлов с производными тетразола и 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина; подборе условий для роста монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа; исследовании поведения комплексов в биосовместимых растворах с помощью методов оптической спектроскопии и кондуктометрии. Помимо этого, диссертант производил пробоподготовку для регистрации спектров ЯМР, ЭПР, СДО, а также масс-спектров, и участвовал в обсуждении и интерпретации полученных результатов. Исследование по изучению цитотоксической и цитостатической активности на приборе IN Cell Analyzer 2200 (GE Healthcare, UK), обработка и интерпретация полученных результатов выполнены совместно с к.б.н. Л.С. Ключовой (НИИМББ ФИЦ ФТМ). Автор диссертационной работы активно участвовал в процессе постановки задач, планировании экспериментов, обработке данных, полученных с помощью физико-химических методов, и формулировании выводов. Обсуждение полученных результатов, подготовка статей и докладов на конференциях осуществлялись автором диссертационной работы совместно с научным руководителем и другими соавторами.

Апробация работы

Результаты исследования по теме диссертационной работы были представлены на международных и российских конференциях: XIX Международной конференции

«Спектроскопия координационных соединений» (2022, г. Туапсе), XXVI Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (2023, г. Нижний Новгород), Восьмой Междисциплинарной конференции «Молекулярные и Биологические Аспекты Химии, Фармацевтики и Фармакологии» (2023, г. Санкт-Петербург), XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (2023, г. Томск), «New Emerging Trends in Chemistry» Conference (2023, Erevan, Armenia).

Публикации

Результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы, опубликованы в виде 4 статей в международных рецензируемых журналах, реферируемых в базе данных РИНЦ, международных системах научного цитирования Web of Science и Scopus, а также 6 тезисов докладов на российских и зарубежных конференциях.

Степень достоверности результатов исследования

Результаты исследования, выполненные в рамках диссертационной работы, являются достоверными, что подтверждается их воспроизводимостью и согласованностью, а также использованием различных физико-химических методов исследования. Результаты исследования прошли оценку научного сообщества, поскольку опубликованы в рецензируемых зарубежных журналах, что также подтверждает их достоверность и значимость.

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационная работа соответствует следующим направлениям исследования специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки): п.1. «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п. 2. «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», п.5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» и п. 7 «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов».

Объем и структура работы

Диссертационная работа представлена на 190 страницах, содержит 76 рисунков, 5 схем, 12 таблиц; и состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), результатов и обсуждения (гл. 3), заключения, основных результатов и выводов, списка литературы (171 наименований). Приложение на 59 страницах содержит дополнительную информацию и иллюстративный материал по теме диссертации.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН). Диссертация проводилась в рамках НИР ИНХ СО РАН (№. 121031700321-3) и проектов Российского научного фонда № 20-73-10207 и № 20-73-10207 (Продление) (руководитель проектов Е.В. Лидер).

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Свойства тетразолов

Тетразолы, полученные впервые J. A. Vládn в конце XIX века, долгое время считались экзотическими соединениями ввиду высокого содержания азота, поэтому исследователи не уделяли им должного внимания на протяжении долгого времени. Только в 50-ых годах XX столетия были разработаны универсальные методики синтеза после открытия биологической активности у некоторых представителей класса тетразолов. С того времени интерес к тетразолам только возрастает. Согласно поисковой системе Google Академия число статей по запросу «tetrazole» ежегодно увеличивается: в 2024 году число статей выросло практически в десять раз по сравнению с 2000 годом (Рис. 1).

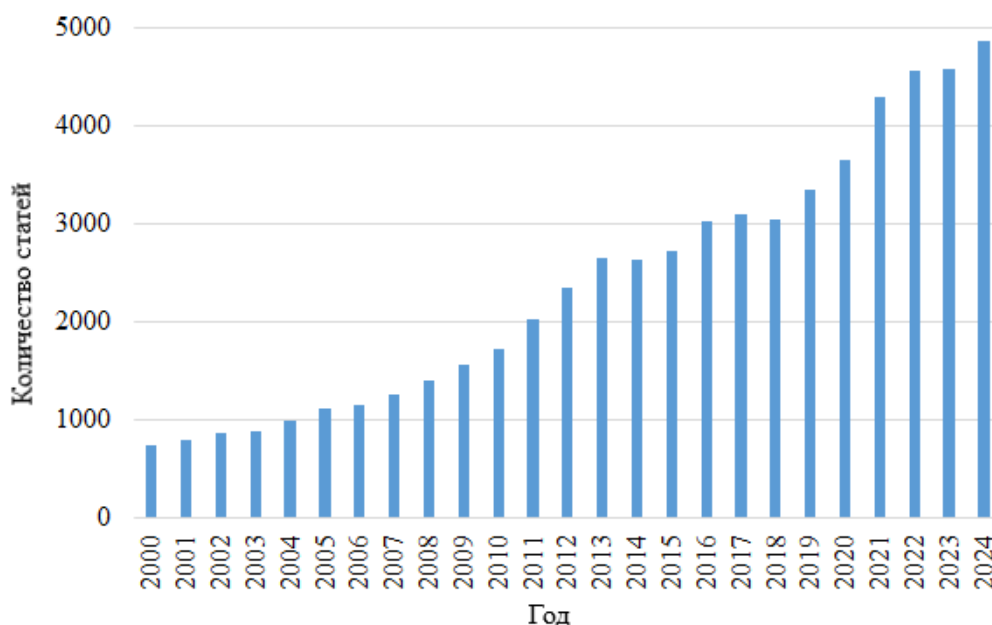


Рис. 1. Количество статей в поисковой системе Google Академия по запросу «tetrazole» с 2000 по 2024 год.

В настоящее время известно, что тетразолы обладают разнообразными свойствами, которые позволяют применять их в различных областях химии: использовать в качестве лигандов, связывающихся с поверхностью наночастиц, что позволяет влиять на их сборку, коагуляцию, а также стабильность, растворимость и т.д. [56–60]; использовать в качестве катализаторов [61–63] и для гидрирования CO_2 [64–67]; применять в качестве компонентов высокоэнергетических систем и материалов, поскольку при горении или детонации тетразолов выделяется большое количество энергии [68–72]; в качестве лигандов в координационной химии для получения металл-органических координационных

полимеров, так как тетразольный цикл содержит четыре донорных атома азота, способных к координации [73–77], и др. Однако наиболее перспективно применение тетразолов в медицинской химии, поскольку тетразольный цикл устойчив к метаболической деградации и способен проникать через клеточные мембраны [78]. Помимо этого, NH-незамещенные тетразолы являются сильными NH-кислотами, кислотность которых сопоставима с кислотностью алифатических карбоновых кислот, что позволяет использовать их в качестве изостерических заместителей различных функциональных групп при разработке биологически активных веществ. Среди производных тетразола имеются эффективные антибактериальные, противовирусные, противогрибковые и антигистаминные препараты, а также средства, влияющие на центральную нервную и сердечно-сосудистую системы и др. [20,78,79]. Помимо перечисленных препаратов известны и другие виды биологической активности тетразолов, такие как противовоспалительная, противоопухолевая, антиоксидантная, инсектицидная, остеопротекторная и др. [20], что вызывает еще больший интерес к данному классу соединений. Тетразолильный фрагмент активно используется в разработке противодиабетических средств для лечения сахарного диабета второго типа против известных биологических мишеней [80]. Кроме того, ряд тетразолов имеют противосудорожный эффект. Например, препарат тезампанел обладает сильным нейропротекторным и противосудорожным действием [81].

Замещенные тетразолы могут существовать в виде различных изомеров и существенно отличаться по физико-химическим свойствам (Рис. 2). Если заместитель в тетразольном цикле один, то он может находиться в положении 1 (1*H*-тетразол), 2 (2*H*-тетразол) или 5 (NH-незамещенные тетразолы). При наличии двух заместителей в цикле возможно существование 1,5- и 2,5-изомеров, а при трех заместителях в цикле – возможны катионные 1,3,5-, 1,4,5- и 2,3,5-изомеры.

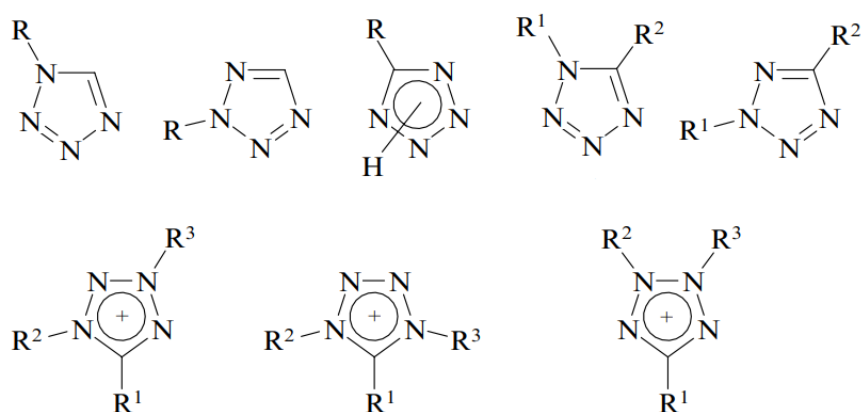


Рис. 2. Строение различных замещенных тетразолов, где R^i – заместители [78].

Для NH-незамещенных тетразолов характерна таутомерия положения атома водорода в кольце: положение водорода определяется природой заместителя в 5 положении тетразольного цикла и природой растворителя (Рис. 3). В растворе более стабильна форма с водородом в первом положении, а в газовой фазе – во втором [82].

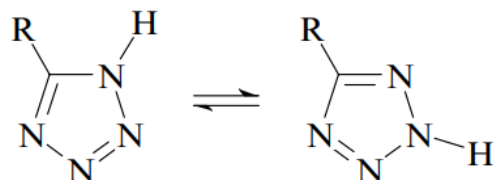


Рис. 3. Таутомерные формы NH-незамещенного тетразола, где R – заместитель [78].

Помимо того, что NH-незамещенные тетразолы являются сильными NH-кислотами которые при диссоциации образуют высокоароматические тетразолат-анионы [83], они способны проявлять и свойства слабых оснований. При этом протонирование может проходить по двум положениям – 1-Н,4-Н⁺ и 1-Н,3-Н⁺ (Рис. 4). Для тетразолов, у которых заместитель находится в первом или втором положении, протонирование дает также 1-Н⁺,3-Р и 1-Н⁺,4-Р формы.

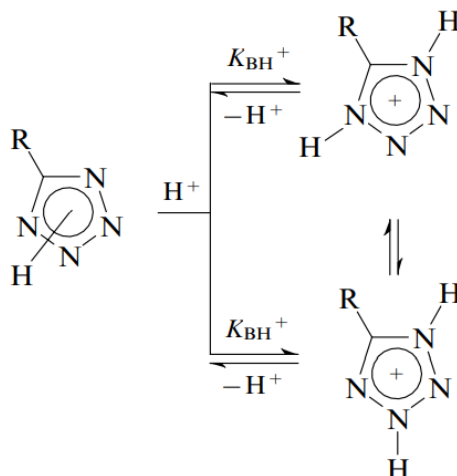


Рис. 4. Протонирование NH-незамещенного тетразольного цикла, где R – заместитель [78].

1.2. Координационные соединения 3d-металлов на основе 5-замещенных тетразолов

NH-незамещенные тетразолы, имеющие заместители в пятом положении, наиболее доступны среди тетразолов [84,85], что определяет интерес к ним как к исходным соединениям при синтезе комплексных соединений. Лиганд может находиться в катионной,

анионной или нейтральной форме. Ион металла может быть связан с гетероциклом ковалентной, ионной или координационной связью, при этом образующиеся координационные соединения могут быть нейтральными, анионными или катионными. Природа заместителей разнообразна: от различных функциональных групп, ароматических систем до гетероатомных циклов [86]. Рассмотрим известные комплексы 3d-металлов с тетразолами, содержащими в качестве заместителя карбоксильную группу (1*H*-тетразол-5-илмуравьиная кислота, 1*H*-тетразол-5-илуксусная кислота) и бензольное кольцо (5-фенил-1*H*-тетразол, 5-(4-хлорфенил)-1*H*-тетразол).

1.2.1. Координационные соединения 3d-металлов на основе 1*H*-тетразол-5-илмуравьиной кислоты

На январь 2025 года согласно Кембриджской базе структурных данных (КБСД) структурно охарактеризовано 38 комплексов 3d-металлов с 1*H*-тетразол-5-илмуравьиной кислотой (H₂tzc) (Рис. 5), которые преимущественно являются полимерными соединениями.

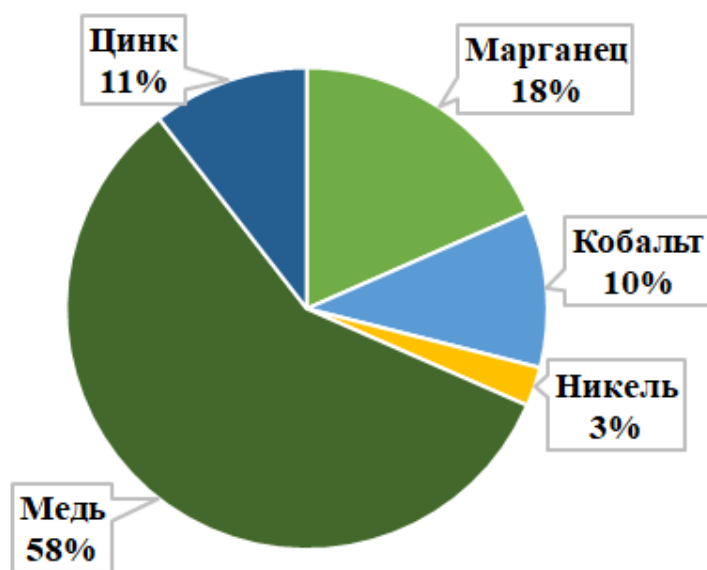


Рис. 5. Диаграмма распределения известных комплексов 3d-металлов на основе 1*H*-тетразол-5-илмуравьиной кислоты по металлам.

Для марганца(II) с 1*H*-тетразол-5-илмуравьиной кислотой известно семь комплексных соединений, из которых четыре являются полимерными, два – биядерные и одно – моноядерное. Во всех соединениях для лиганда tzc²⁻ характерна бидентанто-циклическая координация атомом кислорода карбоксильной группы и атомом азота N1 тетразолатного цикла. Помимо этого, полимерные соединения образуются за счет мостиковой функции либо атома кислорода карбоксильной группы, либо тетразолатного цикла.

В мооядерном $[\text{Mn}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tzc})]$ [87] и биядерном $[\text{Mn}_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tzc})_2]$ [88] комплексах ион марганца(II) имеет искаженное октаэдрическое окружение (Рис. 6). В мооядерном комплексе лиганд tzc^{2-} проявляет бидентанто-циклический способ координации атомом кислорода карбоксильной группы и атомом азота N1 тетразолатного цикла. В биядерном соединении помимо указанной координации tzc^{2-} выполняет мостиковую функцию атомами азота N1 и N2, соединяя тем самым два атома марганца(II).

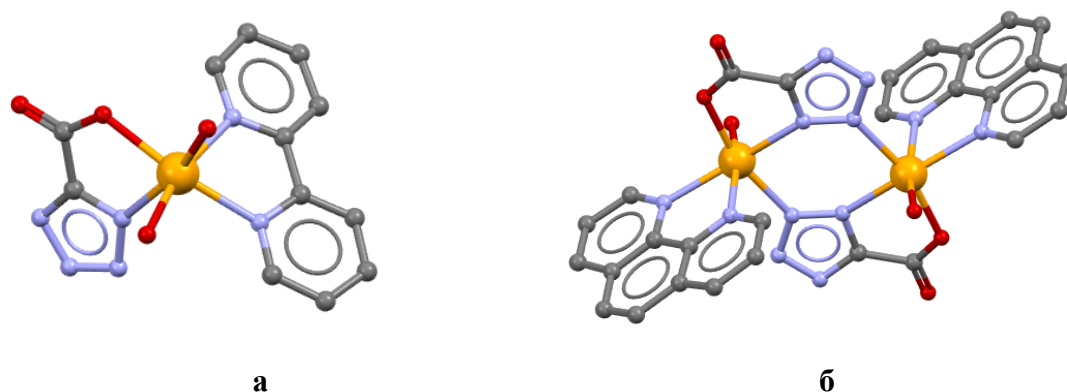


Рис. 6. Структуры комплексов $[\text{Mn}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tzc})]$ (а) и $[\text{Mn}_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tzc})_2]$ (б).

В работе [89] получены два комплексных соединения марганца(II): $[\text{Mn}_2(\text{tzc})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Mn}(\text{tzc})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$. 1*H*-тетразол-5-илмуравьиная кислота проявляет три способа координации, в которых суммарно задействовано пять из шести донорных атомов (Рис. 7).

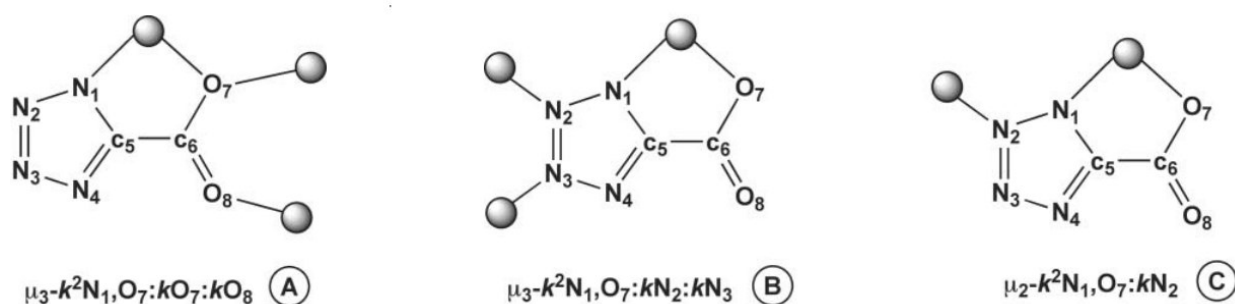


Рис. 7. Способы координации 1*H*-тетразол-5-илмуравьиной кислоты в комплексах марганца(II), описанные в работе [89].

Комплекс $[\text{Mn}_2(\text{tzc})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ имеет аналогичное строение описанному выше биядерному разнолигандному комплексу марганца(II): молекулы 1,10-фенантролина замещены на молекулы воды (Рис. 8). Лиганд tzc^{2-} проявляет способ координации С (Рис. 7). В комплексе образуется большое количество межмолекулярных водородных связей: некоординированные атомы азота и атомы кислорода карбоксильной группы участвуют в формировании водородных связей с координированными молекулами воды соседних молекул комплекса и с молекулами кристаллизационной воды. В результате

образуется трехмерная структура. Аналогичная структура была опубликована позднее в работах [90] и [91].

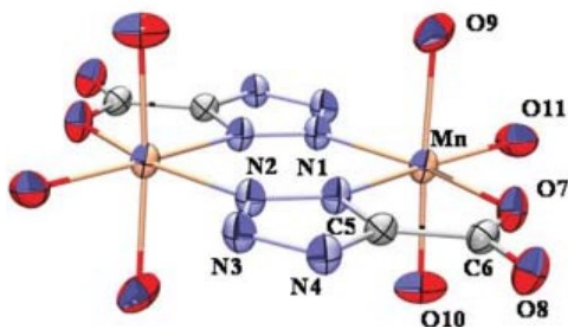


Рис. 8. Строение комплекса $[\text{Mn}_2(\text{tzc})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [89]. Атомы водорода и молекулы растворителей не показаны.

Комплекс $[\text{Mn}(\text{tzc})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ состоит из двух зигзагообразных цепей, которые расположены вдоль оси b и соединены водородными связями (Рис. 9). Лиганд tzc^{2-} разупорядочен в двух положениях, что приводит к двум различным способам координации: А и В (Рис. 7), в следствие чего в структуре присутствуют два неэквивалентных атома марганца(II), которые имеют искаженное октаэдрическое координационное окружение.

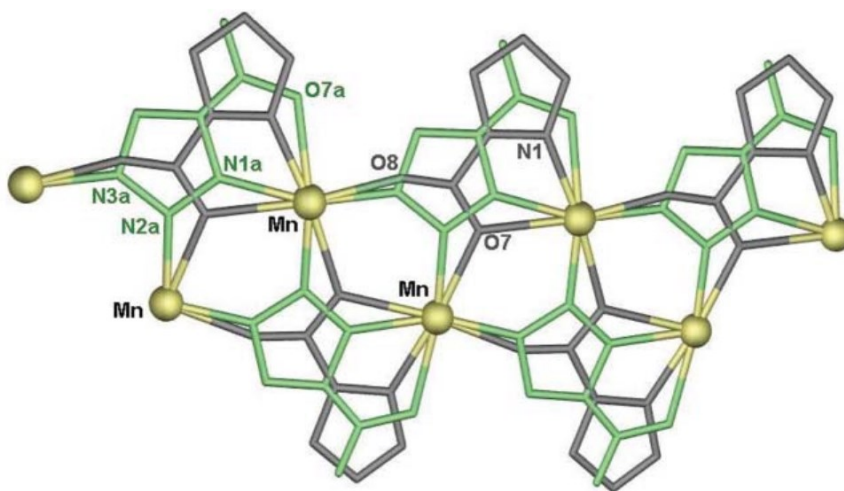


Рис. 9. Структура $[\text{Mn}(\text{tzc})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$. Способы координации лиганда tzc^{2-} А и В показаны серым и зеленым цветами, соответственно. Координированные молекулы воды опущены для ясности [89].

Благодаря различной мостиковой координации лиганда tzc^{2-} в образованной полимерной цепи наблюдается разное расположение карбоксильной группы и тетразолатного цикла:

карбоксилатные группы направлены вовнутрь, а тетразолатные циклы направлены наружу из цепи, когда лиганд координируется способом А, и противоположное расположение, когда лиганд tzc^{2-} принимает способ координации В. В КБСД есть аналогичная $[\text{Mn}(\text{tzc})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ структура, в полостях которой присутствуют 1,2-бис(4-пиридил)пропан.

Научная группа под руководством En-Qing Gao синтезировала полимер следующего состава $[\text{Mn}_2(\text{tzc})_2(\text{brea})]_n$, где brea – 1,2-бис(4-пиридил)этан [92], который состоит из нейтральных слоев, соединенных между собой молекулами brea , образуя тем самым трехмерную структуру. К иону марганца(II) координировано два лиганда tzc^{2-} атомами азота N1 или N4 тетразолатного цикла и атомом кислорода карбоксильной группы. До искаженного октаэдра геометрию дополняют атом азота третьей молекулы tzc^{2-} и атом азота brea (Рис. 10а).

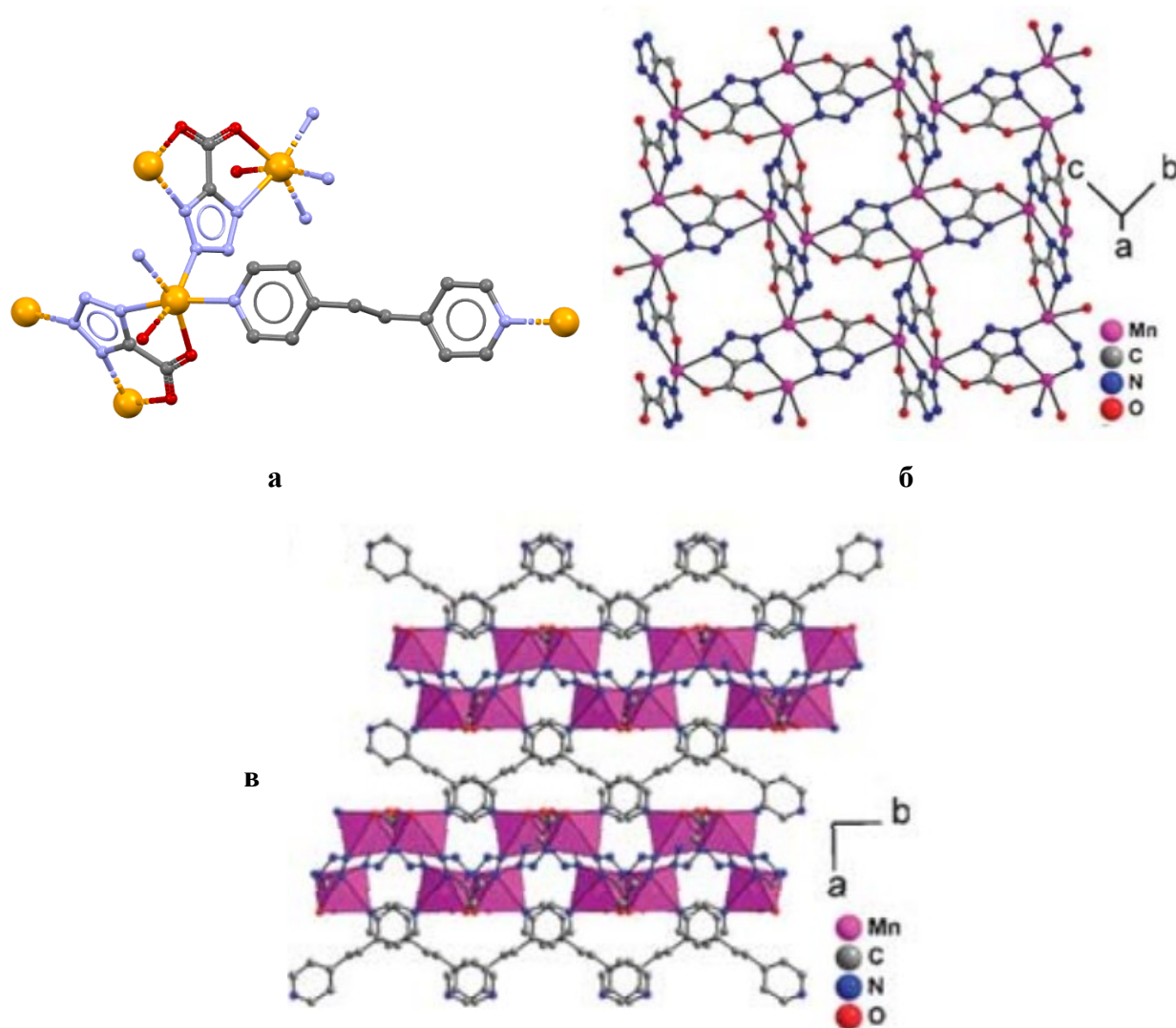


Рис. 10. Мономерное звено в структуре комплекса $[\text{Mn}_2(\text{tzc})_2(\text{brea})]_n$ (а), вид двухмерного слоя, образованного лигандами tzc^{2-} (б) и 3D-полимера (в) [92].

Лиганд tzc^{2-} демонстрирует пентадентатный мостиковый способ координации, в котором все атомы азота, за исключением N_2 , и кислорода участвуют в координации, соединяя между собой три иона марганца(II). В результате такой координации образуется двумерный слой, параллельный плоскости bc (Рис. 10б). Лиганд brea связывает два иона марганца(II) из соседних слоев, в результате чего образуются каркас (Рис. 10в).

Комплекс марганца(II) на основе 1*H*-тетразол-5-илмуравьиной кислоты и 4,4'-бипиридина является полимерным. Ввиду сильного разупорядочения лиганда tzc^{2-} описать структуру не представляется возможным, в КБСД задепонирована модель этого соединения [93].

Для кобальта(II) и никеля(II) согласно КБСД известно пять комплексных соединений на основе 1*H*-тетразол-5-илмуравьиной кислоты. В работе [92], кроме комплекса марганца(II), получен изоструктурный ему комплекс кобальта(II) $[\text{Co}_2(\text{tzc})_2(\text{brea})]_n$. Научной группой под руководством En-Qing Gao получена серия биядерных комплексов кобальта(II): $[\text{Co}_2(\text{tzc})_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}_2(\text{tzc})_2(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}_2(\text{tzc})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Рис. 11а-в) [94]. В работе [95] получен комплекс никеля(II) $[\text{Ni}_2(\text{tzc})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Рис. 11г). Структура всех этих соединений аналогична строению комплекса $[\text{Mn}_2(\text{tzc})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [89], описанному выше (Рис. 8). В случае разнолигандных комплексов молекулы *phen* или *bipy* замещают две молекулы воды в координационном окружении кобальта(II).

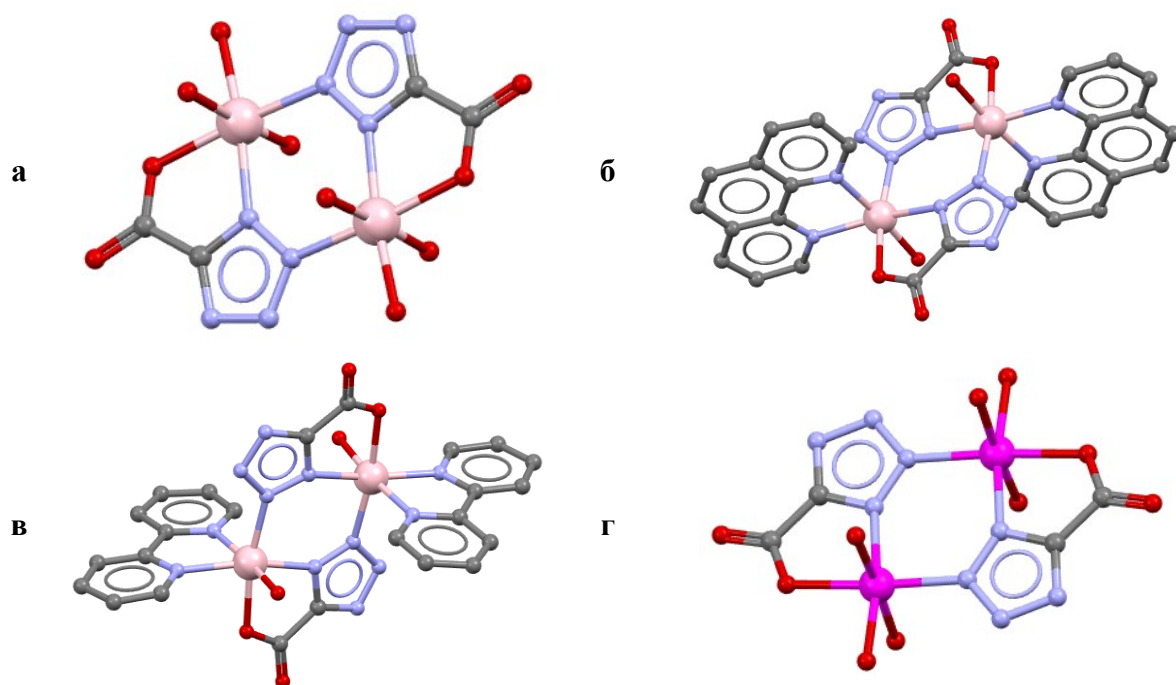


Рис. 11. Строение комплексов $[\text{Co}_2(\text{tzc})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (а), $[\text{Co}_2(\text{tzc})_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (б), $[\text{Co}_2(\text{tzc})_2(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (в) [94] и $[\text{Ni}_2(\text{tzc})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (г) [95]. Атомы водорода не показаны.

Больше двадцати известных координационных соединений на основе 1*H*-тетразол-5-илмуравьиной кислоты содержат в качестве центрального атома ионы меди(II). Значительную часть из них (17 соединений) получила научная группа под руководством Mario Wriedt и Hong-Cai Zhou, которая занимается синтезом металл-органических координационных полимеров (МОКП). В качестве примеров можно привести комплексы меди(II) на основе H_2tzc и различных нейтральных N-донорных гетероциклов, выступающих в качестве линкеров (пиразин, 1,3-ди(4-пиридил)пропан, пиримидин, 1,2-ди(4-пиридил)этилен, 4,4'-азопиридин и др.), для которых исследовали магнитные свойства и адсорбцию [96–98]. В полимере состава $[\text{Cu}(\text{tzc})(\text{pyz})_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$, где pyz – пиразин, ион меди(II) находится в искаженном октаэдрическом окружении, состоящим из атома азота N1 тетразолатного цикла и атома кислорода O1 карбоксильной группы бидентатно-циклического аниона tzc^{2-} , атома азота N2A тетразолатного цикла второго монодентатного аниона tzc^{2-} , атома азота N5 пиразинового цикла и двух атомов кислорода двух молекул воды (Рис. 12а).

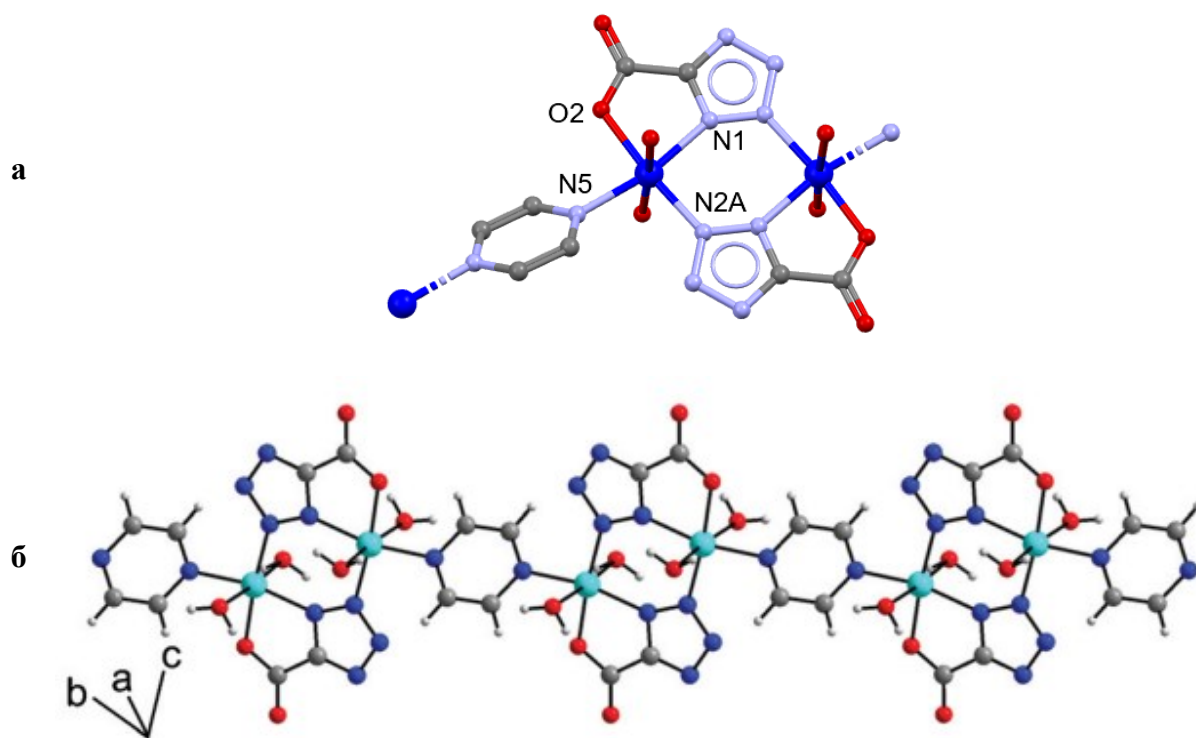


Рис. 12. Мономерное звено $[\text{Cu}(\text{tzc})(\text{pyz})_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а) и вид полимерной цепи в структуре каркаса, образованного лигандами tzc^{2-} (б) [97].

Каждый tzc^{2-} соединяет два иона меди(II) за счет мостиковой функции тетразолатного цикла с помощью атомов азота N1 и N2. Кроме того, мостиковую функцию демонстрирует пиразин, связывая ионы меди(II) в полимерные цепочки (Рис. 12б). Межмолекулярные

водородные связи связывают полученные цепи между собой, образуя трехмерную супрамолекулярную структуру. Кристаллизационные молекулы воды находятся в полостях и образуют дополнительные водородные связи с координированными молекулами воды и анионами tzc^{2-} . Позднее научная группа под руководством Р.А. Wood использовала металлоорганические каркасы, полученные Mario Wriedt и Hong-Cai Zhou, для адсорбции инертного газа неона [99], поэтому в КБСД имеются также структуры комплексов с атомами неона в полостях каркаса.

В работе [95] было получено два комплексных соединения: $[\text{Cu}_2(\text{tzc})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{tzc})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Строение первого комплекса аналогично комплексу марганца(II) $[\text{Mn}_2(\text{tzc})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Рис. 8) [89,90]. Второй комплекс является мооядерным, координационное окружение меди(II) состоит из четырех атомов азота двух хелатных молекул bipy , атома азота N4 и атома кислорода O2 карбоксильной группы бидентатно-циклически координированного аниона tzc^{2-} (Рис. 13). Координационный полиэдр меди(II) можно описать как искаженный октаэдр. Двухмерный слой образуется за счет межмолекулярных водородных связей.

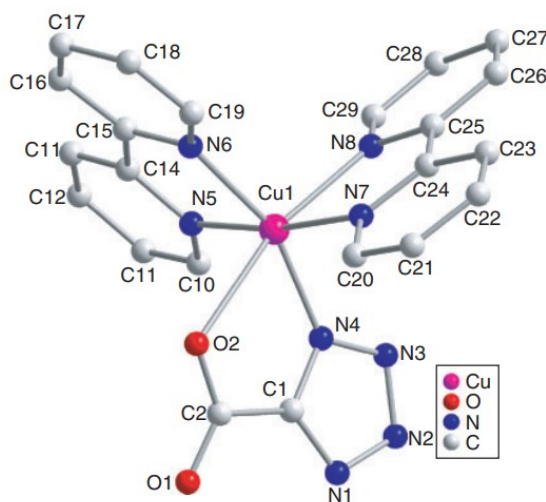


Рис. 13. Строение комплекса $[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{tzc})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [95]. Атомы водорода и молекулы растворителей не показаны.

На основе H_2tzc получено четыре комплексных соединения цинка(II). В работе [100] представлены два биядерных комплекса $[\text{Zn}_2(\text{tzc})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Zn}_2(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tzc})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, строение которых подробно описывалось ранее на примере $[\text{Mn}_2(\text{tzc})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Комплекс состава $[\text{Zn}(\text{Htz})_2]_n$ является трехмерной сетью [101]. Координационная сфера цинка(II) представляет собой тетраэдр, состоящий из четырех атомов азота N1 четырех анионов Htz^- (Рис. 14а). В отличие от всех рассмотренных ранее комплексов, 1*H*-тетразол-5-илмуравьиная кислота в данном соединении депротонирована

только по тетразольному циклу и выступает в качестве мостикового лиганда, связывая ионы цинка(II) через атомы азота N1 и N4, образуя протяженную трехмерную сеть (Рис. 14б). Карбоксильная группа Htz^- не участвует в координации, что не характерно для 5-замещенных тетразолов с описанной функциональной группой. Стоит отметить, что в данной трехмерной сети отсутствуют взаимопрорастание и молекулы растворителя, заполняющие каналы трехмерной сети.

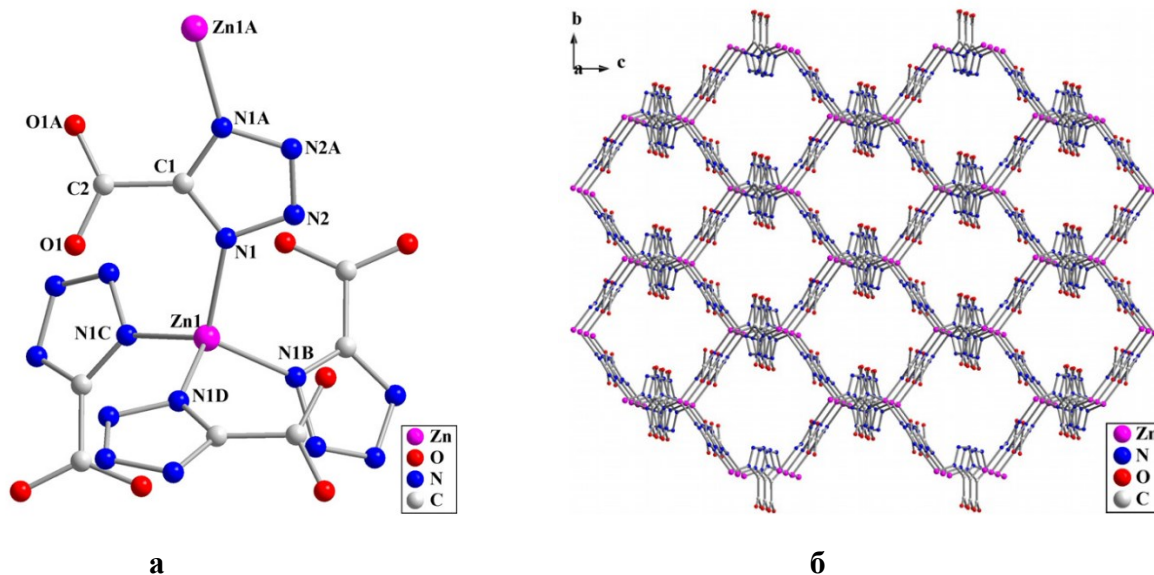


Рис. 14. Строение мономерного звена (а) и 3D-каркаса (б) $[\text{Zn}(\text{Htz})_2]_n$ [101].

Комплекс $[\text{Zn}_2(\text{tz})_2(\text{bpp})]_n$, где bpp – 1,3-бис(4-пиридил)пропан, полученный научной группой под руководством Qin-Xiang Jia [102], представляет собой трехмерный каркас: слои $\text{Zn}(\text{II})\text{-tz}$ связаны между собой молекулами bpp, которые выступают в качестве линкера. Координационная сфера иона цинка(II) состоит из атома азота N3 иона tz^{2-} , атома азота N5 пиридинового цикла, а также двух хелатных ионов tz^{2-} , которые координированы атомом кислорода карбоксильной группы O2(O1A) и атомом азота тетразолатного цикла N1(N4A) (Рис. 15а). Координационный полиэдр цинка(II) можно описать как искаженный октаэдр. Лиганд tz^{2-} демонстрирует пентадентатно-мостиковый способ координации, при которой задействованы все атомы кислорода и азота (за исключением атома азота N2), и соединяет три соседних иона цинка(II), что приводит к двумерному слою, параллельному плоскости bc . Лиганд bpp связывает два иона цинка(II) из соседних слоев, собирая слои в трехмерный каркас (Рис. 15б).

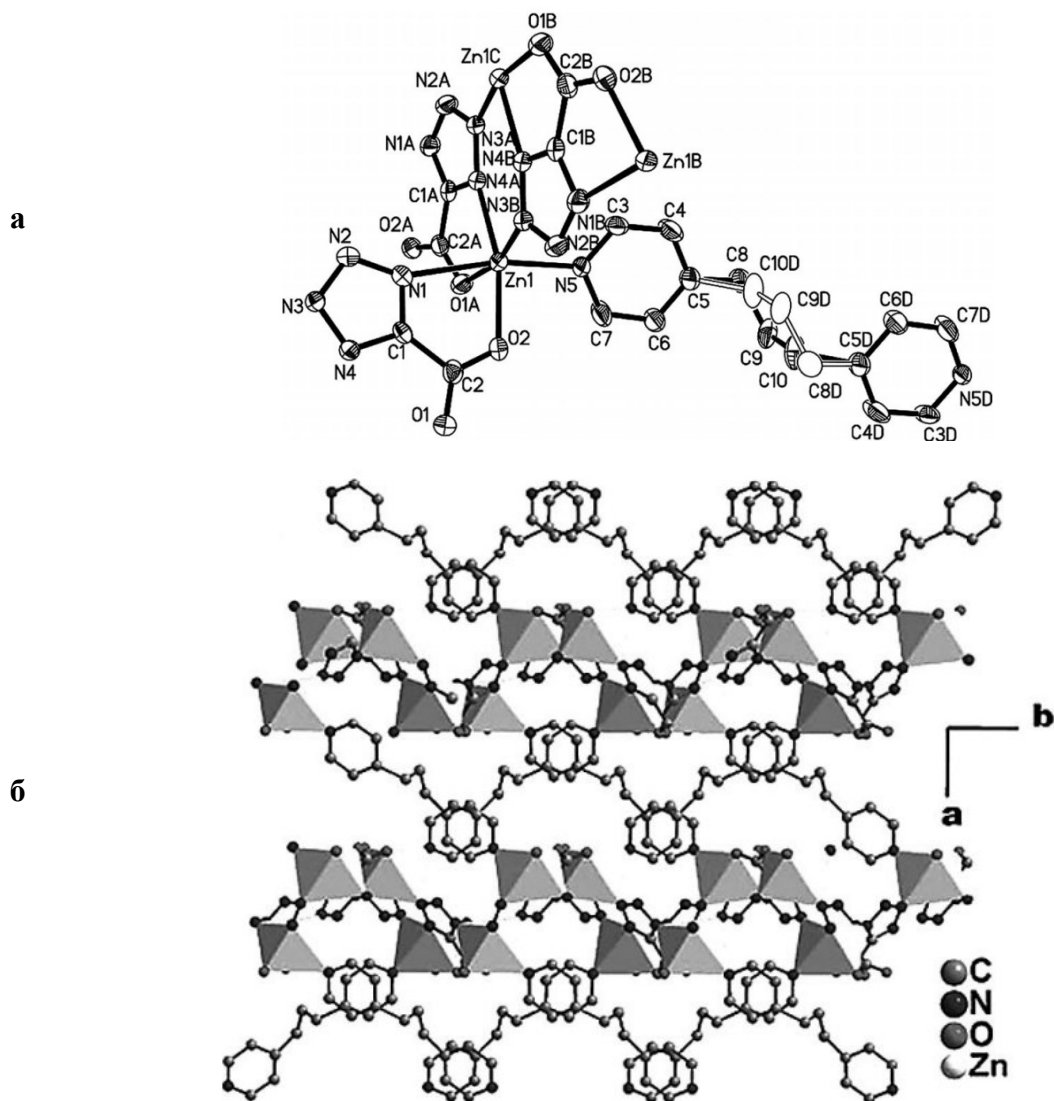


Рис. 15. Строение мономерного звена (а) и 3D-каркас (б) [102]. Атомы водорода не показаны.

1.2.2. Координационные соединения 3d-металлов на основе 1*H*-тетразол-5-илуксусной кислоты

Согласно Кембриджской базе структурных данных известно всего 14 комплексных соединений марганца(II), кобальта(II), меди(II) и цинка(II) с 1*H*-тетразол-5-илуксусной кислотой, из которых восемь являются комплексами цинка(II), три – комплексами меди(II), два – комплексами марганца(II) и один – комплексом кобальта(II) (Рис. 16). Для остальных 3d-металлов комплексы на основе H_2L^1 не получены согласно КБСД на январь 2025 года.

Два комплекса марганца(II) на основе H_2L^1 имеют общую формулу $[Mn(H_2O)_2(L^1)]_n$ и являются полимерами [103,104]. В работе [103] лиганд $(L^1)^{2-}$ является полидентатным, выполняя одновременно мостиковую и хелатную функции (Рис. 17). Два атома азота

тетразолатного цикла служат мостиком между соседними ионами марганца(II). Кроме того, лиганд хелатирует ион марганца(II) атомом N4a и атомом O2a карбоксильной группы. В результате образуется шестичленный металлоцикл (MnNOC3). Атомы кислорода карбоксильной группы (O1a и O2a) координируются бидентатно-циклическим способом к центральному атому Mn1a. Таким образом, атом O2a так же, как и N4a, одновременно участвует в мостиковой и хелатной координации. Координационная сфера иона марганца(II) является искаженной пентагональной бипирамидой, в вершинах пирамиды находятся молекулы воды.

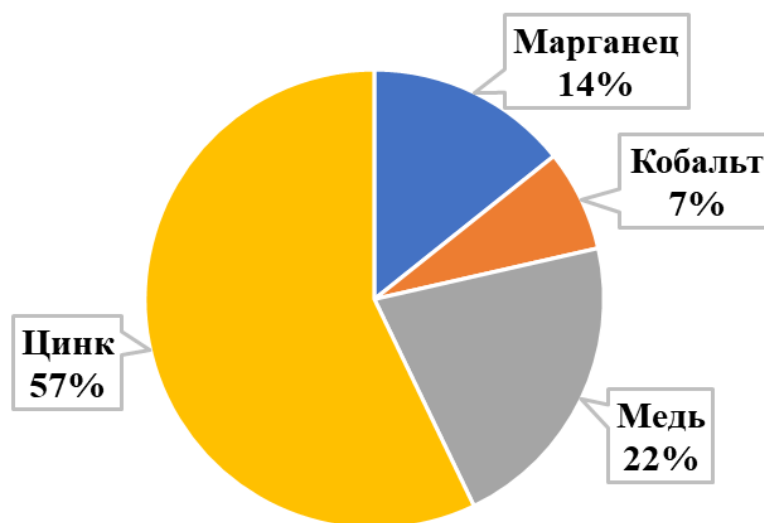


Рис. 16. Распределение известных комплексов 3d-металлов на основе 1*H*-тетразол-5-илуксусной кислоты по металлам.

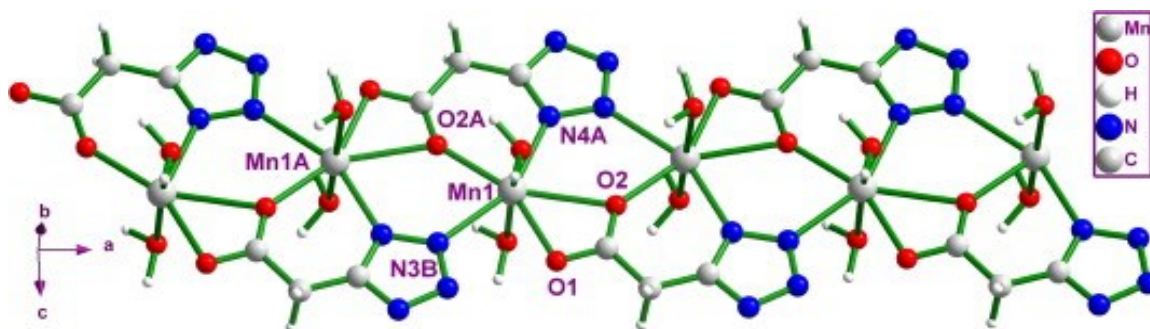


Рис. 17. Структура комплекса $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}^1)]_n$ [103].

В отличие от полимерной цепи, описанной выше, в работе [104] было получено слоистое соединение $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}^1)]_n$, в котором геометрия координационной сферы иона марганца(II) представляет собой искаженный октаэдр, образованный двумя атомами азота (N1, N4), двумя атомами кислорода (O1, O2) из трех разных анионов $(\text{L}^1)^{2-}$, а также дополняется двумя атомами кислорода двух молекул воды (Рис. 18а). Каждый ион $(\text{L}^1)^{2-}$

является тридентатным лигандом и выполняет мостиковую и хелатную функции. При этом мостиковую функцию выполняют поочередно атомы кислорода карбоксилатной группы и атомы азота N1, N4 тетразолатного цикла, соединяя соседние ионы марганца(II). Хелатную координацию проявляют атом O1 одной карбоксилатной группы и атом N1 тетразолатного цикла. В результате соединение имеет слоистую структуру.

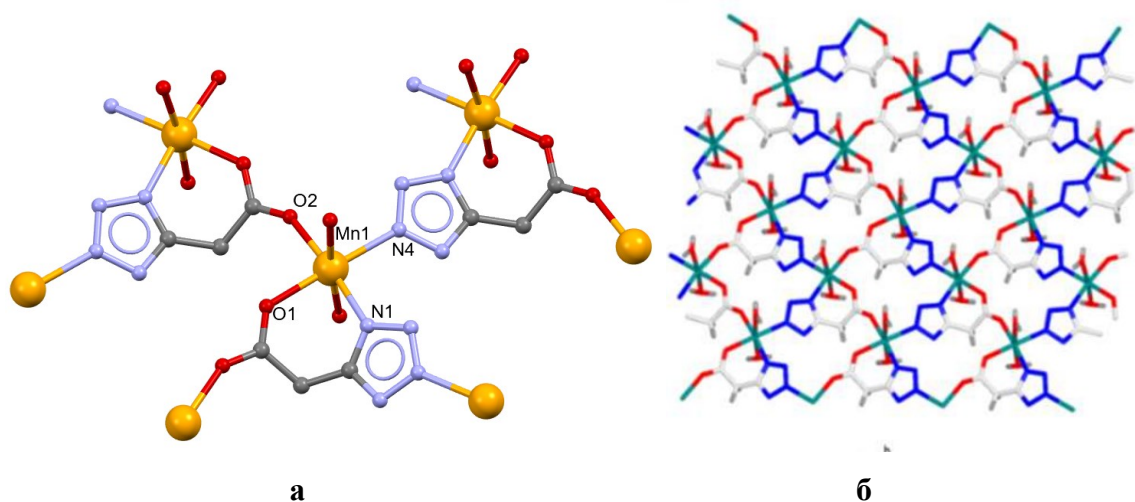


Рис. 18. Мономерное звено $[Mn(H_2O)_2(L^1)]_n$ (а) и вид слоя (б) [104]. Атомы водорода не показаны.

Для кобальта(II) известно одно соединение $[Ti_6Co(L^1)Cl_2O_4(OiPr)_{10}(O_3P-phen)_2]_n$ с 1*H*-тетразол-5-илуксусной кислотой, в котором кобальт(II) с $(L^1)^{2-}$ входит в качестве лиганда в фосфонат-стабилизированный титановый кластер $[Ti_6O_4(OiPr)_{10}(O_3P-phen)_2(OAc)_2]$, где OiPr – пропилат, $O_3P-phen$ – фенилфосфонат (в данной работе авторами аббревиатура phen используется для обозначения фенильной группы), OAc – ацетат [105]. Кластерное ядро $\{Ti_6\}$ состоит из двух треугольных субъединиц $\{Ti_3(\mu_3-O)\}$, которые удерживаются вместе двумя ионами μ_2-O^{2-} и двумя мостиковыми фенилфосфонатными лигандами. Атомы Ti2 и Ti3 соединены с помощью ацетат-ионов, которые проявляют мостиковую функцию, и имеют октаэдрическое окружение. В отличие от них Ti1 имеет только пять атомов кислорода в координационной сфере, в результате чего остается место для терминального лиганда для достижения октаэдрической координации. Одним из таких лигандов был выбран H_2L^1 , монодентатно координированный к иону кобальта(II). Таким образом, была получена полимерная цепочка. Координационная сфера иона кобальта(II) является искаженным тетраэдром и состоит из двух хлорид-анионов и двух атомов азота N2 от двух анионов $(L^1)^{2-}$ (Рис. 19). При этом оба кислорода карбоксильной группы каждого иона $(L^1)^{2-}$ координированы к двум атомам титана.

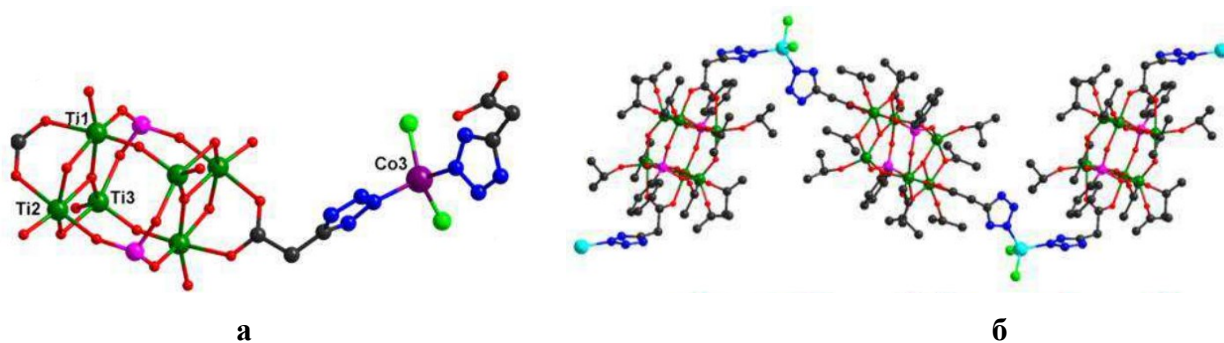


Рис. 19. Кристаллическая структура мономерного звена (а) и структура $[\text{Ti}_6\text{Co}(\text{L}^1)\text{Cl}_2\text{O}_4(\text{OiPr})_{10}(\text{O}_3\text{P-phen})_2]_n$ [105]. Атомы водорода не показаны.

Среди трех известных координационных соединений меди(II) на основе H_2L^1 два являются полимерными, а один – разнолигандным мооядерным комплексом [103,106,107]. Комплекс $\{[\text{Cu}(\text{L}^1)_2] \cdot 2\text{DMF}\}_n$ был получен и структурно охарактеризован Jie Yang и его коллегами [106]. Данное соединение является полимером за счет мостиковой функции $(\text{L}^1)^{2-}$ (Рис. 20а). Ион меди(II) находится в искаженном октаэдрическом окружении, к нему координируются два атома кислорода карбоксильных групп от двух $(\text{L}^1)^{2-}$, а также четыре атома азота тетразолатных циклов четырех $(\text{L}^1)^{2-}$, координированных в разных случаях атомами N1 или N4. Каждый $(\text{L}^1)^{2-}$ является тридентатным лигандом, хелатируя один ион меди(II) атомами N1 и O1 и связывая с другим ионом меди(II) через атом N4 гетероцикла. Таким образом, образуются двухмерные слои (Рис. 20б), которые удерживаются вместе за счет водородных связей, формируя трехмерный каркас.

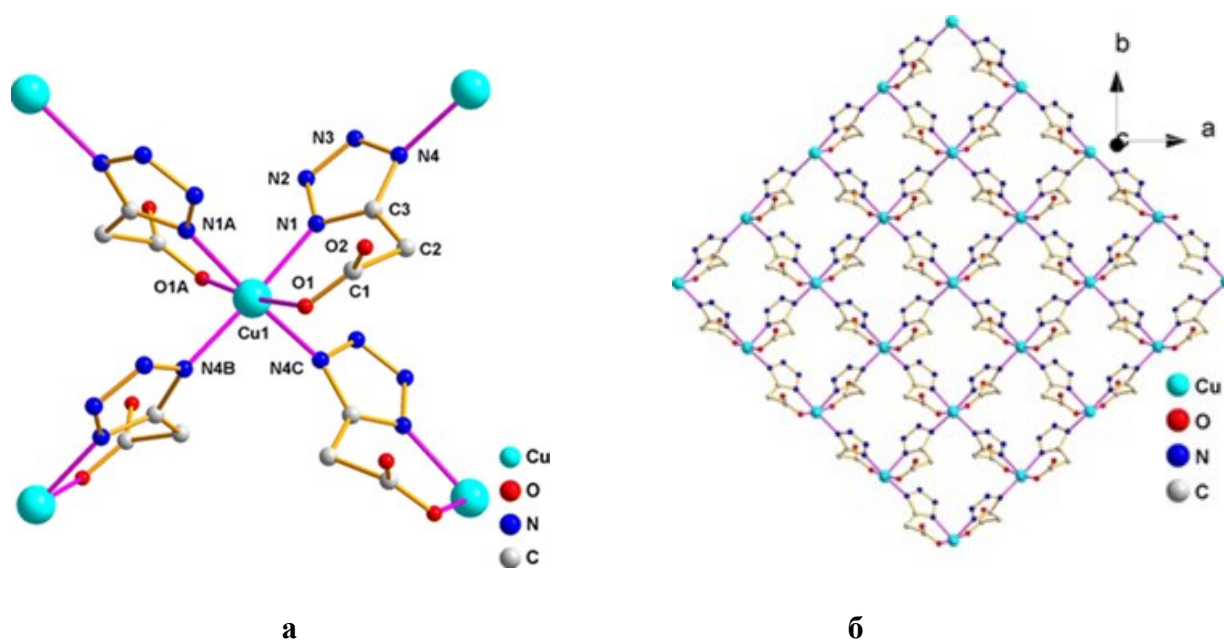


Рис. 20. Структура комплекса $\{[\text{Cu}(\text{L}^1)_2] \cdot 2\text{DMF}\}_n$ (а) и структура двумерного слоя (б) [106]. Атомы водорода и молекулы растворителей не показаны.

Второй полимер меди(II) на основе H_2L^1 является гетерометаллическим комплексом меди(II) и натрия(I) и имеет формулу $[CuNa_2(L^1)_2(H_2O)_4]_n$ [103]. Мономерное звено состоит из двух ионов натрия(I) и одного иона меди(II), к которым координированы два лиганда $(L^1)^{2-}$ и четыре молекулы воды (Рис. 21). Атом Cu1 имеет октаэдрическое координационное окружение, которое состоит из двух атомов кислорода карбоксильных групп и двух атомов азота тетразолатных циклов двух эквивалентных лигандов $(L^1)^{2-}$, координационную сферу дополняют два атома кислорода двух молекул воды. Координационная сфера Na1 является искаженным октаэдром и состоит из атома кислорода молекулы воды, атомов азота N2A и N3AA двух ионов $(L^1)^{2-}$, двух атомов кислорода O1 и O2 карбоксильной группы третьего иона $(L^1)^{2-}$ и атома кислорода O2B карбоксильной группы четвертого иона $(L^1)^{2-}$. Таким образом, в состав координационного полиэдра натрия(I) входит четыре молекулы $(L^1)^{2-}$ и одна молекула воды.

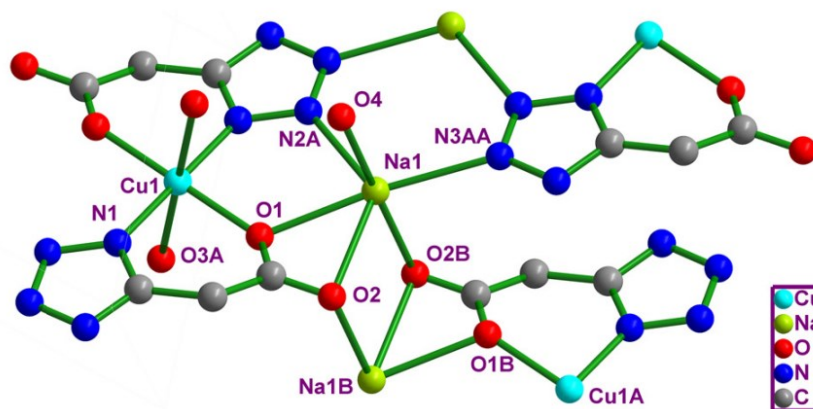


Рис. 21. Структура комплексного соединения $[CuNa_2(L^1)_2(H_2O)_4]_n$ [103]. Атомы водорода не показаны.

Каждый анион $(L^1)^{2-}$ проявляет себя как гептадентатный лиганд, выполняя мостиковую функцию и связывая ион меди(II) с четырьмя различными ионами натрия(I). В результате образуются зигзагообразные цепочки, которые соединены между собой анионами $(L^1)^{2-}$ (Рис. 22). Образование водородных связей между молекулами воды и атомами кислорода карбоксильных групп $(L^1)^{2-}$ приводит к трехмерной супермолекулярной структуре.

Третий известный комплекс меди(II) на основе H_2L^1 является разнолигандным моноядерным соединением, где дополнительным лигандом выступает 2,2'-бипиридин [107]. Ион меди(II) имеет искаженное квадратно-пирамидальное окружение. Лиганды $(L^1)^{2-}$ и 2,2'-бипиридин демонстрируют бидентатно-циклический способ координации (Рис. 23). Координационную сферу до квадратной пирамиды дополняет атом кислорода молекулы воды.

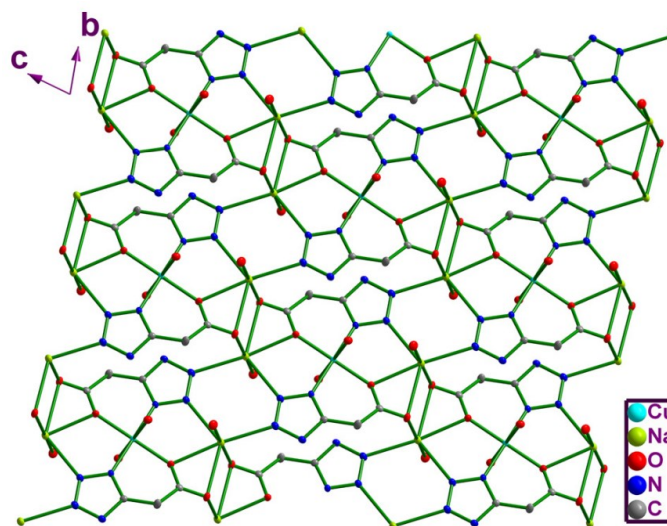


Рис. 22. Структура двумерного слоя $[\text{CuNa}_2(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$, расположенного параллельно плоскости bc . Атомы водорода опущены для ясности [103].

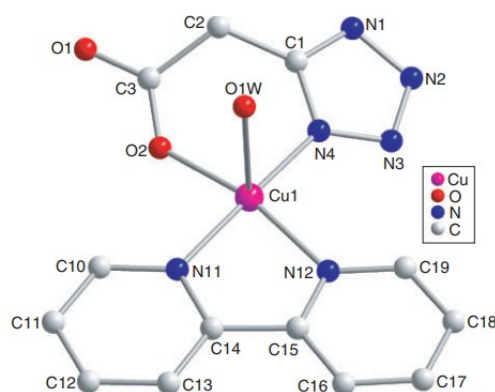


Рис. 23. Структура комплекса $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})(\text{L}^1)]$ [107]. Атомы водорода не показаны.

Все восемь известных комплексов цинка(II) с $1H$ -тетразол-5-илуксусной кислотой являются полимерными структурами, образованными за счет мостиковой функции тетразолатного цикла. Пять из восьми известных соединений являются комплексами, где анион $1H$ -тетразол-5-илуксусной кислоты координируется различными способами, а координационная сфера центрального атома дополнительно содержит молекулы растворителей (вода, DMSO и 1,4-диоксан) [100,108–110].

Ф. Zheng и его коллеги в работе [100] кроме $1H$ -тетразол-5-илуксусной кислоты использовали два дополнительных лиганда – 2,2'-бипиридин и 4,4'-бипиридин – и выделили три координационных полимера: $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{L}^1)]_n$, $[\text{Zn}_3(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]_n$, $[\text{Zn}_2(4,4'\text{-bipy})(\text{L}^1)_2]_n$. Анион $1H$ -тетразол-5-ил-уксусной кислоты проявляет два различных способа координации в этих комплексах, отличия между которыми проявляются в координации N3 или N4 атома азота тетразолатного цикла (Рис. 24).

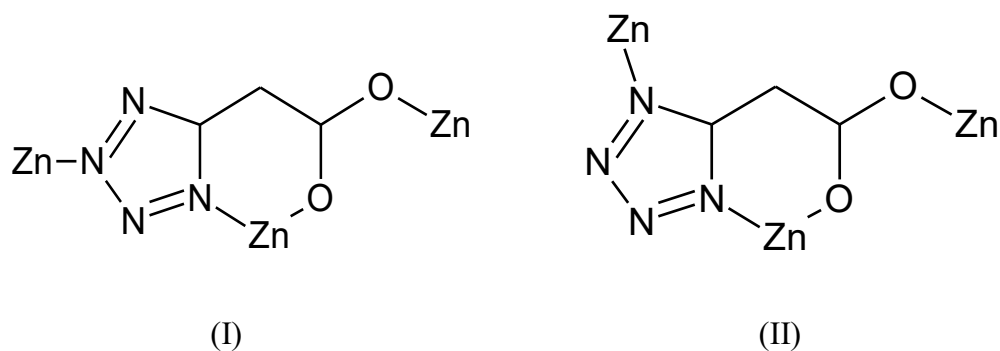


Рис. 24. Способы координации 1*H*-тетразол-5-илуксусной кислоты в комплексах цинка(II) в работе [100].

В полимере $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{L}^1)]_n$ анион 1*H*-тетразол-5-илуксусной кислоты демонстрирует способ координации I (Рис. 24), мономерное звено полимера показано на Рис. 25а. Координационная сфера цинка(II) представляет собой искаженную тригональную бипирамиду. Наиболее яркой структурной особенностью комплекса является то, что четырёхъядерные кластерные единицы $[\text{Zn}(\text{COO})]_4$ связаны вместе через тетразолат-анион с образованием трехмерной структуры (Рис. 25б). Четыре иона цинка(II) соединены попеременно четырьмя карбоксильными группами с образованием шестнадцатичленного кольца в качестве третичного строительного блока (TBU, Рис. 25б). В четырёхъядерном кластере четыре иона цинка(II) расположены не в плоскости, а по вершинам искаженного тетраэдра.

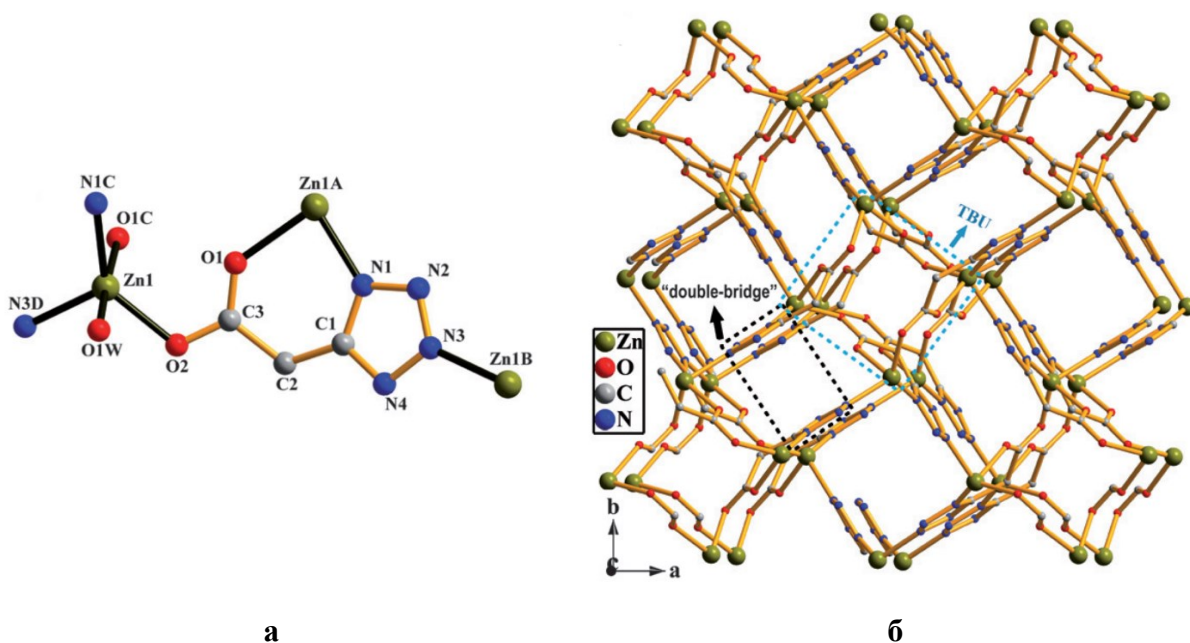


Рис. 25. Мономерное звено $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{L}^1)]_n$ (а) и трехмерная структура, построенная путем связывания кластерных единиц $[\text{Zn}(\text{COO})]_4$ и тетразолат-анионов (б) [100]. Атомы водорода не показаны.

Соединение $[\text{Zn}_3(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]_n$ является слоистым полимером, в котором присутствуют неэквивалентные ионы цинка: Zn1 имеет искаженное тетраэдрическое окружение, а Zn2 – искаженное октаэдрическое. Анион 1*H*-тетразол-5-илуксусной кислоты демонстрирует способ координации II (Рис. 24), при этом каждая карбоксильная группа лиганда $(\text{L}^1)^{2-}$ связывает два Zn2-центра (Рис. 26а). Интересно, что связанные атомы Zn2 образуют левозакрученные спирали бесконечных цепей $[\text{Zn}(\text{COO})]_n$ в качестве TBU, а не четырехъядерные кластерные единицы как в полимере $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{L}^1)]_n$ (Рис. 26б).

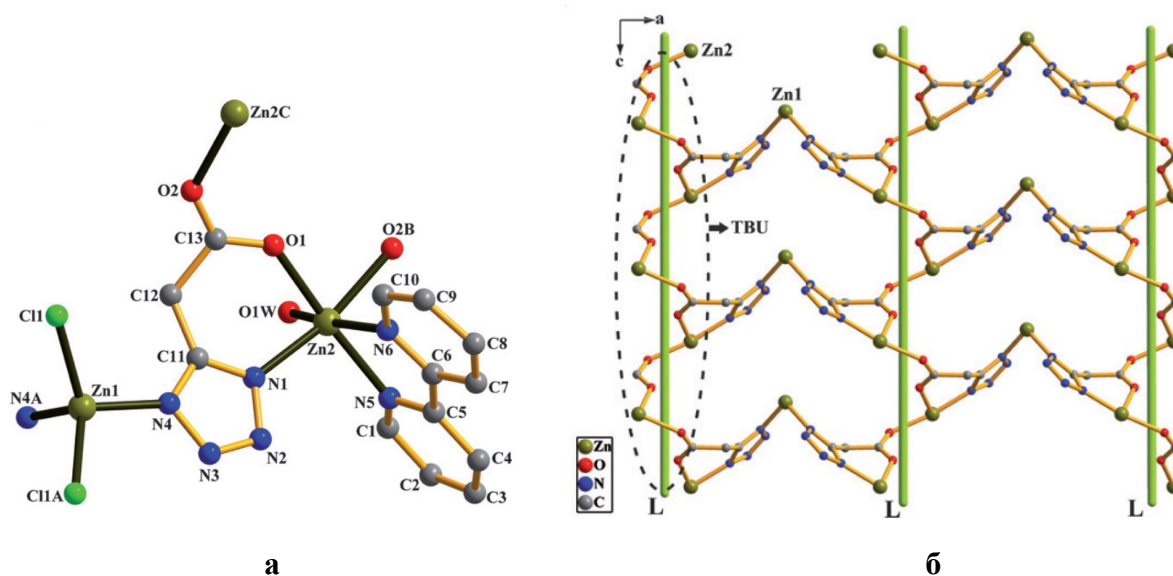


Рис. 26. Мономерное звено $[\text{Zn}_3(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]_n$ (а), вид на левозакрученные спиральные цепи, идущие вдоль оси *c* и двумерная сеть (б) $[100]$. Атомы водорода не показаны.

При замене 2,2'-бипиридина на 4,4'-бипиридин образуется полимер $[\text{Zn}_2(4,4'\text{-bipy})(\text{L}^1)_2]_n$ с взаимопроросшим каркасом. Ион цинка(II) имеет искаженное тригонально-бипирамидальное окружение (Рис. 27а). Карбоксильные группы $(\text{L}^1)^{2-}$ связывают атомы цинка с образованием восьмичленного цикла, который образован звеном $[\text{Zn}(\text{COO})]_2$ в виде TBU, отличного от такового в $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{L}^1)]_n$ и $[\text{Zn}_3(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]_n$. Причем каждое звено связано с четырьмя эквивалентными атомами азота тетразолатного цикла. В результате формируется двухмерная сеть слоев, параллельная плоскости *bc*. Построенные из атомов цинка(II) и $(\text{L}^1)^{2-}$ слои, дополнительно связываются через 4,4'-бипиридин, в результате чего получается необычный трехмерный взаимопроросший полимер (Рис. 27б).

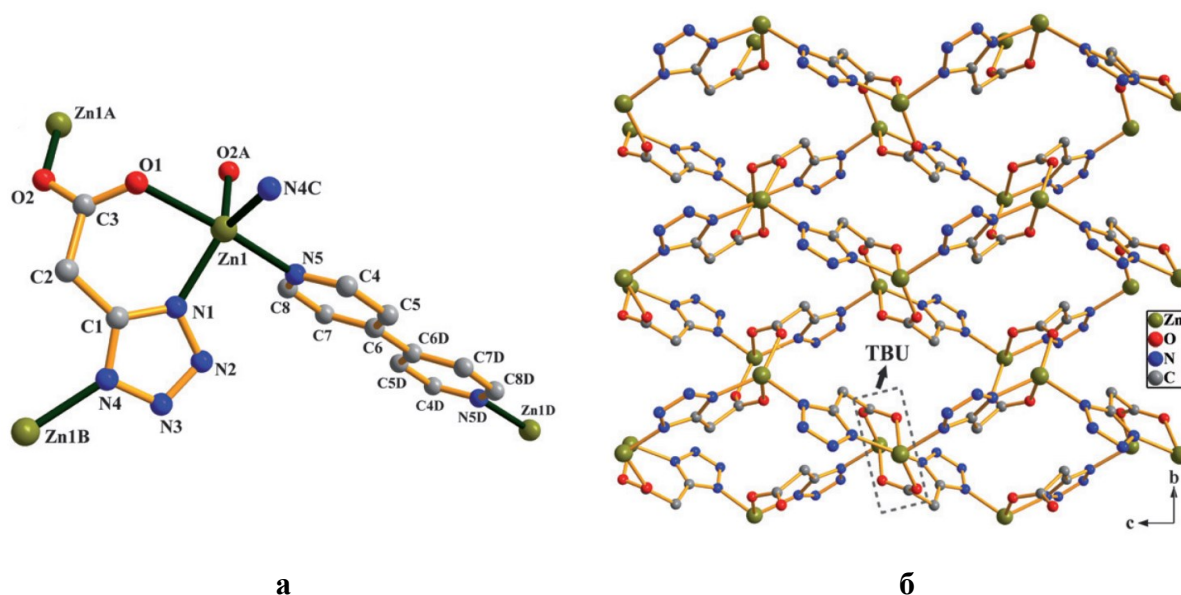


Рис. 27. Мономерное звено $[\text{Zn}_2(4,4'\text{-bipy})(\text{L}^1)_2]_n$ (а) и вид взаимопроросшего полимера (б) [100]. Атомы водорода не показаны.

В последующей работе научная группа под руководством F. Zheng получила еще один полимер цинка(II) состава $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}^1)]_n$ [110], который представляет собой двухмерный слой. На Рис. 28а показано мономерное звено, которое содержит два неэквивалентных атома Zn1 и Zn2, два лиганда $(\text{L}^1)^{2-}$ и четыре координированные молекулы воды. Координационное окружение атома Zn1 можно описать как искаженный октаэдр, состоящий из атома кислорода O2 и атома азота N1 одной молекулы $(\text{L}^1)^{2-}$, атома кислорода O4 второй молекулы $(\text{L}^1)^{2-}$ и атома азота N3C третьей молекулы $(\text{L}^1)^{2-}$, а также двух атомов кислорода двух молекул воды. Координационный полиэдр атома Zn2 является искаженной тригональной бипирамидой и состоит из атомов N6, N8A и O1A от трех разных лигандов $(\text{L}^1)^{2-}$ и двух атомов кислорода двух молекул воды. Анион 1*H*-тетразол-5-илуксусной кислоты демонстрирует два способа координации: способ координации I (Рис. 24) и практически аналогичный способу I тип координации, где в координации участвует только один атом кислорода карбоксильной группы. Тетразолатные циклы связывают центры Zn1 или Zn2, образуя зигзагообразные цепи, направленные вдоль оси *c*, как показано на Рис. 28б, и далее соединяются друг с другом через карбоксилатные группы, образуя слой, параллельный плоскости *bc*.

Комплекс $\{[\text{Zn}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}^1)_2(\mu_2\text{-OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$, полученный в работе [108], является каркасом. В структуре присутствуют два неэквивалентных атома цинка(II). Координационный полиэдр Zn1 представляет собой почти идеальный октаэдр, в котором присутствуют два иона $(\text{L}^1)^{2-}$, координированные атомом азота N11 тетразолатного цикла и кислородом O4

карбоксильной группы, и две молекулы воды (Рис. 29а). Координационный полиэдр Zn2 является тетраэдром, состоящим из одного атома кислорода O1 и одного атома азота N1 из двух лигандов $(L^1)^{2-}$, а также двух атомов кислорода O3, O3² из двух μ_2 -ОН групп. Анион 1*H*-тетразол-5-илуксусной кислоты демонстрирует способ координации II, как в предыдущей работе [100]. Лиганд $(L^1)^{2-}$ связывает ионы цинка(II), образуя слои, которые соединяются в каркас с помощью водородных связей через μ_2 -ОН группу (Рис. 29б).

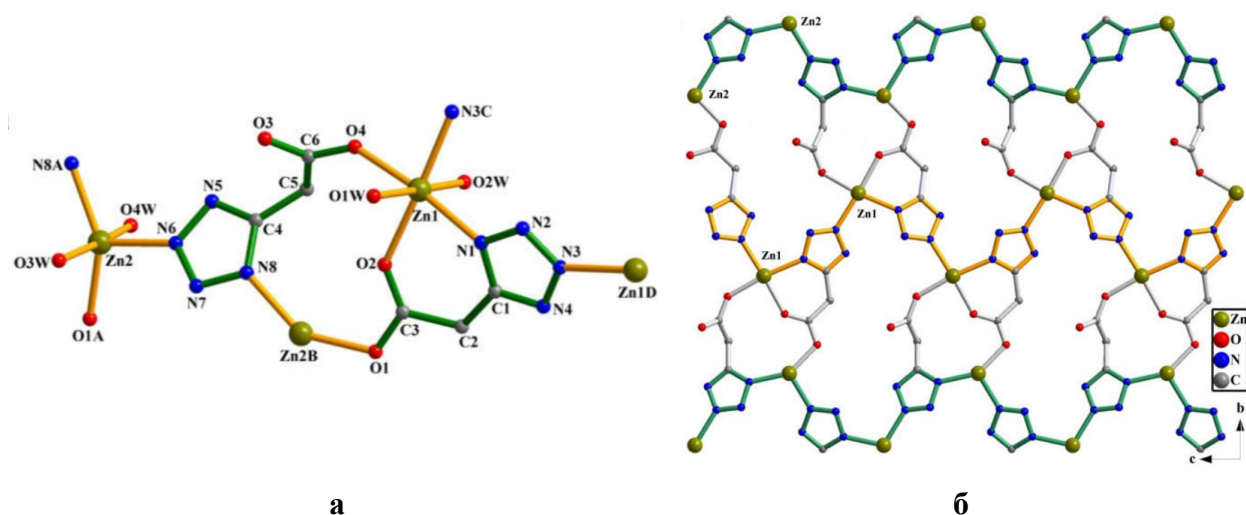


Рис. 28. Координационная сфера двух неэквивалентных атомов Zn1 и Zn2 в комплексе $[Zn(H_2O)(L^1)]_n$ (а) и строение слоя (б) [110]. Атомы водорода и молекулы воды не показаны для наглядности.

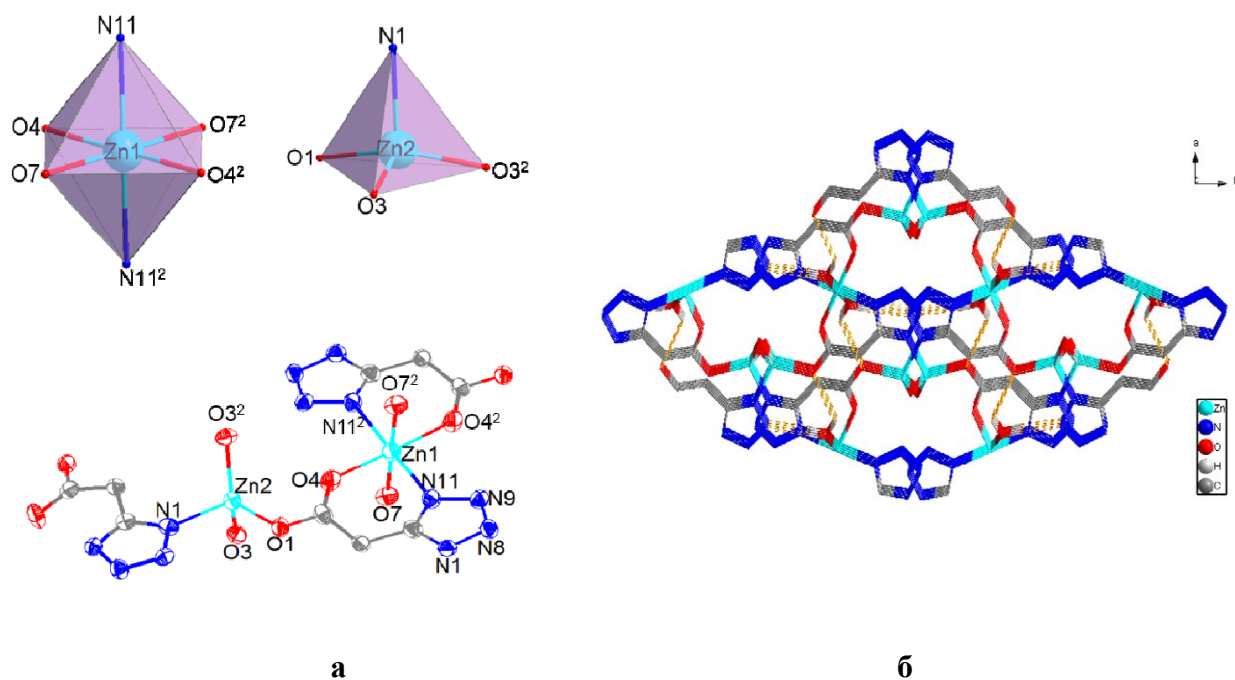


Рис. 29. Полиэдры атомов Zn1 и Zn2 в $\{[Zn_3(H_2O)_2(L^1)_2(\mu_2-OH)_2] \cdot H_2O\}_n$ (а), каркас с водородными связями, показанными пунктирными линиями вдоль осей *b* и *c* [108]. Атомы водорода не показаны.

Два комплексных соединения $\{[\text{Zn}_3(\text{L}^1)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 1,4\text{-dioxane}\}_n$ и $\{[\text{Zn}_3(\text{L}^1)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{DMSO}\}_n$ представлены в работе [109] и имеют одинаковую структуру, differing только молекулами растворителя в полости каркаса. В структуре присутствуют три неэквивалентных атома цинка: Zn1 имеет искаженное квадратно-пирамидальное окружение $[\text{ZnN}_3\text{O}_2]$, а Zn2 и Zn3 искаженные октаэдрические – $[\text{ZnN}_3\text{O}_3]$ и $[\text{ZnN}_4\text{O}_2]$, соответственно (Рис. 30а). Два иона $(\text{L}^1)^{2-}$ проявляют одинаковый способ координации в отличие от третьего иона, который образует трехъядерный блок $\text{Zn}_3(\text{L}^1)_3$ (Рис. 30б). Каждый трехъядерный кластер связывается с девятью соседними кластерами для образования трехмерного каркаса, который соединен двумя лигандами $(\text{L}^1)_1$ и $(\text{L}^1)_2$. Структура может быть описана как трехмерный одноузловой девятисвязанный каркас, в котором узлами являются кластеры $\text{Zn}_3(\text{L}^1)_3$, а $(\text{L}^1)_1$ и $(\text{L}^1)_2$ выступают в роли линкеров.

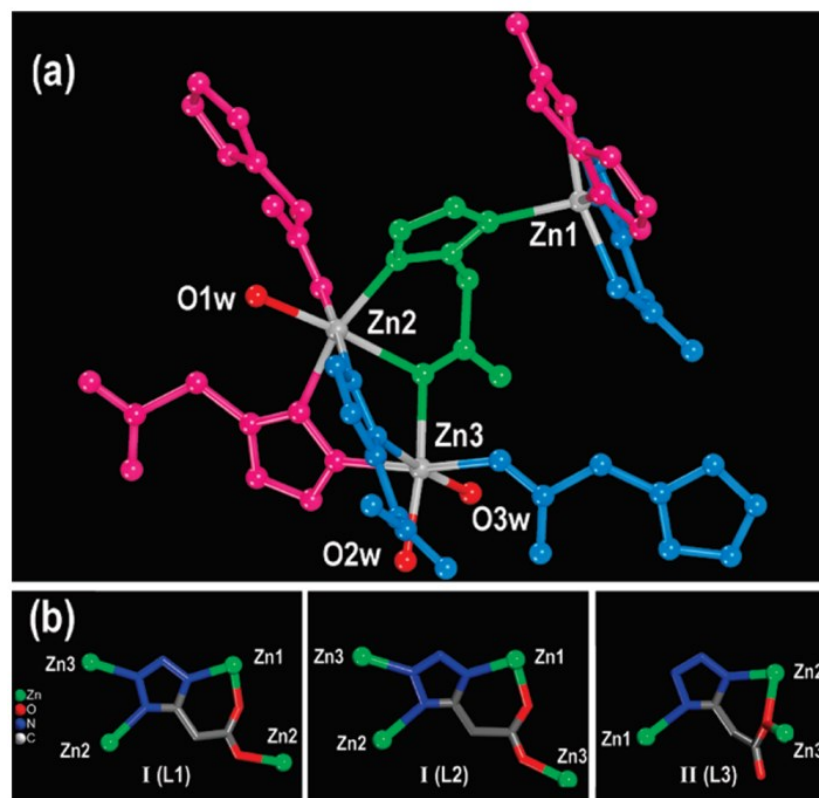


Рис. 30. Вид мономерного звена в комплексах $[\text{Zn}_3(\text{L}^1)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot$ (а) и способы координации лиганда $(\text{L}^1)^{2-}$ (b). Атомы водорода не показаны [109].

Особенность данной структуры состоит в том, что в ней присутствуют два канала, образованные ионами $(\text{L}^1)_1$ и $(\text{L}^1)_2$. Атомы Zn2 и Zn3 связывают $(\text{L}^1)_1$ или $(\text{L}^1)_2$, образуя лево- или правозакрученные односпиральные цепи (Рис. 31а), которые поочередно связываются посредством общих атомов Zn2 и Zn3, образуя двухмерные слои вдоль плоскости bc . Слои укладываются вдоль оси a и соединяются друг с другом через атомы Zn1, образуя каркас с двумя ахиральными каналами А и В вдоль оси b (Рис 31б,с).

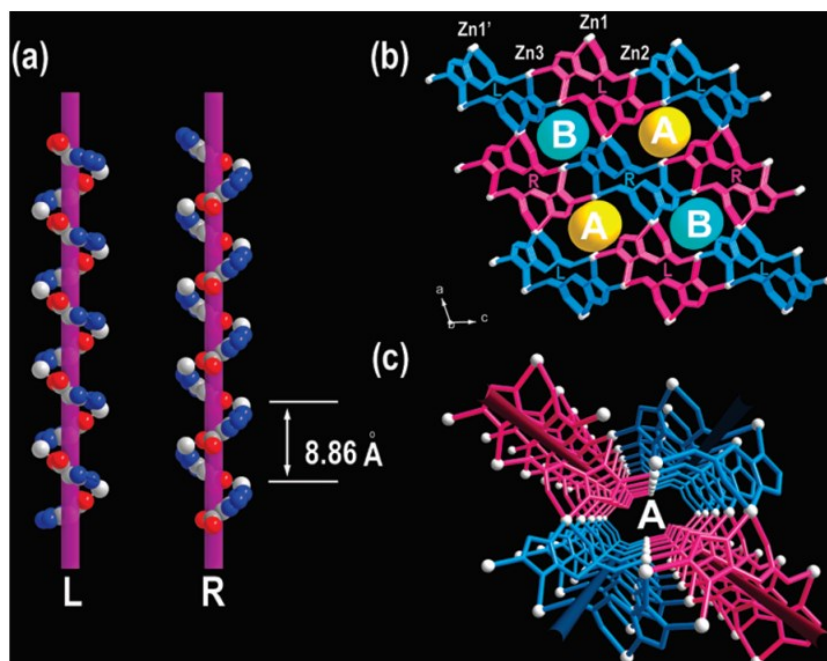


Рис. 31. Вид левой (L) и правой (R) спирали, образованной $(L^1)^1$ или $(L^1)^2$ (a); одномерные каналы А и В (b); вид канала А со спиралями в качестве стенки (c) [109]. Атомы водорода не показаны.

В работе [111] был получен еще один полимерный комплекс цинка(II) $\{[Zn_{1,5}(L^1)(INA)] \cdot 4H_2O\}_n$, где INA – изоникотиновая кислота. В структуре присутствуют два кристаллографически неэквивалентных иона цинка(II): Zn1 имеет искаженное октаэдрическое окружение, в то время как Zn2 демонстрирует тетраэдрическое окружение (Рис. 32a). Координационная сфера Zn1 состоит из четырех атомов азота и двух атомов кислорода четырех ионов $(L^1)^{2-}$. При этом два иона $(L^1)^{2-}$ имеют бидентатно-циклическую координацию атомом азота N5 и атомом кислорода O4 карбоксильной группы, в то время как оставшиеся два атома азота от двух ионов $(L^1)^{2-}$ – N4(a) и N4(b) – выполняют мостиковую функцию, координируясь монодентатно к Zn1. Атом Zn2 имеет в координационной сфере два атома азота (первый из $(L^1)^{2-}$ и второй от изоникотиновой кислоты), два атома кислорода от двух карбоксилатных групп двух INA, которая проявляет мостиковый способ координации, соединяя соседние атомы цинка Zn2. Лиганд $(L^1)^{2-}$ также проявляет мостиковую координацию, связывая не только атомы Zn1 между собой, но и атомы Zn1 с Zn2. В результате образуется полимерный слой, который за счет связывания ионами изоникотиновой кислоты преобразуется в трехмерный каркас (Рис. 32б).

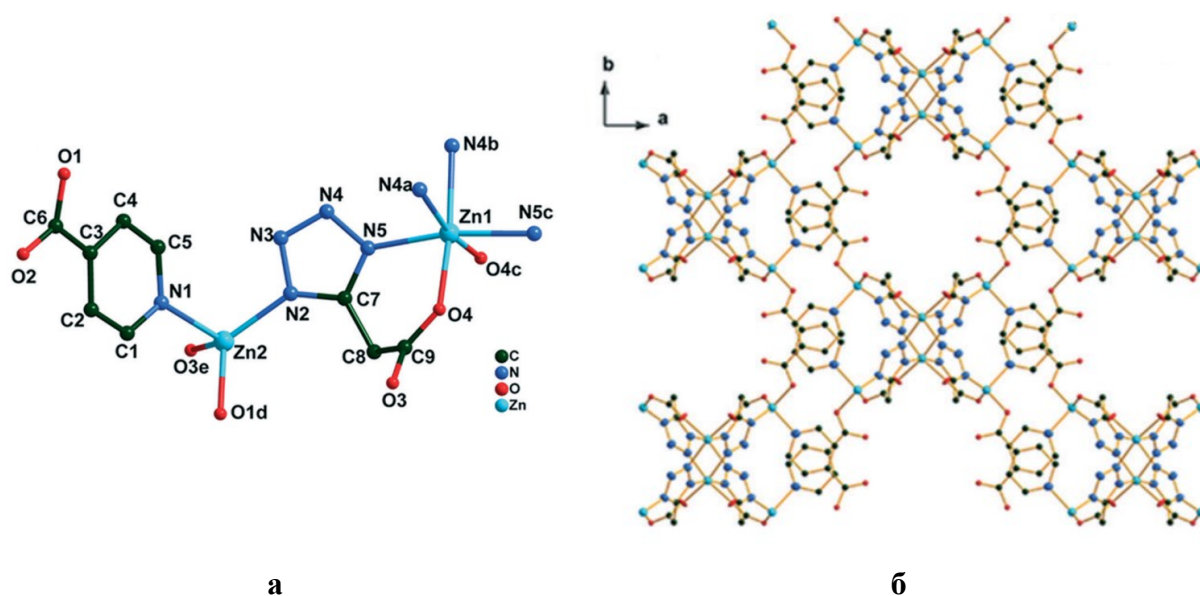


Рис. 32. Координационное окружение атомов Zn1 и Zn2 в комплексе $\{[Zn_{1,5}(L^1)(INA)] \cdot 4H_2O\}_n$ (а) и вид каркаса (б) [111]. Атомы водорода и молекулы растворителей не показаны.

1.2.3. Координационные соединения 3d-металлов на основе 5-фенил-1*H*-тетразола

На январь 2025 года по данным КБСД известно 35 комплексов 3d-металлов на основе 5-фенилтетразола (Рис. 33). 5-Фенилтетразол проявляет различные способы координации: от монодентатной до тетрадентатной, при этом наиболее характерна бидентатно-мостиковая координация.

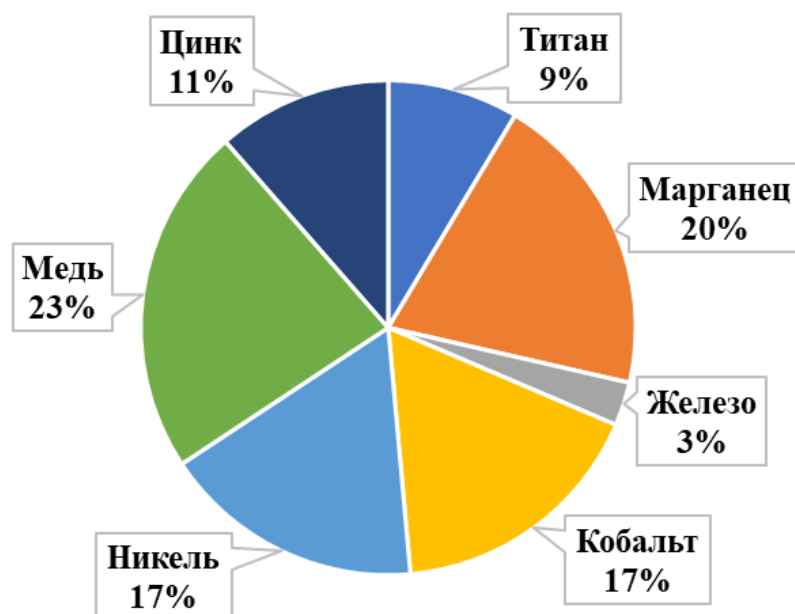


Рис. 33. Распределение известных комплексов 3d-металлов на основе 5-фенил-1*H*-тетразола по металлам.

Для титана(IV) известно три комплекса с 5-фенил-1*H*-тетразолом (Hft), два из них – $[\text{Ti}(\text{t-Bu}_2\text{pz})_3(\text{ft})]$, где $\text{t-Bu}_2\text{pz}$ – 3,5-ди-трет-бутилпиразолат-анион, и $[\text{Ti}(\text{Hft})_2\text{Cl}_4]$ – являются мооядерными соединениями, в которых анион ft^- координируется монодентатно атомом азота N2 тетразолатного цикла (Рис. 34а и 34б) [112,113]. Третье из известных соединений – это анионный комплекс титана(II) состава $(\text{Me}_2\text{NH}_2)[\text{Ti}_2(\text{NMe}_2)_4(\text{ft})_5] \cdot 1,45\text{C}_6\text{H}_6$ с кристаллизационными молекулами бензола (Рис. 34в) [114]. Анион ft^- проявляет два способа координации: монодентатный атомом азота N2 и бидентатно-мостиковый атомами азота N2 и N3 тетразолатного цикла. Монодентатно координированные анионы ft^- образуют водородные связи с катионом диметиламмония.

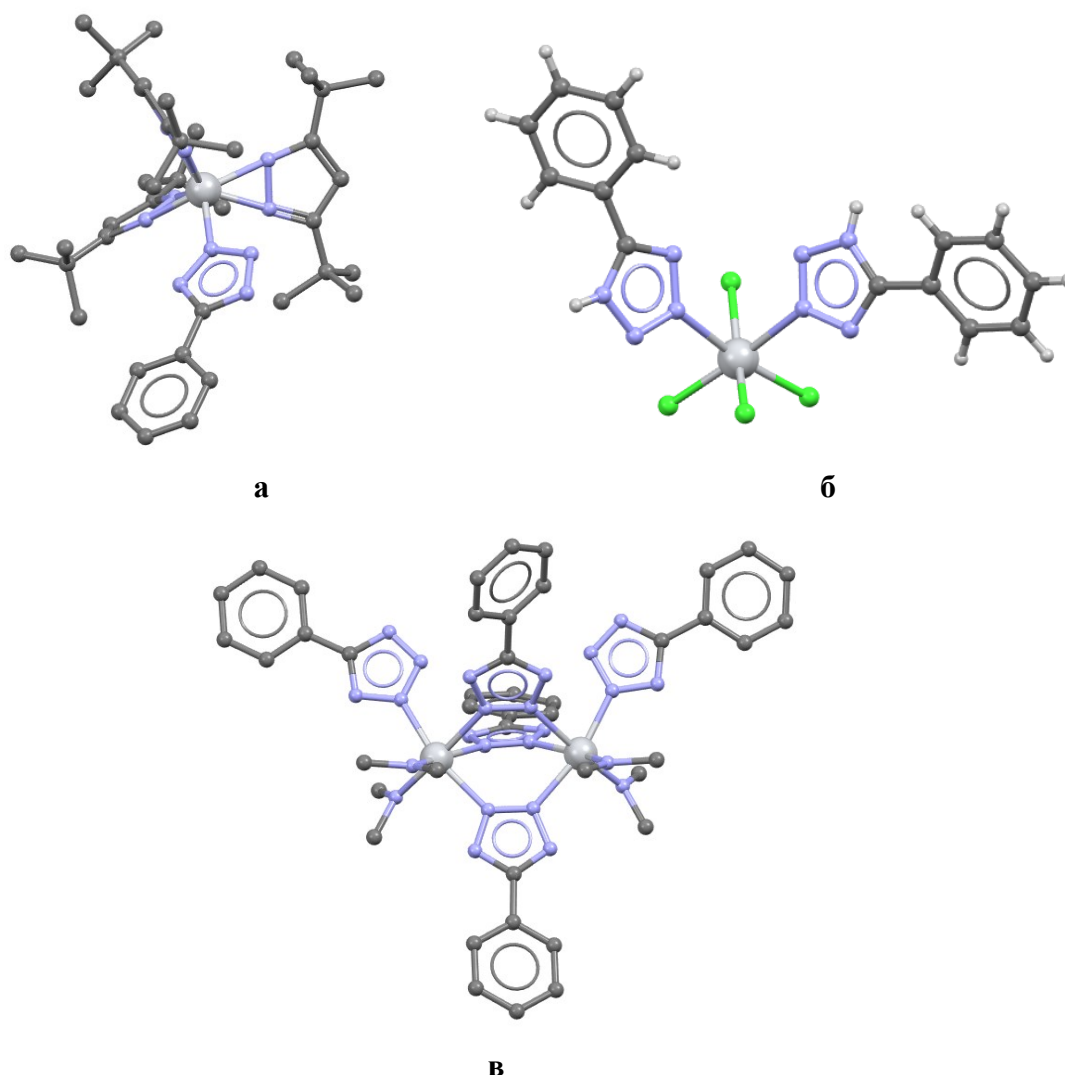


Рис. 34. Строение комплексов $[\text{Ti}(\text{t-Bu}_2\text{pz})_3(\text{ft})]$ (а), $[\text{Ti}(\text{Hft})_2\text{Cl}_4]$ (б) и $(\text{Me}_2\text{NH}_2)[\text{Ti}_2(\text{NMe}_2)_4(\text{ft})_5] \cdot 1,45\text{C}_6\text{H}_6$ (в) [112–114]. Атомы водорода не показаны.

Для марганца известно семь комплексных соединений с 5-фенил-1*H*-тетразолом, который проявляет различные способы координации: монодентатный атомом азота N2 (Рис. 35) [34,115,116], бидентатно-мостиковый атомами азота N2 и N3 или N1 и N2 тетразолатного

цикла [34,35], а также выступает в качестве противоиона в комплексе $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{phen})](\text{ft})_2 \cdot \text{phen}$ [35]. При этом наблюдается различная нуклеарность комплексов: от моноядерных до гексаядерных.

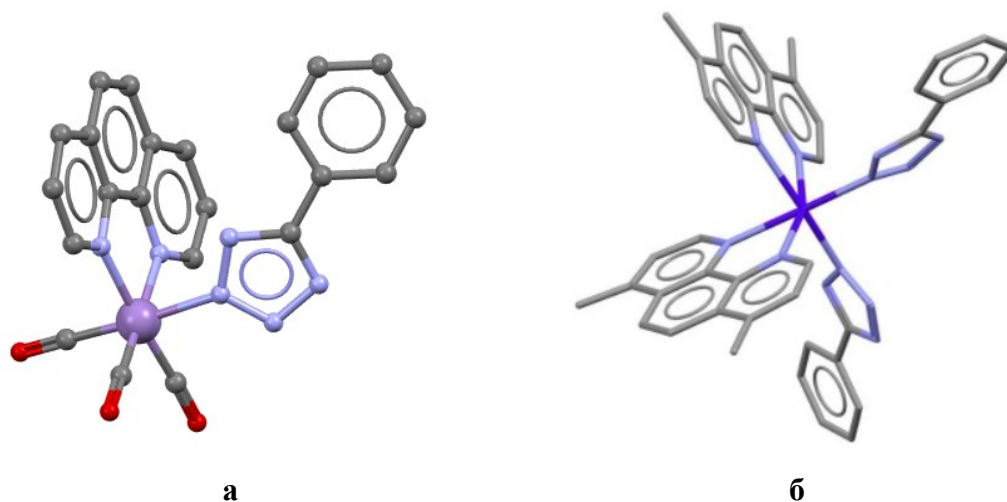


Рис. 35. Структуры комплексов $[\text{Mn}(\text{phen})(\text{CO})_3(\text{ft})]$ (а) [116] и $[\text{Mn}(\text{dmphen})_2(\text{ft})_2]$ (б) [34], где dmphen – 4,7-диметил-1,10-фенантролин. Атомы водорода не показаны.

В статье [34] получено три комплекса марганца(II) с 5-фенил-1*H*-тетразолом. Комплекс $[\text{Mn}_2(\text{dmbipy})_2(\text{ft})_2(\text{OAc})_2]$, где dmbipy – 4,4'-диметил-2,2'-бипиридина, является биядерным, в нем присутствуют неэквивалентные ионы марганца(II) в искаженном октаэдрическом окружении (Рис. 36).

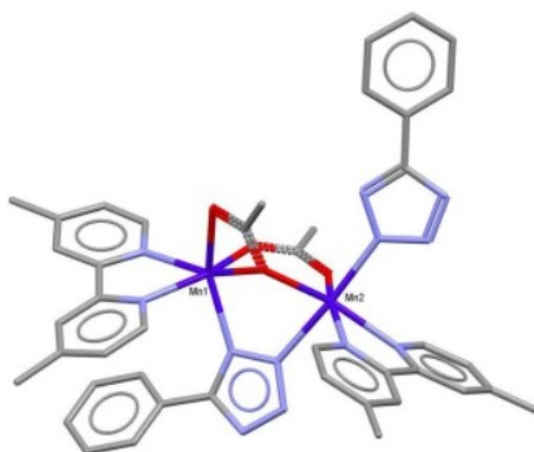


Рис. 36. Структура комплекса $[\text{Mn}_2(\text{dmbipy})_2(\text{ft})_2(\text{OAc})_2]$ [34]. Атомы водорода не показаны.

Координационная сфера Mn1 содержит три атома кислорода от двух ацетат-анионов, два атома азота хелатной молекулы dmbipy и атом азота N1 аниона ft^- . В окружении Mn2 находятся два атома азота хелатной молекулы dmbipy, атомы азота N2 двух анионов ft^- и

два атома кислорода двух ацетатных групп. Ацетатные группы и 5-фенилтетразолаты демонстрируют два различных типа координации. Первая ацетатная группа координируется бидентатно-мостиковым способом: хелатирует атом Mn1 и связывает два иона марганца(II) через один атом кислорода. 5-Фенилтетразолат анион служит мостиком между двумя ионами марганца(II) с помощью атомов N1 и N2 тетразолатного цикла, а другой ион проявляет монодентатный способ координации через атом N2.

Комплекс $[\text{Mn}_3(\text{bipy})_2(\text{ft})_4(\text{OAc})_2]$ является трехъядерным (Рис. 37а) [34]. В структуре содержатся два кристаллографически неэквивалентных иона марганца(II) в искаженном октаэдрическом окружении. Окружение терминальных ионов марганца(II) состоит из двух атомов азота двух анионов ft^- , двух атомов азота хелатной молекулы bipy и двух атомов кислорода ацетатной группы. Центральный ион марганца(II) связан с четырьмя атомами азота четырех анионов ft^- и двумя атомами кислорода двух ацетатных групп. Анион фенилтетразолата служит мостиком между двумя ионами марганца(II) и координируется атомами N2 и N3 тетразолатного цикла. Ацетат-анион также проявляет мостиковую координацию, связывая два иона марганца(II) через один атом кислорода и хелатируя терминальный ион марганца(II). В комплексе присутствуют межмолекулярные взаимодействия $\text{C}\cdots\text{H}$ и $\pi\cdots\pi$. В статье [35] получен комплекс $[\text{Mn}_3(\text{phen})_2(\text{ft})_4(\text{OAc})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ аналогичного строения (Рис. 37б).

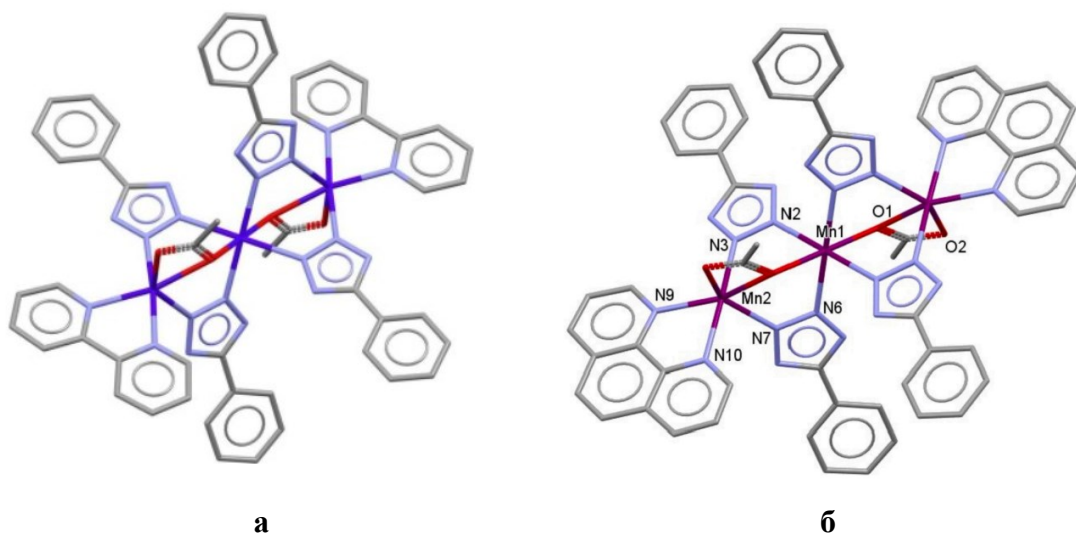


Рис. 37. Строение комплекса $[\text{Mn}_3(\text{bipy})_2(\text{ft})_4(\text{OAc})_2]$ (а) [34] и $[\text{Mn}_3(\text{phen})_2(\text{ft})_4(\text{OAc})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (б) [35]. Атомы водорода не показаны.

В работе [115] получен гексаядерный комплекс $[\text{Mn}_6(\text{O})_2(\text{H}_2\text{N-sao})_6(\text{ft})_2(\text{EtOH})_6]\cdot 4\text{EtOH}$, где $\text{H}_2\text{N-sao}$ – анион салициламидоксима. Ядро комплекса $\{\text{Mn}_6\}$ состоит из двух треугольных фрагментов $\{\text{Mn}_3(\text{O})\}$, которые связаны друг с другом посредством анионов

салициламидоксима (Рис. 38). Два аниона ft^- координированы монодентатно атомами азота N2 к ионам марганца(II) Mn3. За счет водородных связей молекулы комплексов образуют цепи, расположенные вдоль оси c .

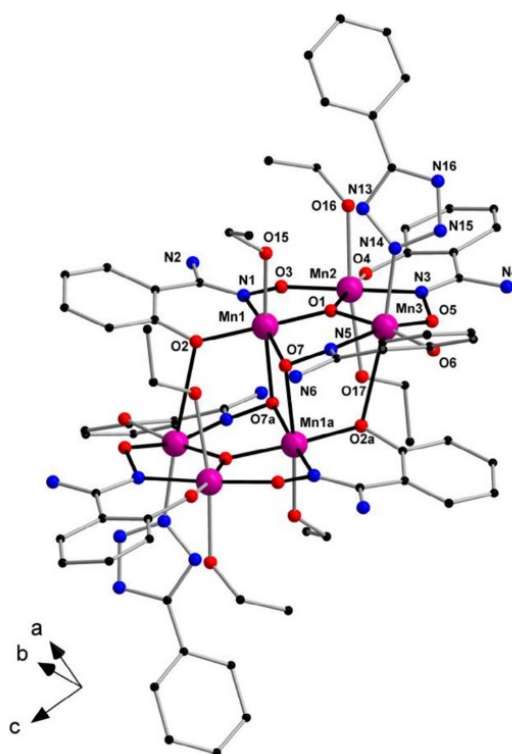


Рис. 38. Строение $[Mn_6(O)_2(H_2N-sao)_6(ft)_2(EtOH)_6] \cdot 4EtOH$ [115]. Атомы водорода и молекулы растворителей не показаны.

Согласно КБСД известен только один комплекс железа(III) с 5-фенил-1H-тетразолом на основе порфирина (OEP) [117]. В комплексе $[Fe(OEP)(ft)]$ ион железа(III) имеет искаженное квадратно-пирамидальное окружение, состоящее из четырех атомов азота дважды депротонированного порфирина и атома азота N2 тетразолатного цикла ft^- (Рис. 39).

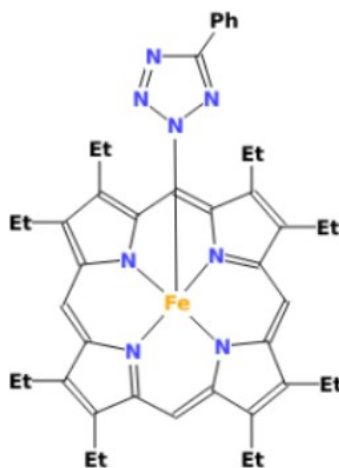


Рис. 39. Структура комплекса железа(III) [117]. Атомы водорода не показаны.

Как и в случае комплексов марганца(II), для соединений кобальта характерна разнообразная нуклеарность. Из шести известных комплексов два являются мооядерными, в которых 5-фенилтетрозат имеет характерную для него монодентатную координацию атомом азота N2 (Рис. 40).

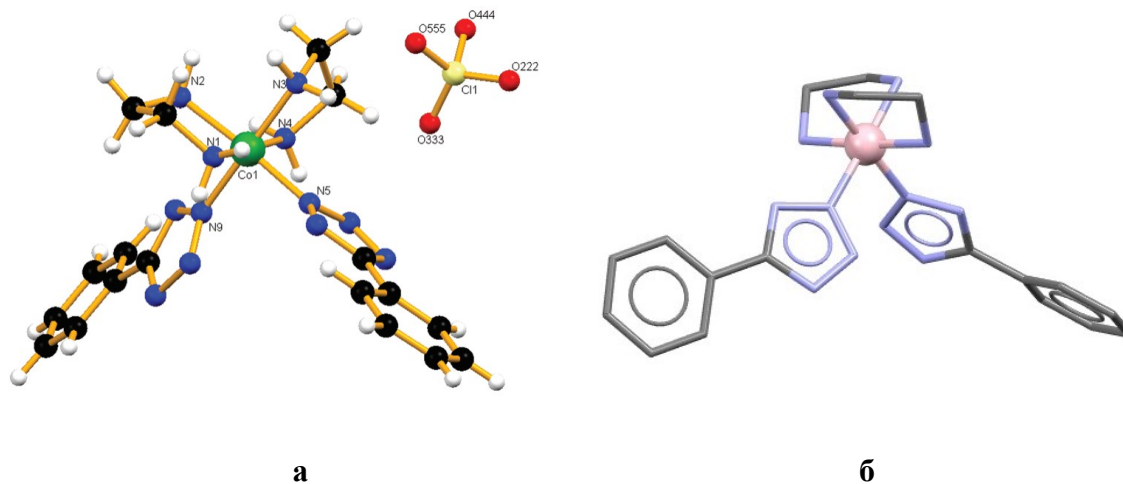


Рис. 40. Строение комплексов *цис*-[Co(en)₂(ft)₂]ClO₄·MeOH (а) [118] и *цис*-[Co(en)₂(ft)₂]NO₃ (б) [119], где en – этилендиамин. Атомы водорода и молекулы растворителей не показаны.

Известны также биядерный [Cб*Co(ft)(CO)]₂ [120], где Cб* – тетраметилциклобутadiен, и трехъядерный [Co₃(phen)₂(Hft)₂(ft)₄(OH)₂]·1,9EtOH·1,1DMSO [35] комплексы кобальта (Рис. 41).

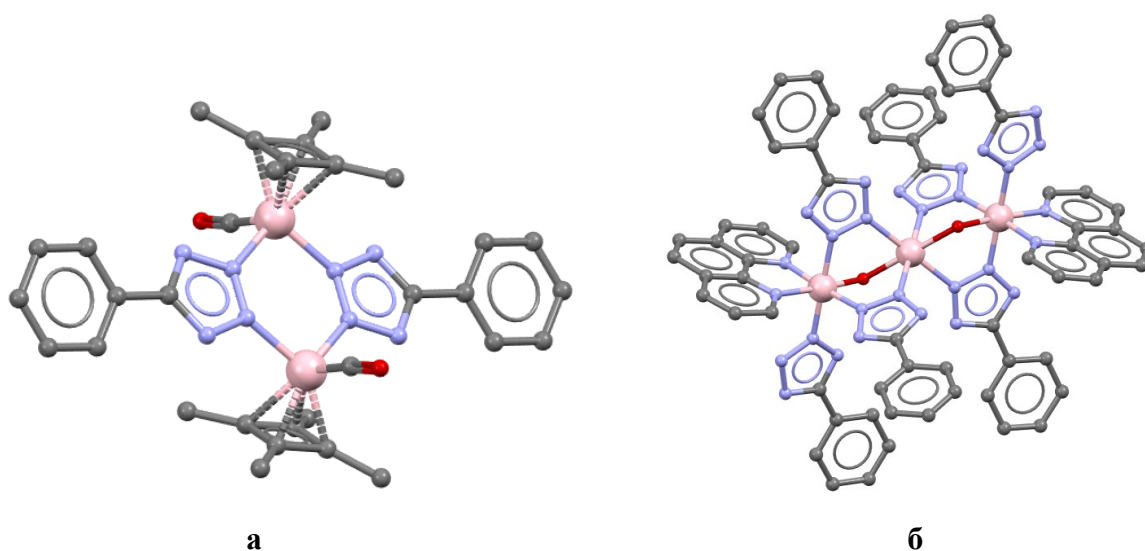


Рис. 41. Строение комплексов [Cб*Co(ft)(CO)]₂ (а) [120] и [Co₃(phen)₂(Hft)₂(ft)₄(OH)₂]·1,9EtOH·1,1DMSO [35]. Атомы водорода и молекулы растворителей не показаны.

В обоих комплексах ионы кобальта соединены за счет мостиковой функции тетразолатного цикла, который координируется атомами азота N2 и N3. Кроме того, в КБСД есть два многоядерных кластера – $[\text{Co}_{12}(\text{ft})_6(\text{CO}_3)(\text{N}_3)_2(\text{O})_4(\text{CH}_3\text{O})_6(\text{H}_2\text{O})_{18}]$ [121] и $[\text{Co}_{14}(\text{OH})_2(\text{TBSOC})_4(\text{ft})_{10}(\text{Hft})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2] \cdot 16\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ [122], где TBSOC – *n*-трет-бутилсульфонилкаликс[4]бензол, в которых 5-фенилтетразолат выступает в качестве мостикового лиганда, соединяя ионы кобальта(II) не только атомами азота N2 и N3, но и тридентатно атомами азота N1, N2, N3 и тетрадентатно всеми атомами азота тетразолатного цикла.

Согласно КБСД известно шесть соединений никеля(II), в состав которых входит анион 5-фенил-1*H*-тетразола. Три из них являются моноядерными комплексами с анионом ft^- , проявляющим монодентатный способ координации атомом азота N2 (Рис. 42). В двух биядерных комплексах никеля(II) 5-фенилтетразолат выполняет характерную ему мостиковую функцию атомами азота N2 и N3, соединяя ионы никеля(II) [123,124].

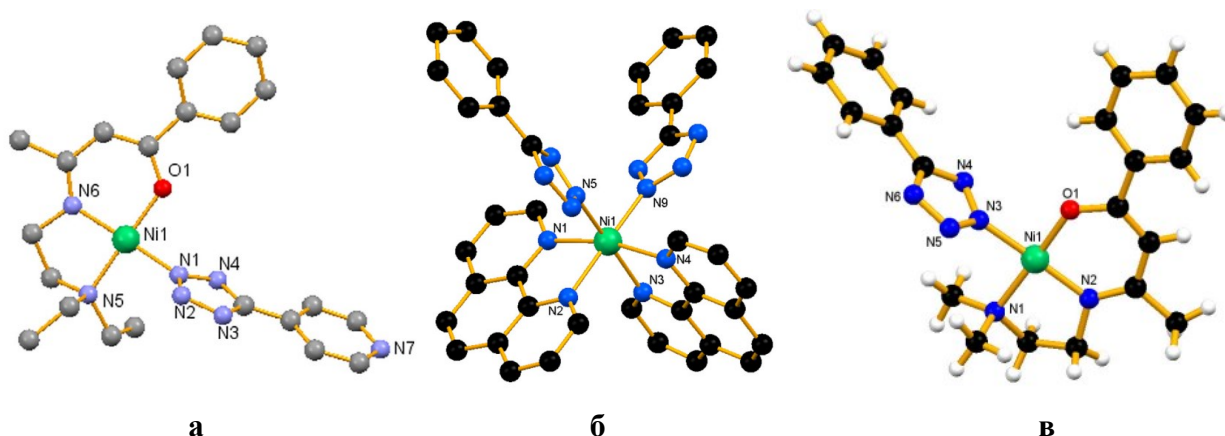


Рис. 42. Структуры комплексов никеля: $[\text{NiL}(\text{ft})]$ (а), где HL – 3-(2-диэтиламино-этилимино)-1-фенил-бутан-1-он [125]; $[\text{Ni}(\text{phen})_2(\text{ft})_2] \cdot 2\text{DMF}$ (б) [126]; $[\text{NiL}'(\text{ft})]$ (в), где HL' – 3-(2-диметиламино-этилимино)-1-фенил-бутан-1-он [127]. Атомы водорода и молекулы растворителей не показаны.

В работе [128] получен трехъядерный комплекс $[\text{Ni}_3\text{L}_2(\text{ft})_4(\text{DMF})_2]$, где HL – *n*-хлоро-2-{(2-(диметиламино)этилимино)метил}фенол, в котором три атома никеля(II) расположены линейно (Рис. 43). В структуре присутствуют неэквивалентные ионы никеля(II). Центральный атом никеля(II) имеет искаженное октаэдрическое окружение, состоящее из четырех атомов азота от четырех мостиковых ионов ft^- и двух атомов кислорода фенольного кольца мостикового L^- . Два терминальных атома никеля(II) связаны с тремя атомами лиганда L^- , атомом азота N3 от мостикового ft^- . Координационная сфера до искаженного октаэдра дополняется атомом азота N8 от второго мостикового

5-фенилтетразолата и одной молекулой DMF. Таким образом, центральный атом никеля(II) связан с терминальными через фенольную группу тридентатного лиганда L^- и двух мостиков 5-фенилтетразолата.

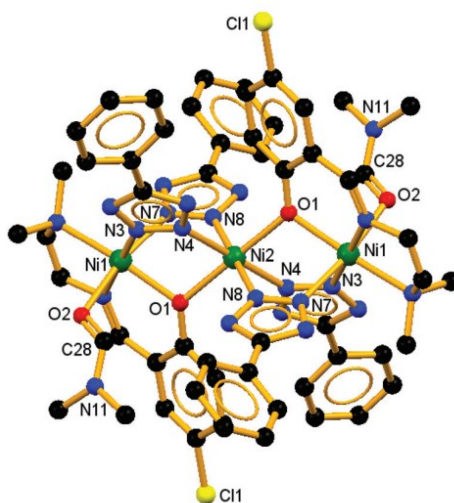


Рис. 43. Структура комплекса $[Ni_3L_2(ft)_4(DMF)_2]$ [128]. Атомы водорода не показаны.

Для меди(II) с 5-фенилтетразолом известно восемь комплексов согласно КБСД. Преимущественно комплексы являются биядерными за счет бидентатно-мостиковой координации тетразолатного цикла атомами N2 и N3 [38,50,127,129–131]. Например, в работе [129] получен комплекс состава $[Cu_2(ft)_4(bipy)_2]$, в котором ионы меди(II) соединены за счет мостиковой функции двух анионов ft^- , а два других аниона ft^- координированы монодентатно атомом азота N2 (Рис. 44а).

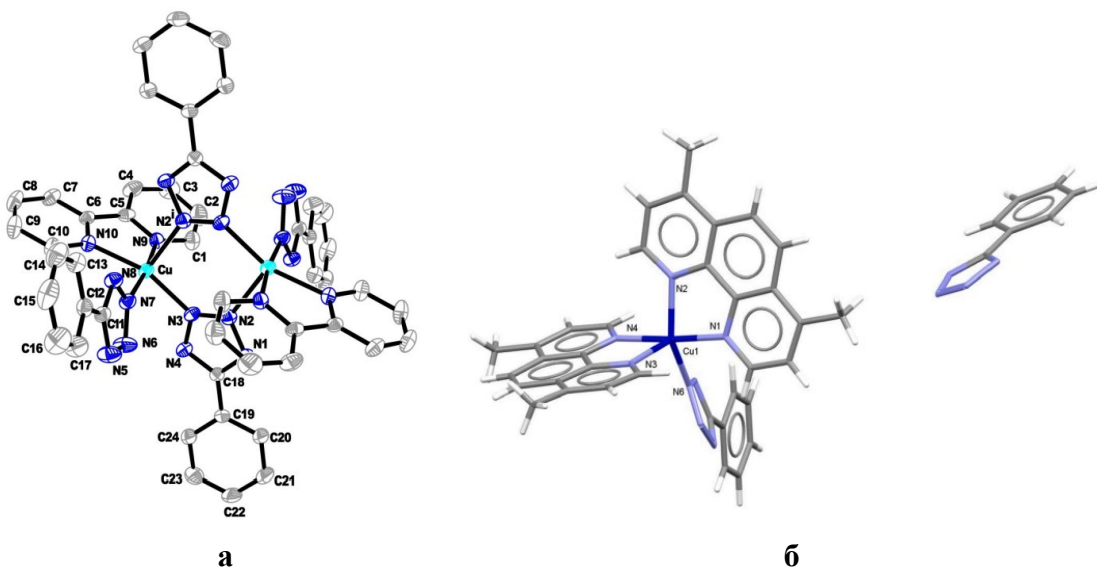


Рис. 44. Строение комплексов $[Cu_2(ft)_4(bipy)_2]$, атомы водорода не показаны (а) [129], и $[Cu(dmphen)_2(ft)]ft \cdot 6H_2O$, молекулы растворителя не показаны (б) [35].

Известен один мооядерный комплекс меди(II) $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2(\text{ft})]\text{ft}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, где один 5-фенилтетрозалат координирован к иону меди(II) атомом азота N2, а второй 5-фенилтетрозалат выступает в качестве противоиона (Рис. 44б) [35].

В случае меди(I) известен один полимерный комплекс на основе 5-фенилтетразола $[\text{Cu}_2(\text{CN})(\text{ft})]_n$ [132]. Атомы меди(I) имеют искаженное треугольное окружение, состоящее из двух мостиковых 5-фенилтетразолатов и одной мостиковой цианидной группы. Лиганд ft^- проявляет себя как тетрадентатный мостиковый лиганд, тем самым образуя одномерную цепь вдоль оси c (Рис. 45а). Каждая цепь соединена цианидной группой, образуя слои (Рис. 45б).

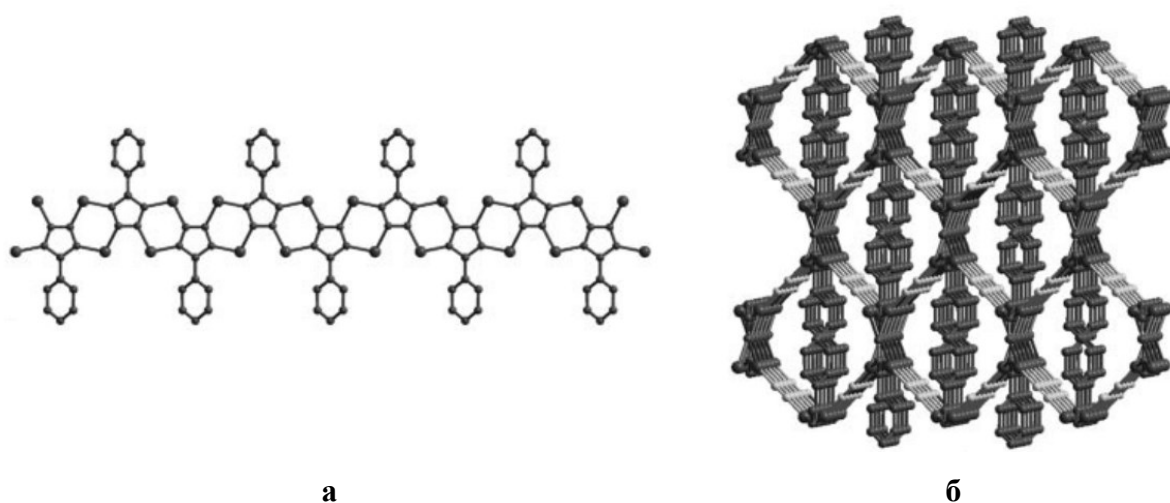


Рис. 45. Одномерная цепь, построенная лигандами ft^- (а), и вид каркаса $[\text{Cu}_2(\text{CN})(\text{ft})]_n$ [132].

Четыре известных соединения цинка(II) на основе 5-фенилтетразола являются полимерными за счет бидентатно-мостиковой координации тетразолатного цикла к ионам цинка(II) атомами N1 и N4 или N1 и N3.

В статье [133] описан комплекс $[\text{Zn}(\text{ft})_2]_n$, который является трехмерным полимером. В составе структуры находятся три кристаллографически неэквивалентных иона цинка(II), при этом каждый ион цинка(II) имеет одинаковое искаженное тетраэдрическое координационное окружение, но различается направлением расположения фенильных групп лиганда ft^- относительно каждого иона цинка(II) (Рис. 46а). Каждый 5-фенилтетрозалат соединяет два иона цинка(II) за счет мостиковой функции, что приводит к образованию трехмерного каркаса (Рис. 46б). Кроме того, в КБСД содержится информация об изоструктурном комплексе $[\text{Co}_{0,03}\text{Zn}_{0,97}(\text{ft})_2]_n$ [134].

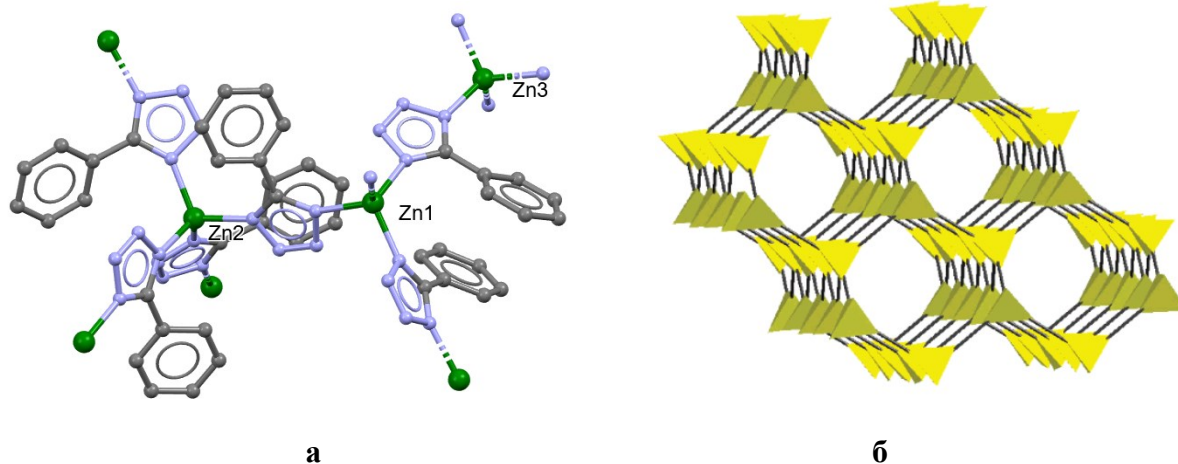


Рис. 46. Координационное окружение иона цинка(II) в комплексе $[\text{Zn}(\text{ft})]_n$ (а) и 3D-каркас, где координационное окружение иона цинка(II) представлено в виде тетраэдров, а длинные линии показывают мостиковую координацию 5-фенилтетразолата (б) [133]. Атомы водорода не показаны.

В работе [135] получен комплекс $[\text{Zn}(\text{ft})(\text{nic})]_{2n}$, где *nic* – никотиновая кислота, который содержит два кристаллографически неэквивалентных иона цинка(II). Координационный полиэдр обоих атомов можно описать как искаженный тетраэдр (Рис. 47а). В координационном окружении каждого иона цинка(II) находятся три атома азота и один атом кислорода. Анион никотиновой кислоты выполняет мостиковую функцию, связывая ионы цинка(II) в линейную цепочку, в то время как 5-фенилтетразолат связывает получившиеся цепи в слои благодаря бидентатно-мостиковой координации атомами азота N1 и N4 (Рис. 47б). За счет π - π взаимодействий образуется супрамолекулярная структура.

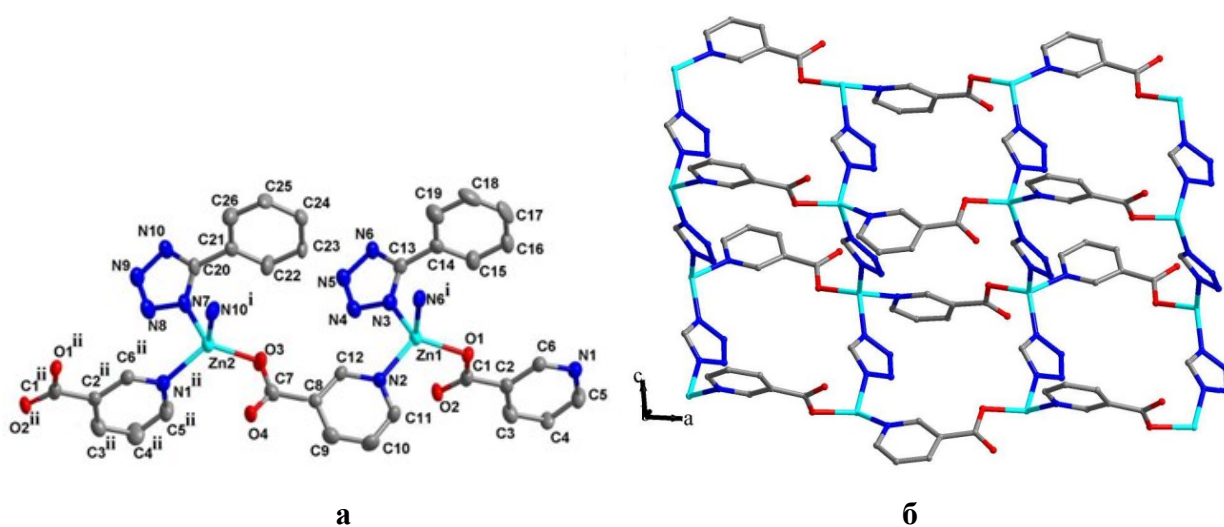


Рис. 47. Координационное окружение атомов Zn1 и Zn2 в комплексе $[\text{Zn}(\text{ft})(\text{nic})]_{2n}$ (а), вид полимерного слоя (б) [135]. Атомы водорода не показаны.

В структуре комплекса состава $[Zn_2(ft)(nim)_3]_n$, Hnim – 2-нитроимидазол, также содержатся два неэквивалентных иона цинка(II), которые находятся в искаженном тетраэдрическом окружении [136]. При этом окружение Zn2 состоит из четырех атомов азота от четырех анионов nim, а окружение Zn1 – из двух атомов азота двух 5-фенилтетразолатов и двух атомов азота двух анионов nim (Рис. 48). Оба лиганда проявляют бидентатно-мостиковую координацию, связывая атомы цинка(II).

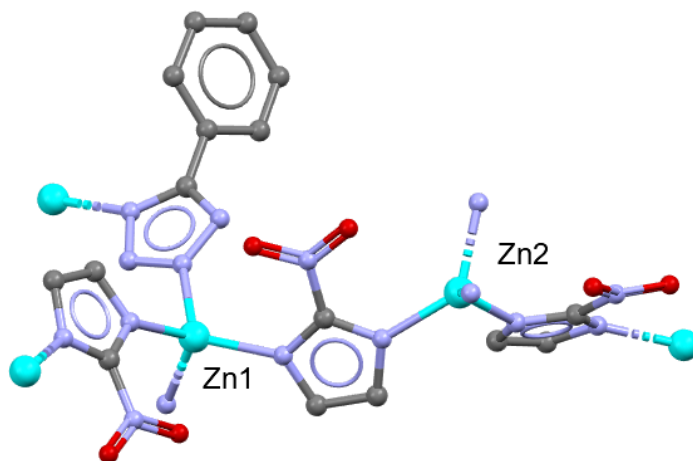


Рис. 48. Координационное окружение атомов Zn1 и Zn2 в комплексе $[Zn_2(ft)(nim)_3]_n$ [136]. Атомы водорода не показаны.

1.2.4. Координационные соединения 3d-металлов на основе 5-(4-хлорфенил)-1*H*-тетразола

По данным КБСД известно только девять комплексных соединений 3d-металлов на основе 5-(4-хлорфенил)-1*H*-тетразола (HL^2), восемь из них являются комплексами меди(II) и один комплекс кобальта(III). С остальными 3d-металлами к началу данной работы комплексные соединения получены не были.

Комплекс кобальта(III) с формулой $[Co(L_2)_2(en)_2]NO_3$, где en – этилендиамин, был получен научной группой под руководством S. Mukhopadhyay [137]. Комплекс является мооядерным, в нем присутствуют два кристаллографически неэквивалентных иона кобальта – Co1 и Co2, которые имеют схожее окружение: координационный полиэдр обоих представляет собой искаженный октаэдр (Рис.49). В каждом случае к иону кобальта(III) монодентатно координированы два аниона $(L^2)^-$ атомами азота N2 тетразолатного цикла, а также две хелатные молекулы этилендиамина. В качестве противоиона выступает нитратогруппа. Молекулы комплекса связаны между собой посредством межмолекулярных

водородных связей между различными молекулами, в том числе за счет нитрато-групп, которые способствуют формированию полимерных слоев.

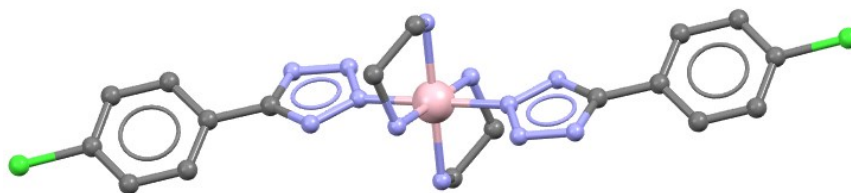


Рис. 49. Строение комплекса $[\text{Co}(\text{L}_2)_2(\text{en})_2]\text{NO}_3$ [137]. Атомы водорода и нитрат-анион не показаны.

Из восьми известных комплексов меди(II) первыми были получены два комплекса с общей формулой $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{N-N}})_2(\text{L}^2)_4]$, где $\text{L}^{\text{N-N}}$ – 1,10-фенантролин или 2,2'-бипиридин (Рис. 50) [138]. Оба комплекса являются биядерными за счет мостиковой функции тетразолатного цикла. Лиганд $(\text{L}^2)^-$ демонстрирует два способа координации: монодентатный атомом азота N2 и бидентатно-мостиковый атомами N2 и N3. Ион меди(II) в обоих комплексах имеет квадратно-пирамидальное окружение. Однако комплекс на основе 1,10-фенантролина имеет искажение из-за эффекта Яна-Теллера.

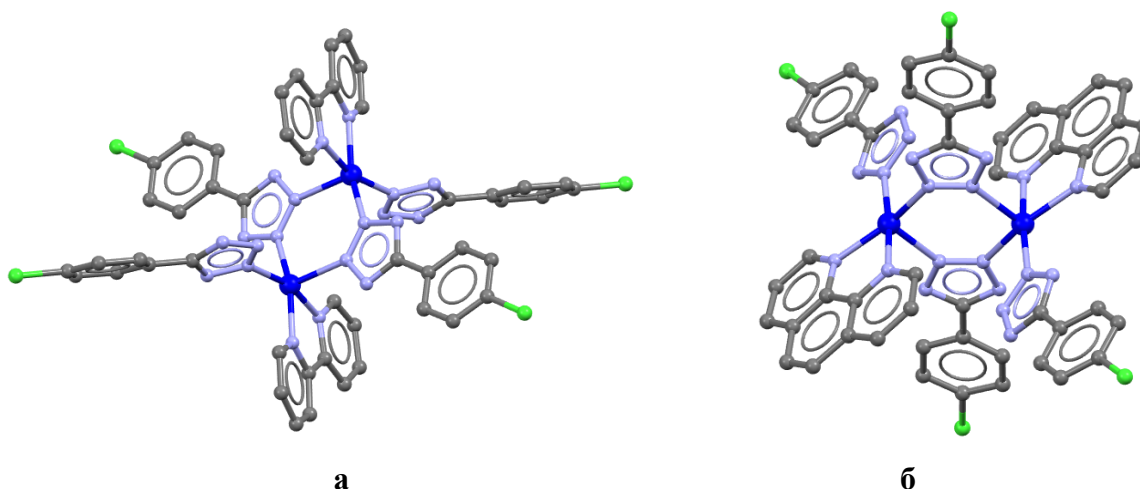


Рис. 50. Структуры комплексов $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{L}^2)_4]$ (а) и $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{L}^2)_4] \cdot \text{DMF}$ (б) [138]. Атомы водорода не показаны.

Чуть позднее в работе [37] были получены три схожих комплекса на основе 1,10-фенантролина и 2,2'-бипиридина – $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{L}^2)_4] \cdot 2\text{EtOH}$, $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{L}^2)_4] \cdot 2\text{DMSO}$ и $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{L}^2)_4] \cdot 2\text{EtOH}$, которые имеют строение, как у описанных выше комплексов, но различаются внешнесферными молекулами растворителей. Помимо этого, в работе присутствует схожие по строению комплексы на основе производных 1,10-фенантролина и

2,2'-бипиридина – $[\text{Cu}_2(\text{phendione}')_2(\text{L}^2)_4] \cdot 2\text{EtOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_2(\text{dmphen})_2(\text{L}^2)_4] \cdot 2,5\text{DMSO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_2(\text{dmbipy})_2(\text{L}^2)_4]$, где phendione' – 6-этокси-6-гидрокси-1,10-фенантролин-5-он.

В элементарной ячейке комплекса $[\text{Cu}_2(\text{dmphen})_2(\text{L}^2)_4] \cdot 2,5\text{DMSO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, в отличие от представленных выше соединений, присутствуют две неэквивалентные молекулы, которые отличаются расстоянием между ионами меди(II). В комплексе $[\text{Cu}_2(\text{dmbipy})_2(\text{L}^2)_4]$ два иона меди(II) соединены за счет мостиковой функции лиганда $(\text{L}^2)^-$ атомами азота N1 и N2, что отличает данное соединение от всех остальных семи комплексов меди(II), в которых мостиковая функция $(\text{L}^2)^-$ выполняется за счет атомов N2 и N3.

1.2.5. Потенциальные области применений координационных соединений 3d-металлов на основе 5-замещенных тетразолов

Координационные соединения на основе 5-замещенных тетразолов могут иметь различные области применения: органический синтез, катализ, адсорбция, материаловедение, биохимическое приложение. Рассмотрим подробнее, какие свойства были изучены для описанных выше комплексов 3d-металлов с 1*H*-тетразол-5-илмуравьиной, 1*H*-тетразол-5-илуксусной кислотами, 5-фенил-1*H*-тетразолом и 5-(4-хлорфенил)-1*H*-тетразолом.

Адсорбционные свойства

Для комплекса $[\text{Cu}(\text{tzf})(\text{dpp})_{0,5}]_n \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, где dpp = 1,3-ди(4-пиридил)пропан, являющегося трехмерным каркасом со свободными каналами, в работе [96] продемонстрировано, что он эффективен для селективной адсорбции CO_2 в смеси CO_2 и N_2 , при этом оставаясь стабильным в жестких условиях. В последующей работе [99] показано, что данный каркас меди(II) способен адсорбировать неон, при этом уровень заполняемости каналов увеличивается при понижении температуры с комнатной до 100 К, достигая 90 % (давление газа 100 бар).

Для полимера $\{[\text{Zn}_3(\text{L}^1)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 1,4\text{-dioxane}\}_n$, представленного в работе [109], изучена адсорбция метанола при комнатной температуре, и показано, что активированный полимер может адсорбировать до 34 см³ (СТП)/г при давлении P/P_0 около 0,92 при комнатной температуре.

Каталитические свойства

Комплексы меди $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{N-N}})_2(\text{L}^2)_4]$, где $\text{L}^{\text{N-N}}$ – 1,10-фенантролин или 2,2'-бипиридин (Рис. 50) [138], исследованы в качестве гомогенных катализаторов для селективного

окисления бензола до фенола в мягких условиях на воздухе (в присутствии перекиси водорода). Комплекс $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{L}^2)_4]$ проявил более выраженную селективность, выход реакции с ним составил 92 % в оптимизированных условиях (70°C, 3 ч кипячения, 1 мол. % комплекса, растворитель ацетонитрил), когда для комплекса на основе 1,10-фенантролина выход равен 76 %.

Люминесцентные свойства

Для серии комплексов цинка(II) на основе 1*H*-тетразол-5-илмуравьиной и 1*H*-тетразол-5-илуксусной кислот изучены фотолюминесцентные свойства: получены спектры возбуждения и испускания, а также измерены времена жизни [100]. Все соединения проявляют сильную синюю фотолюминесценцию с максимумами испускания, лежащими в диапазоне 400-430 нм. Исходя из местоположения и профиля максимумов поглощения, предполагается что фотолюминесцентный механизм соединений обусловлен внутрилигандными переходами, происходящими в основном через тетразолатные кольца.

Комплекс состава $[\text{Zn}(\text{Htzf})_2]_n$, полученный в работе [101], демонстрирует синий максимум испускания, который происходит из-за внутрилигандного $\pi^* \rightarrow \pi$ перехода, квантовый выход составляет 5,1 %. В работе [102] два полученных комплекса цинка – $[\text{Zn}_2(\text{tzf})_2(\text{bpp})]$ и $[\text{Zn}_2(\text{tzf})_2(\text{brea})]$ (где bpp – 1,3-бис(4-пиридил)пропан и brea – 1,2-бис(4-пиридил)этан), – излучают в синей области электромагнитного излучения вследствие внутрилигандных переходов в лигандах bpp или brea.

Магнитные свойства

В работе [115] для гексаядерного комплекса $[\text{Mn}_6(\text{O})_2(\text{H}_2\text{N-sao})_6(\text{ft})_2(\text{EtOH})_6] \cdot 4\text{EtOH}$, где $\text{H}_2\text{N-sao}$ – анион салициламидоксима, были исследованы магнитные свойства, которые показали преобладающее антиферромагнитное взаимодействие между ионами марганца(III). Значение спина основного состояния $S = 4$ подтверждено с помощью данных намагничивания постоянного тока при изменении температуры в переменном поле, а возникновение медленной релаксации намагниченности указывает на поведение, характерное для молекулярных магнитов.

В статье [121] для полученного кластера $[\text{Co}_{12}(\text{ft})_6(\text{CO}_3)(\text{N}_3)_2(\text{O})_4(\text{CH}_3\text{O})_6(\text{H}_2\text{O})_{18}]$ изучены магнитные свойства с помощью измерений магнитной восприимчивости: соединение проявляет дальний ферромагнитный порядок при температуре около 9 К, который связан с межмолекулярным π - π -стэкингом между фенильными кольцами. В то время как для

кластера $[\text{Co}_{14}(\text{OH})_2(\text{TBSOC})_4(\text{ft})_{10}(\text{Hft})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2] \cdot 16\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ [122], где TBSOC – *n*-трет-бутилсульфонилкаликс[4]бензол, показаны антиферромагнитные взаимодействия при 2 К.

Научная группа под руководством В. Kersting в работе [123] изучала магнитные свойства для серии комплексов никеля(II) $[\text{Ni}_2(\text{L})(\text{tetrazole})]\text{BPh}_4$, где L^{2-} – 24-членный макроциклический гексаамин-дитиофенолятный лиганд, с различными производными тетразола (1*H*-тетразол, 5-метил-1*H*-тетразол и 5-фенил-1*H*-тетразол). Показано, что отсутствует какое-либо заметное влияние производного тетразола на магнитные свойства, а внутримолекулярное магнитное обменное взаимодействие между электронными спинами ионов Ni(II) изменяется с ферромагнитного на антиферромагнитное вследствие замены мостикового тиофенолята на мостиковый сульфонатный фрагмент.

Биологические свойства

Среди всех описанных ранее комплексов на основе 5-замещенных тетразолов (1*H*-тетразол-5-илмуравьиная кислота, 1*H*-тетразол-5-илуксусная кислота, 5-фенил-1*H*-тетразол, 5-(4-хлорфенил)-1*H*-тетразол) систематическое исследование биологической активности, а именно цитотоксической, проводилось только для комплексов марганца(II), кобальта(II) и меди(II) с 5-фенил-1*H*-тетразолом и комплексов меди(II) с 5-(4-хлорфенил)-1*H*-тетразолом.

В статьях [34,35] разнолигандные комплексы марганца(II), кобальта(II) и меди(II) на основе 5-фенил-1*H*-тетразола и производных 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина были исследованы на цитотоксическую активность *in vitro* методом высокопроизводительного скрининга с использованием флуоресцентных красителей на опухолевых клеточных линиях человека: карциномы гортани (Hep2), гепатоцеллюлярной карциномы (HepG2) и аденокарциномы молочной железы (MCF7). Комплекс кобальта(II) $[\text{Co}_3(\text{phen})_2(\text{ft})_6]$ и все комплексы марганца(II) не обладают выраженной цитотоксической активностью, LC_{50} (концентрация соединения, при которой количество живых клеток уменьшается на 50 % по сравнению с контролем) для этих комплексов больше 50 мкМ на всех изученных опухолевых клеточных линиях. Исключением является комплекс марганца(II) $[\text{Mn}(\text{dmphen})_2(\text{ft})_2]$, для которого $\text{LC}_{50} = 8,1 \pm 1,2$ мкМ (Hep2) и $5,7 \pm 0,6$ мкМ (HepG2). Комплексы меди(II) обладают выраженной дозозависимой цитотоксической активностью, которая усиливается при переходе от 2,2'-бипиридина и его производных к производным 1,10-фенантролина. $[\text{Cu}_2(\text{dmphen})_2(\text{ft})_4]$ и $[\text{Cu}(\text{phendione})(\text{ft})_2]$ обладают более высокой цитотоксичностью, чем цисплатин и карбоплатин, в отношении всех протестированных опухолевых клеточных линий LC_{50} находится в диапазоне 0,24-1,7 мкМ.

В работе [37] серия разнолигандных биядерных комплексов меди(II) $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{N-N}})_2(\text{L}^2)_4]$ изучена на цитотоксическую активность *in vitro* не только на опухолевых клеточных линиях человека (Hep2, HepG2), но и на неопухолевой клеточной линии фибробластов легкого человека (MRC5). Для всех комплексов выявлена выраженная цитотоксическая активность, которая аналогично разнолигандным комплексам на основе 5-фенил-1*H*-тетразола усиливается при переходе от 2,2'-бипиридина и его производных к производным 1,10-фенантролина, LC_{50} для большинства комплексов находится в диапазоне 0,92–12,4 мкМ. Наиболее цитотоксичным является комплекс $[\text{Cu}_2(\text{phendione}')_2\text{L}_4] \cdot 2\text{EtOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где phendione' – 6-этокси-6-гидрокси-1,10-фенантролин-5-он, для которого $\text{LC}_{50} = 1,0 \pm 0,1$ мкМ (Hep2) и $0,92 \pm 0,04$ мкМ (HepG2). Помимо этого, рассчитанные индексы селективности, которые определяются как отношение значений параметра $\text{LC}_{50}(\text{MRC-5})$ к $\text{LC}_{50}(\text{Hep2/HepG2})$, для данного комплекса больше трех для обеих опухолевых клеточных линий.

Для комплекса никеля(II) $[\text{NiL}(\text{ft})]$, где HL – 3-(2-диэтиламино-этилимино)-1-фенил-бутан-1-он, в работе [125] показано прочное связывание с белками сывороточного альбумина и усиление расщепления ДНК: максимальное повреждение при 100 мкМ составляет 23,7 %. Комплекс также проявляет умеренную катехолазоподобную активность, катализируя окисление 3,5-дитретбутилкатехина.

1.3. Свойства производных 1,10-фенантролина и 2,2'-бипиридина

1,10-Фенантролин и 2,2'-бипиридин представляют собой классические хелатные лиганды для получения комплексных соединений переходных металлов, которые сыграли важную роль в развитии координационной химии [139–141] и до сих пор продолжают представлять значительный интерес в качестве универсального исходного строительного блока в органической, неорганической и супрамолекулярной химии. Данные лиганды представляют собой плоские, электронодефицитные гетероароматические системы. Эти структурные особенности определяют их координационную способность по отношению к ионам металлов. В отличие от 1,10-фенантролина, который является жесткой молекулой за счет центрального кольца, 2,2'-бипиридин может вращаться вокруг связи C–C, что приводит к существованию двух форм и обуславливает более медленное образование комплексов с данным лигандом. В водном растворе они ведут себя как слабые основания [142]. Данные лиганды с легкостью образуют стабильные октаэдрические комплексы 3d-металлов с общей формулой $[\text{M}(\text{L}^{\text{N-N}})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{M}(\text{L}^{\text{N-N}})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ и $[\text{M}(\text{L}^{\text{N-N}})_3]^{2+}$. Например, $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^{2+}$ можно отнести к нуклеазам, которые эффективно расщепляют

фосфодиэфирную связь как в ДНК, так и в РНК в физиологических условиях путем окисления дезоксирибозной части [143].

Комплексы различных ионов металлов с 1,10-фенантролином, включая Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , известны своей способностью взаимодействовать с ДНК, часто вызывая расщепление полинуклеотидных цепей [144,145]. Как и в случае большинства плоских гетероароматических соединений, способ взаимодействия зависит от формы ДНК, а также от структурных характеристик комплексов. Фактически, комплексы с phen могут взаимодействовать с ДНК интеркаляционным способом с правосторонними А- и В-формами ДНК, в то же время демонстрируя слабую тенденцию к интеркаляции между парами оснований с левосторонней Z-формой ДНК из-за менее упорядоченного выравнивания пар оснований, что не позволяет встраиваться гетероароматическим системам, не вызывая сильного искажения полинуклеотидных цепей. Также комплексы металлов с phen могут взаимодействовать с ДНК путем встраивания в малую или большую бороздку без интеркаляции [144,145]. В этих случаях аддукты стабилизируются за счет гидрофобных эффектов, возникающих между фрагментом 1,10-фенантролина и основной цепью ДНК, а также за счет С–Н взаимодействий с участием гетероароматической системы комплексов.

Таким образом, использование данных соединений в качестве лигандов может приводить к взаимодействию полученного комплекса с ДНК и являться одной из причин цитотоксической активности. Например, в литературе описана серия комплексов Casioreinas[®], которые представляют собой разнолигандные комплексы меди(II) с производными 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина и анионами аминокислот/ацетилацетоната, проявляющие выраженную цитотоксическую активность [146]. Среди более 100 запатентованных соединений два – Cas II-gly и Cas III-ia – прошли доклинические испытания, а Cas III-ia находится на первой фазе клинических испытаний (Рис. 51) [147,148].

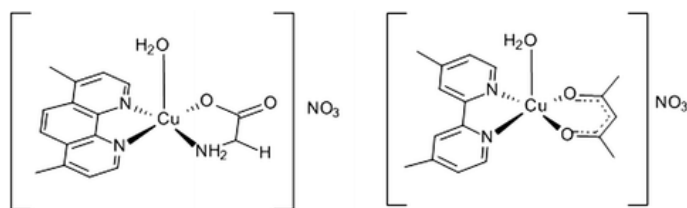


Рис. 51. Структурные формулы Cas II-gly (слева) и Cas III-ia (справа).

1.4. Заключение к литературному обзору и постановка задачи

Анализ литературных данных показывает, что тетразолатный цикл способен проявлять различные способы координации, а наличие заместителей повышает его координационные возможности, что обуславливает интерес к данному классу соединений как к лигандам в координационной химии. Согласно Кембриджской базе структурных данных получено немалое количество комплексов 3d-металлов с 1*H*-тетразол-5-илмуравьиной кислотой и 5-фенил-1*H*-тетразолом, при этом количество координационных соединений с их чуть более сложными аналогами – 1*H*-тетразол-5-илуксусной кислотой и 5-(4-хлорфенил)-1*H*-тетразолом – значительно меньше, поэтому разработка методик синтеза данных координационных соединений является актуальной задачей координационной химии.

Кроме того, от комплексов 3d-металлов, содержащих тетразольный лиганд, можно ожидать ярко выраженные биологические свойства, в том числе и цитотоксическую активность, поскольку производные тетразола являются известными фармакофорами и проявляют разнообразную биологическую активность. Для представленных в литературном обзоре комплексов систематический анализ цитотоксических свойств не проводился, за исключением комплексов меди(II) с 5-фенил-1*H*-тетразолом и 5-(4-хлорфенил)-1*H*-тетразолом.

Таким образом, целью данной работы является не только расширение координационной химии 3d-металлов с тетразолами, но и анализ их биологической активности, в частности цитотоксических свойств, а также выявление взаимосвязи между цитотоксической активностью и строением лигандов / используемого 3d-металла.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы

Для синтеза комплексов использовали $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ квалификации «ч.д.а.», коммерчески доступные органические лиганды: 1Н-тетразол-5-илуксусная кислота (H_2L^1 , чистота 96 %), 5-(4-хлорфенил)-1Н-тетразол (HL^2 , чистота 98 %) и производные 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина (все с чистотой 98%): 4,7-диметил-1,10-фенантролин (dmphen), 1,10-фенантролин-5,6-дион (phendione), 5-хлор-1,10-фенантролин (Cl-phen), 1,10-фенантролин (phen), 4,4'-диметил-2,2'-бипиридин (dmbipy), 2,2'-бипиридин (bipy) (Рис. 52).

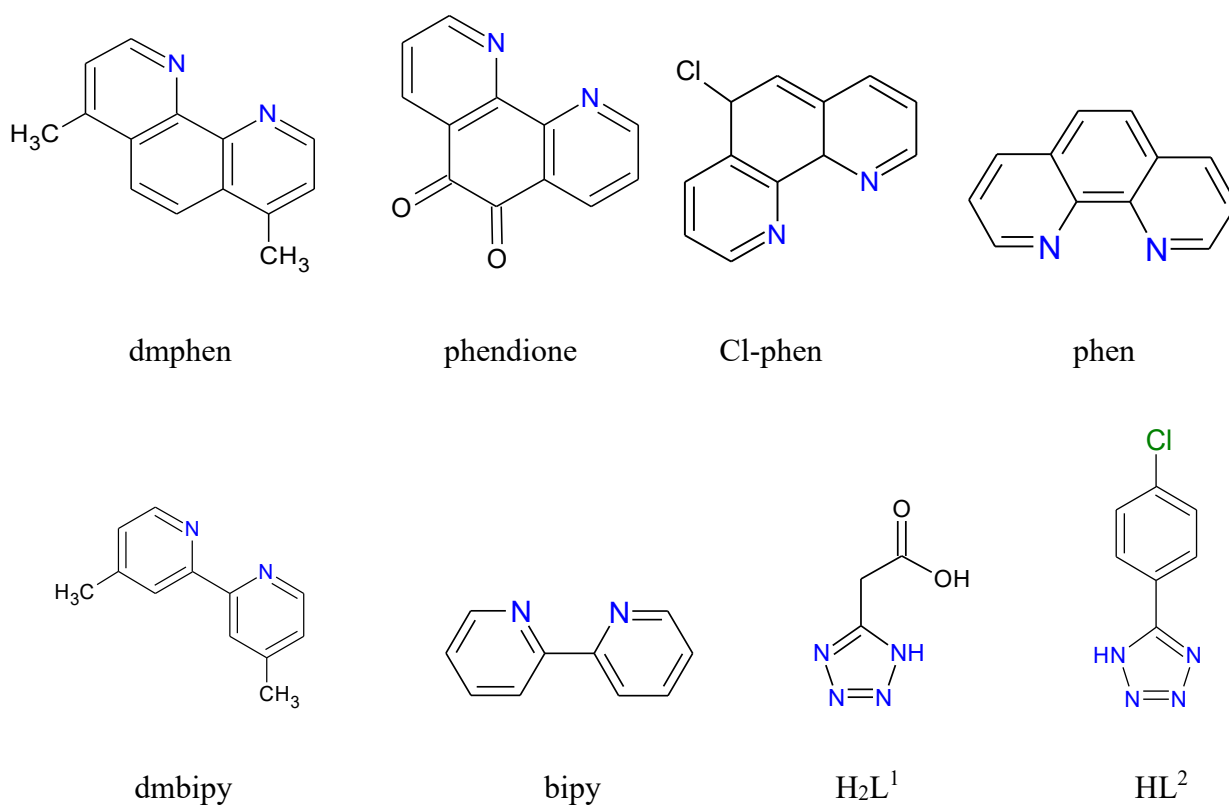


Рис. 52. Структурные формулы органических лигандов: 4,7-диметил-1,10-фенантролина (dmphen), 1,10-фенантролин-5,6-диона (phendione), 5-хлор-1,10-фенантролина (Cl-phen), 1,10-фенантролина (phen), 4,4'-диметил-2,2'-бипиридина (dmbipy), 2,2'-бипиридина (bipy), 1Н-тетразол-5-илуксусной кислоты (H_2L^1) и 5-(4-хлорфенил)-1Н-тетразола (HL^2).

2.1. Синтез комплексов на основе 1Н-тетразол-5-илуксусной кислоты и производных 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина

2.1.1. Синтез комплексов никеля(II)

Комплексы $[\text{Ni}(\text{dmphen})_2(\text{L}^1)] \cdot 2\text{EtOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Ni}(\text{phen})_2(\text{L}^1)] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (2), $[\text{Ni}(\text{bipy})_2(\text{L}^1)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (4) были получены при соотношении $\text{Ni}^{2+} : \text{L}^{\text{N-N}} : \text{H}_2\text{L}^1 = 1 : 2 : 1$. Навеску ацетата никеля(II) (0,30 ммоль; 0,075 г) добавляли к раствору соответствующего производного 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина (0,60 ммоль в 2,0 мл этанола). Полученную смесь перемешивали на магнитной мешалке до полного растворения соли никеля, а затем добавляли раствор H_2L^1 (0,30 ммоль; 0,038 г в 3,0 мл этанола). Реакционную смесь упаривали на магнитной мешалке при 70°C до удаления половины объема, а затем оставляли при комнатной температуре для медленной кристаллизации. В случае комплексов 1, 2 монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены в течение недели. Поликристаллическая фаза комплекса 4 образовалась сразу после охлаждения реакционной смеси. Монокристаллы комплексов 1, 2 и поликристаллическую фазу 4 отфильтровывали, промывали этанолом и высушивали на воздухе.

Выход комплекса 1 – 0,12 г (60 %). Вычислено для $\text{C}_{35}\text{H}_{42}\text{N}_8\text{NiO}_6$, %: C 57,6; H 5,8; N 15,4. Найдено, %: C 57,7; H 5,6; N 15,7. Полосы поглощения в ИК-спектре (ν , cm^{-1}): 3325_{уш} $\nu(\text{OH})$, 3030, 2975, 2920, 2888 $\nu(\text{CH})$; 1578 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ и 1456 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$; 1620, 1600, 1588, 1580, 1522, 1480 $R_{\text{колец}}$. MS, m/z (этанол): $[\text{Ni}(\text{dmphen})_2(\text{L}^1)]^+$ 601,1.

Выход комплекса 2 – 0,063 г (39 %). Вычислено для $\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{N}_8\text{NiO}_{2,5}$, %: C 58,5; H 3,5; N 20,2. Найдено, %: C 58,2; H 3,3; N 19,9. Полосы поглощения в ИК-спектре (ν , cm^{-1}): 3482 $\nu(\text{OH})$, 3078, 3050, 2992, 2925, 2851 $\nu(\text{CH})$; 1575 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ и 1456 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$; 1625, 1597, 1516, 1494, 1476, 1457 $R_{\text{колец}}$. MS, m/z (этанол): $[\text{Ni}(\text{phen})_2(\text{L}^1)]^+$ 544,6.

Выход комплекса 4 – 0,11 г (64 %). Вычислено для $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{NiO}_5$, %: C 50,1; H 4,4; N 20,3. Найдено, %: C 50,2; H 4,3; N 20,0. Полосы поглощения в ИК-спектре (ν , cm^{-1}): 3447, 3420 $\nu(\text{OH})$, 3102, 3076, 2920, 2850 $\nu(\text{CH})$; 1564 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ и 1476 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$; 1635, 1592, 1575, 1563, 1475 $R_{\text{колец}}$. MS, m/z (этанол): $[\text{Ni}(\text{bipy})_2(\text{L}^1)]^+$ 497,1.

Комплекс $[\text{Ni}(\text{dmbipy})_2(\text{L}^1)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3) получен при соотношении $\text{Ni}^{2+} : \text{dmbipy} : \text{H}_2\text{L}^1 = 1 : 2 : 1$. Навеску ацетата никеля(II) (0,30 ммоль; 0,075 г) добавляли к раствору 4,4'-диметил-2,2'-бипиридина (0,60 ммоль; 0,11 г в 3,0 мл этанола). Полученную

смесь перемешивали на магнитной мешалке до полного растворения соли никеля, а затем добавляли раствор H_2L^1 (0,30 ммоль; 0,038 г в 3,0 мл этанола). К реакционной смеси приливали 1,0 мл DMSO и упаривали на магнитной мешалке при 70°C до удаления 1/3 первоначального объема. Полученный раствор оставляли при комнатной температуре для медленной кристаллизации и в течение недели образовались монокристаллы комплекса, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Монокристаллы отфильтровывали, промывали этанолом и высушивали на воздухе.

Выход комплекса **3** – 0,14 г (77 %). Вычислено для $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{NiO}_4$, %: C 55,0; H 5,1; N 19,0. Найдено, %: C 55,7; H 5,0; N 18,5. Полосы поглощения в ИК-спектре (ν , cm^{-1}): 3285_{уш} $\nu(\text{OH})$, 3111, 3045, 3015, 2955, 2920, 2853 $\nu(\text{CH})$; 1558 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ и 1448 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$; 1620, 1606, 1586, 1558, 1486, 1446 $R_{\text{колец}}$. MS, m/z (этанол): $[\text{Ni}(\text{dmbipy})_2(\text{L}^1)]^+$ 552,8.

2.1.2. Синтез комплексов меди(II)

Комплексы $[\text{Cu}(\text{dmphen})(\text{L}^1)] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (**5**), $[\text{Cu}(\text{phendione})(\text{H}_2\text{O})(\text{L}^1)] \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$ (**6**), $[\text{Cu}(\text{Cl-phen})(\text{L}^1)] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (**7**), $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{L}^1)]_n$ (**8**), $[\text{Cu}(\text{dmbipy})(\text{L}^1)]_n$ (**9**), $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{L}^1)]_n$ (**10**) были получены при соотношении $\text{Cu}^{2+} : \text{L}^{\text{N-N}} : \text{H}_2\text{L}^1 = 1 : 1 : 1$. К раствору соответствующего производного 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина (0,30 ммоль для комплексов **5**, **7**, **8**, **10** и 0,20 ммоль для комплексов **6**, **9** в 4,0 мл этанола) добавляли раствор ацетата меди(II) (0,30 ммоль; 0,060 г для комплексов **5**, **7**, **8**, **10** и 0,20 ммоль; 0,040 г для комплексов **6**, **9** в 2,0 мл воды). Полученный раствор перемешивали на магнитной мешалке в течение 5 минут, после чего добавляли раствор H_2L^1 (0,30 ммоль; 0,038 г для комплексов **5**, **7**, **8**, **10** и 0,20 ммоль; 0,051 г для комплексов **6**, **9** в 2,0 мл этанола). В случае комплексов **5**, **7** поликристаллическая фаза образовывалась сразу, а в случае комплексов **6**, **8**, **9** и **10** после 5-10 минут перемешивания на магнитной мешалке при комнатной температуре. Для укрупнения осадка реакционную смесь упаривали при нагревании до 100°C на магнитной мешалке в течение 30 мин, охлаждали до комнатной температуры, а затем центрифугировали в течение 5 мин при скорости 3000 об/мин. Осадок отделяли от маточного раствора декантацией, после чего промывали дважды небольшим количеством этанола, повторяя этапы центрифугирования и декантации, затем осадок сушили в сушильном шкафу при 100°C в течение часа.

После отделения поликристаллической фазы комплекса **7** к маточному раствору добавляли 1,0 мл DMSO, при медленной кристаллизации при комнатной температуре в течение полугода из получившегося раствора вырастали монокристаллы $\{[\text{Cu}(\text{Cl-phen})(\text{L}^1)] \cdot 0,5\text{DMSO} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**7a**). Для получения монокристаллов комплексов с

другими производными 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина дополнительно использовали соотношение $\text{Cu}^{2+} : \text{L}^{\text{N-N}} : \text{H}_2\text{L}^1 = 1 : 1 : 2$, при этом поликристаллические фазы комплексов соответствовали описанным выше. Из маточных растворов при медленной кристаллизации при комнатной температуре в течение 1 – 4 месяцев получены кристаллы $\{[\text{Cu}(\text{phen})\text{L}^1] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**8**·2,5H₂O), $\{[\text{Cu}_3(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{HL}^1)_2(\text{L}^1)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**8a**), $[\text{Cu}(\text{dmbipy})\text{L}^1]_n$ (**9**), $[\text{Cu}(\text{dmbipy})(\text{HL}^1)_2]$ (**9a**), $\{[\text{Cu}_3(\text{dmpiby})_2(\text{HL}^1)_2(\text{L}^1)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{EtOH}\}_n$ (**9b**), $[\text{Cu}(\text{bipy})\text{L}^1]_n$ (**10**) и $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})\text{L}^1]$ (**10a**).

Выход комплекса **5** – 0,11 г (87 %). Вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{CuN}_6\text{O}_{2,5}$, %: С 50,2; Н 3,7; N 20,7. Найдено, %: С 50,2; Н 3,6; N 20,7. Полосы поглощения в ИК-спектре (ν , см^{-1}): 3427 $\nu(\text{OH})$, 3082, 3070, 3055, 2981 $\nu(\text{CH})$; 1630 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$; 1598, 1578, 1521, 1460 $\text{R}_{\text{колец}}$.

Выход комплекса **6** – 0,069 г (80 %). Вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{11,6}\text{CuN}_6\text{O}_{5,8}$, %: С 41,7; Н 2,7; N 19,4. Найдено, %: С 41,7; Н 2,6; N 19,5. Полосы поглощения в ИК-спектре (ν , см^{-1}): 3420, 3271 $\nu(\text{OH})$, 3090, 3042, 2924 $\nu(\text{CH})$; 1707 $\nu(\text{CO})$; 1616 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$; 1575, 1461, 1421 $\text{R}_{\text{колец}}$.

Выход комплекса **7** – 0,037 г (30 %). Вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{CuN}_6\text{ClO}_{2,5}$, %: С 43,6; Н 2,4; N 20,3. Найдено, %: С 43,8; Н 2,2; N 20,5. Полосы поглощения в ИК-спектре (ν , см^{-1}): 3452 $\nu(\text{OH})$, 3080, 2960, 2923, 2919 $\nu(\text{CH})$; 1652 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$; 1606, 1583, 1516 $\text{R}_{\text{колец}}$.

Выход комплекса **8** – 0,037 г (30 %). Вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{CuN}_6\text{O}_2$, %: С 48,7; Н 2,7; N 22,7. Найдено, %: С 48,3; Н 2,7; N 22,5. Полосы поглощения в ИК-спектре (ν , см^{-1}): 3085, 2923, 2919 $\nu(\text{CH})$; 1662 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$; 1625, 1588, 1517, 1461 $\text{R}_{\text{колец}}$.

Выход комплекса **9** – 0,062 г (87 %). Вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{CuN}_6\text{O}_2$, %: С 48,2; Н 3,8; N 22,5. Найдено, %: С 47,6; Н 3,7; N 22,5. Полосы поглощения в ИК-спектре (ν , см^{-1}): 3051, 2956, 2925 $\nu(\text{CH})$; 1653 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$; 1616, 1590, 1556, 1462 $\text{R}_{\text{колец}}$.

Выход комплекса **10** – 0,068 г (63 %). Вычислено для $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{CuN}_6\text{O}_2$, %: С 45,1; Н 2,9; N 24,3. Найдено, %: С 45,3; Н 2,3; N 24,7. Полосы поглощения в ИК-спектре (ν , см^{-1}): 3111, 3089, 3054, 3030, 2958 $\nu(\text{CH})$; 1618 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$; 1571, 1504, 1480 $\text{R}_{\text{колец}}$.

2.1.3. Синтез комплексов цинка(II)

Комплексы $[\text{Zn}(\text{dmphen})(\text{L}^1)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**11**), $[\text{Zn}(\text{phendione})(\text{H}_2\text{O})(\text{L}^1)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**12**), $[\text{Zn}(\text{phen})(\text{L}^1)] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (**13**), $\{[\text{Zn}(\text{dmbipy})(\text{L}^1)] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**14**), $[\text{Zn}(\text{bipy})(\text{L}^1)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**15**) были получены при соотношении $\text{Zn}^{2+} : \text{L}^{\text{N-N}} : \text{H}_2\text{L}^1 = 1 : 1 : 1$. К раствору соответствующего производного 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина (0,30 ммоль в 2,0 мл этанола) добавляли

раствор ацетата цинка(II) (0,30 ммоль; 0,066 г в 2,0 мл воды). Полученный раствор перемешивали на магнитной мешалке в течение 5 мин, а затем добавляли раствор H_2L^1 (0,30 ммоль; 0,038 г в 3,0 мл этанола). В случае комплексов **11**, **12**, **15** осадки образовывались сразу после добавления раствора H_2L^1 . В случае комплексов **13** и **14** растворы упаривали при перемешивании на магнитной мешалке с нагреванием до 100°C в течение 30 мин. После охлаждения образовавшиеся осадки отфильтровывали, промывали этанолом и высушивали в сушильном шкафу при 100°C в течение часа.

Монокристаллы комплексов $\{[\text{Zn}(\text{dmphen})(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}^1]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**11a**) и $\{[\text{Zn}(\text{dmbipy})\text{L}^1]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**14**), пригодные для рентгеноструктурного анализа, получены из маточных растворов после отделения поликристаллических осадков.

Выход комплекса **11** – 0,11 г (82 %). Вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{ZnN}_6\text{O}_3$, %: С 48,9; Н 3,9; N 20,1. Найдено, %: С 49,1; Н 3,8; N 20,1. Полосы поглощения в ИК-спектре (ν , cm^{-1}): 3400 $\nu(\text{OH})$, 3047, 2979, 2911 $\nu(\text{CH})$; 1630 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$; 1578, 1524, 1485 $\text{R}_{\text{колец}}$.

Выход комплекса **12** – 0,082 г (60 %). Вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{ZnN}_6\text{O}_7$, %: С 39,5; Н 3,1; N 18,4. Найдено, %: С 39,2; Н 3,0; N 18,5. Полосы поглощения в ИК-спектре (ν , cm^{-1}): 3419, 3190 $\nu(\text{OH})$, 3074, 3005, 2957, 2922, 2855 $\nu(\text{CH})$; 1695 $\nu(\text{CO}_{\text{phendione}})$, 1576 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$; 1575, 1475, 1430 $\text{R}_{\text{колец}}$.

Выход комплекса **13** – 0,086 г (75 %). Вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ZnN}_6\text{O}_{2,5}$, %: С 47,3; Н 2,9; N 22,1. Найдено, %: С 47,3; Н 2,8; N 21,6. Полосы поглощения в ИК-спектре (ν , cm^{-1}): 3455 $\nu(\text{OH})$, 3070, 3010, 2920, 2852 $\nu(\text{CH})$; 1564 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$; 1565, 1519, 1496 $\text{R}_{\text{колец}}$.

Данные ЯМР ($T = 300\text{K}$):

^1H ЯМР (500 МГц, DMSO) 3,7 (с., 2H, $\text{CH}_2(\text{L}^1)$); 8,2 (уш.с., 2H, 3,8-H(Phen)); 8,3 (с., 2H, 5,6-H(Phen)); 8,9 (д., $J = 7,2$ Гц, 2H, 4,7-H(Phen)); 9,4 (уш.с., 2H, 2,9-H(Phen)).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (126 МГц, DMSO) 34,6 ($\text{CH}_2(\text{L}^1)$); 125,5 (3,8-C(Phen)); 126,9 (5,6-C(Phen)); 128,4 (4a,6a-C(Phen)); 139,5 (4,7-C(Phen)); 149,7 (2,9-C(Phen)); 157,6 (10a,10b-C(Phen)); 171,6 ($\text{COO}(\text{L}^1)$).

Выход комплекса **14** – 0,087 г (74 %). Вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ZnN}_6\text{O}_3$, %: С 45,8; Н 4,1; N 21,4. Найдено, %: С 46,2; Н 4,4; N 21,4. Полосы поглощения в ИК-спектре (ν , cm^{-1}): 3465 $\nu(\text{OH})$, 3121, 3078, 3065, 2975, 2925 $\nu(\text{CH})$; 1638 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$; 1610, 1596, 1489 $\text{R}_{\text{колец}}$.

Данные ЯМР (T = 300K):

^1H ЯМР (500 МГц, DMSO) 2,5 (с., 6H, $\text{CH}_3(\text{dmbipy})$); 3,6 (уш.с., 2H, $\text{CH}_2(\text{L}^1)$); 7,6 (уш.с., Гц, 2H, 4,7-H(Phen)); 8,5 (уш.с., 2H, 5,6-H(Phen)); 8,8 (уш.с., 2H, 2,9-H(Phen)).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (126 МГц, DMSO) 20,9; 34,4; 122,3; 126,9; 148,6; 150,4; 152,5; 157,6 ($\text{N}=\text{C}-\text{N}(\text{L}^1)$); 171,7 ($\text{COO}(\text{L}^1)$).

Выход комплекса **15** – 0,076 г (64 %). Вычислено для $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{ZnN}_6\text{O}_3$, %: С 42,7; Н 3,3; N 23,0. Найдено, %: С 42,6; Н 3,0; N 23,2. Полосы поглощения в ИК-спектре (ν , см^{-1}): 3430 $\nu(\text{OH})$, 3110, 3076, 3036, 2960, 2926 $\nu(\text{CH})$; 1598 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$; 1574, 1492, 1476 $\text{R}_{\text{колец}}$.

2.2. Синтез комплексов на основе 5-(4-хлорофенил)-1H-тетразола (HL^2) и производных 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина

2.2.1. Синтез комплексов марганца(II)

Комплексы $[\text{Mn}(\text{phendione})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{L}^2)](\text{L}^2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**16**), $[\text{Mn}(\text{dmphen})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{L}^2)](\text{L}^2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**17**), $[\text{Mn}(\text{Cl-phen})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{L}^2)][\text{Mn}(\text{Cl-phen})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}^2)_2](\text{L}^2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**18**), $[\text{Mn}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{L}^2)](\text{L}^2)$ (**19**), $[\text{Mn}(\text{dmbipy})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DMSO})(\text{L}^2)](\text{L}^2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**20**), $[\text{Mn}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{L}^2)](\text{L}^2)$ (**21**) были получены из водно-этанольных растворов при соотношении $\text{Mn}^{2+} : \text{L}^{\text{N-N}} : \text{HL}^2 = 1 : 1 : 2$ по следующей методике: к раствору ацетата марганца(II) (0,20 ммоль; 0,049 г в 2,0 мл воды) добавляли раствор производного $\text{L}^{\text{N-N}}$ (0,20 ммоль в 2,0 мл этанола), полученный раствор перемешивали на магнитной мешалке в течение 5 минут, а затем добавляли раствор HL^2 (0,40 ммоль; 0,072 г в 3,0 мл этанола). Реакционную смесь упариванием при нагревании до 70°C при перемешивании на магнитной мешалке до половины первоначального объема и оставляли при комнатной температуре для медленной кристаллизации. Монокристаллы комплексов **16-19**, **21**, пригодные для РСА, были получены в течение двух недель. К реакционной смеси с dmbipy через неделю добавляли 1 мл DMSO и снова оставляли на воздухе при комнатной температуре. Монокристаллы **20** были получены из этой смеси в течение месяца. Все кристаллы отфильтровали, промывали небольшими порциями этанола и высушивали на воздухе.

Выход комплекса **16** – 0,074 г (71 %). Вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{MnN}_{10}\text{O}_6$, %: С 43,7; Н 3,4; N 19,6. Найдено, %: С 44,4; Н 3,3; N 19,2. Полосы поглощения в ИК-спектре (ν , см^{-1}): 3380 $_{\text{уш}}$ и 3225 $_{\text{уш}}$ $\nu(\text{OH})$, 3086, 2958, 2925, 2855 $\nu(\text{CH})$; 1690 $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1625, 1605, 1575, 1465 $\text{R}_{\text{колец}}$, 1087 $\nu(\text{C}-\text{Cl})$. MS, m/z (этанол): $[\text{Mn}(\text{phendione})_2(\text{L}^2)]^+$ 654,9.

Выход комплекса **17** – 0,049 г (35 %). Вычислено для $C_{28}H_{28}Cl_2MnN_{10}O_4$, %: С 48,4; Н 4,1; N 20,2. Найдено, %: С 48,6; Н 4,2; N 20,1. Полосы поглощения в ИК-спектре (ν , cm^{-1}): 3445_{уш} и 3155_{уш} $\nu(OH)$, 3070, 2970, 2925, 2854 $\nu(CH)$; 1625, 1605, 1580, 1525, 1487 $R_{\text{колец}}$, 1093 $\nu(C-Cl)$. MS, m/z (этанол): $[Mn(dmphen)_2(L^2)]^+$ 651,0.

Выход комплекса **18** – 0,046 г (33 %). Вычислено для $C_{52}H_{46}Cl_6Mn_2N_{20}O_8$, %: С 44,6; Н 3,3; N 19,9. Найдено, %: С 44,6; Н 3,3; N 19,5. Полосы поглощения в ИК-спектре (ν , cm^{-1}): 3392_{уш} и 3172_{уш} $\nu(OH)$, 3035, 3010, 2956, 2925, 2854 $\nu(CH)$; 1620, 1605, 1580, 1519, 1487 $R_{\text{колец}}$, 1093 $\nu(C-Cl)$.

Выход комплекса **19** – 0,066 г (50 %). Вычислено для $C_{26}H_{22}Cl_2MnN_{10}O_3$, %: С 48,2; Н 3,4; N 21,6. Найдено, %: С 48,3; Н 3,8; N 21,5. Полосы поглощения в ИК-спектре (ν , cm^{-1}): 3205_{уш} $\nu(OH)$, 3025, 3005, 2985, 2955, 2920 $\nu(CH)$; 1625, 1605, 1590, 1575, 1519, 1496 $R_{\text{колец}}$, 1045 $\nu(C-Cl)$. MS, m/z (этанол): $[Mn(phen)_2(L^2)]^+$ 594,9.

Выход комплекса **20** – 0,050 г (33 %). Вычислено для $C_{28}H_{34}Cl_2MnN_{10}O_5S$, %: С 44,9; Н 4,6; N 18,7. Найдено, %: С 45,1; Н 4,5; N 18,9. Полосы поглощения в ИК-спектре (ν , cm^{-1}): 3415_{уш} $\nu(OH)$, 3070, 3035, 3020, 2956, 2922, 2852 $\nu(CH)$; 1612, 1560, 1517, 1485 $R_{\text{колец}}$, 1090 $\nu(C-Cl)$.

Выход комплекса **21** – 0,070 г (57 %). Вычислено для $C_{24}H_{22}Cl_2MnN_{10}O_3$, %: С 46,2; Н 3,6; N 22,4. Найдено, %: С 46,0; Н 3,5; N 22,2. Полосы поглощения в ИК-спектре (ν , cm^{-1}): 3240 $\nu(OH)$, 2955, 2925, 2852 $\nu(CH)$; 1622, 1605, 1595, 1575, 1565, 1540, 1520, 1506, 1490 $R_{\text{колец}}$, 1090 $\nu(C-Cl)$. MS, m/z (этанол): $[Mn(bipy)_2(L^2)]^+$ 546,9.

Комплекс $[Mn(Cl-phen)_2(H_2O)_2](L^2)_2 \cdot 3H_2O$ (**22**) был получен при соотношении $Mn^{2+} : Cl-phen : HL^2 = 1 : 1 : 1$ из водно-этанольного раствора по следующей методике: раствор ацетата марганца(II) (0,20 ммоль; 0,049 г в 2,0 мл воды) добавляли к раствору Cl-phen (0,20 ммоль; 0,43 в 2,0 мл этанола), реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение 5 минут, а затем добавляли раствор HL^2 (0,20 ммоль; 0,036 г в 2,0 мл этанола). Объем реакционной смеси уменьшали упариванием при нагревании до 70°C при перемешивании на магнитной мешалке до потери половины объема, и оставляли для медленной кристаллизации при комнатной температуре. Монокристаллы комплекса **22**, пригодные для РСА, были получены в течение двух недель. Кристаллы отфильтровывали, промывали небольшими порциями этанола и высушивали на воздухе.

Выход комплекса **22** – 0,040 г (47 %). Вычислено для $C_{26}H_{25}Cl_3MnN_{10}O_5$, %: С 48,9; Н 3,4; N 18,0. Найдено, %: С 49,3; Н 3,4; N 17,4. Полосы поглощения в ИК-спектре (ν , cm^{-1}): 3420_{уш} и 3170_{уш} $\nu(OH)$, 3050, 3020, 2950, 2881 $\nu(CH)$; 1608, 1580, 1517, 1485 $R_{колец}$, 1093 $\nu(C-Cl)$.

При изменении соотношения реагентов до $Mn^{2+} : L^{N-N} : HL^2 = 1 : 2 : 2$ были получены комплексы $[Mn(phendione)_2(H_2O)_2](L^2)_2 \cdot 2H_2O$ (**23**), $[Mn(dmphen)_2(L^2)_2] \cdot H_2O$ (**24**), $[Mn(phen)_2(L^2)_2]$ (**25**). К раствору phendione (0,40 ммоль; 0,084 г в 3,0 мл этанола) добавляли раствор ацетата марганца(II) (0,20 ммоль; 0,049 г в 2,0 мл воды). Полученную реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение нескольких минут, а затем добавляли HL^2 (0,40 ммоль; 0,072 г в 2,0 мл этанола). Полученный раствор упаривали при перемешивании на магнитной мешалке до потери примерно $\frac{1}{2}$ первоначального объема и оставляли при комнатной температуре для медленной кристаллизации. Монокристаллы комплекса **23**, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены в течение двух недель. Кристаллы отфильтровывали, промывали небольшими порциями этанола и высушивали на воздухе.

Выход комплекса **23** – 0,14 г (75 %). Вычислено для $C_{38}H_{28}Cl_2MnN_{12}O_8$, %: С 50,3; Н 3,1; N 18,5. Найдено, %: С 49,8; Н 3,1; N 17,9. Полосы поглощения в ИК-спектре (ν , cm^{-1}): 3525_{уш} и 3195_{уш} $\nu(OH)$, 3090, 3070, 3050, 2958, 2920, 2850 $\nu(CH)$; 1693 $\nu(C=O)$; 1625, 1605, 1573, 1515, 1475 $R_{колец}$, 1090 $\nu(C-Cl)$.

К раствору dmphen или phen (0,30 ммоль в 2,0 мл этанола) добавляли порошок ацетата марганца(II) (0,15 ммоль; 0,037 г). Полученный раствор перемешивали на магнитной мешалке до полного растворения ацетата марганца(II), а затем добавляли HL^2 (0,30 ммоль; 0,054 г в 2,0 мл этанола). Реакционную смесь упаривали при перемешивании на магнитной мешалке до потери примерно $\frac{1}{2}$ первоначального объема и оставляли при комнатной температуре для медленной кристаллизации. Монокристаллы комплексов **24-25**, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены в течение трех недель. Кристаллы отфильтровывали, промывали небольшими порциями этанола и высушивали на воздухе.

Выход комплекса **24** – 0,030 г (18 %). Вычислено для $C_{42}H_{34}Cl_2MnN_{12}O$, %: С 59,4; Н 4,0; N 19,8. Найдено, %: С 59,5; Н 4,1; N 19,5. Полосы поглощения в ИК-спектре (ν , cm^{-1}): 3406_{уш} $\nu(OH)$, 3050, 2983, 2956, 2920, 2854 $\nu(CH)$; 1620, 1602, 1575, 1521, 1470 $R_{колец}$, 1090 $\nu(C-Cl)$. MS, m/z (этанол): $[Mn(dmphen)_2(L^2)]^+$ 651,0.

Выход комплекса **25** – 0,12 г (91 %). Вычислено для $C_{38}H_{24}Cl_2MnN_{12}$, %: С 58,9; Н 3,1; N 21,7. Найдено, %: С 58,3; Н 3,1; N 21,6. Полосы поглощения в ИК-спектре (ν , cm^{-1}): 3070,

3047, 3020, 2995, 2955, 2920, 2850 $\nu(\text{CH})$; 1624, 1590, 1575, 1520, 1495 $R_{\text{колец}}$, 1090 $\nu(\text{C-Cl})$. MS, m/z (этанол): $[\text{Mn}(\text{phen})_2(\text{L}^2)]^+$ 594,9.

2.2.2. Синтез комплексов цинка(II)

Комплексы $[\text{Zn}_2(\text{dmphen})_2(\text{L}^2)_4]$ (**26**), $[\text{Zn}_2(\text{phen})_2(\text{L}^2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**27**), $[\text{Zn}_2(\text{dmbipy})_2(\text{L}^2)_4]$ (**28**), $[\text{Zn}_2(\text{bipy})_2(\text{L}^2)_4]$ (**29**) были получены при соотношении $\text{Zn}^{2+} : \text{L}^{\text{N-N}} : \text{HL}^2 = 1 : 1 : 2$. К раствору соответствующего производного 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина (0,20 ммоль в 2,0 мл этанола) добавляли раствор ацетата цинка(II) (0,20 ммоль; 0,044 г в 2,0 мл воды). Реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение 5 минут, а затем приливали раствор HL^2 (0,40 ммоль, 0,072 г в 5,0 мл этанола). Растворы упаривали при температуре 70°C с перемешиванием на магнитной мешалке до выпадения осадков комплексов **26** – **28**. В случае соединения **29** поликристаллический осадок образовывался из реакционной смеси в течение месяца при комнатной температуре. Все полученные осадки отфильтровывали, промывали небольшими порциями этанола и высушивали на воздухе.

Монокристаллы комплексов $[\text{Zn}_2(\text{dmphen})_2(\text{L}^2)_4] \cdot \text{EtOH}$ (**26a**), $[\text{Zn}_2(\text{phen})_2(\text{L}^2)_4] \cdot \text{EtOH}$ (**27a**), $[\text{Zn}_2(\text{dmbipy})_2(\text{L}^2)_4]$ (**28**) и $[\text{Zn}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{L}^2)](\text{L}^2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**29a**) получены из маточных растворов после отделения основного осадка в течение месяца. Монокристаллы комплексов $[\text{Zn}(\text{dmphen})(\text{DMSO})(\text{L}^2)_2] \cdot \text{DMSO}$ (**26б**) и $[\text{Zn}(\text{dmphen})_2(\text{L}^2)_2] \cdot 2\text{DMSO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**26в**) получены при перекристаллизации комплекса **26** из раствора DMSO.

Выход комплекса **26** – 0,073 г (57 %). Вычислено для $\text{C}_{56}\text{H}_{40}\text{Cl}_4\text{N}_{20}\text{Zn}_2$, %: C 53,1; H 3,2; N 22,1. Найдено, %: C 53,4; H 3,3; N 21,7. Полосы поглощения в ИК-спектре (ν , cm^{-1}): 3050, 2955, 2925, 2854 $\nu(\text{CH})$; 1621, 1608, 1577, 1560, 1540, 1525, 1506, 1495 $R_{\text{колец}}$, 1090 $\nu(\text{C-Cl})$. MS, m/z (этанол): $[\text{Zn}(\text{dmphen})(\text{L}^2)_2]^+$ 659,0.

Данные ЯМР ($T = 300 \text{ K}$):

^1H ЯМР (500 МГц, DMSO) δ 2,9 (уш.с., 2H, CH_3); 2,9 (уш.с., 4H, CH_3); 7,5 (д., $J = 8,3 \text{ Гц}$, 4H, 3,5- $\text{H}(\text{L}^2)$); 7,9 (уш.д., $J = 3,1 \text{ Гц}$, 0,6H, 3- $\text{H}(\text{dmphen})$); 8,0 (д., $J = 8,3 \text{ Гц}$, 8H, 2,6- $\text{H}(\text{L}^2)$); 8,0 (д., $J = 5,0 \text{ Гц}$, 1,2H, 3- $\text{H}(\text{dmphen})$); 8,4 (уш.с., 1,2H, 5- $\text{H}(\text{dmphen})$); 8,4 (уш.с., 0,6H, 5- $\text{H}(\text{dmphen})$); 8,6 (уш.д., $J = 3,1 \text{ Гц}$, 0,6H, 2- $\text{H}(\text{dmphen})$); 9,2 (уш.д., $J = 3,1 \text{ Гц}$, 1,2H, 2- $\text{H}(\text{dmphen})$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (126 МГц, DMSO) δ 18,7 (CH_3); 123,2 (5- $\text{C}(\text{dmphen})$); 125,9 (3- $\text{C}(\text{dmphen})$); 126,1 (5- $\text{C}(\text{dmphen})$); 127,6 (4a- $\text{C}(\text{dmphen})$); 127,7 (2,6- $\text{C}(\text{Ph})$); 128,5 (3,5- $\text{C}(\text{Ph})$);

129,9 (1-C (Ph)); 132,3 (4-C (Ph)); 139,7 (10a-C (dmphen)); 148,2 (2-C (dmphen)); 149,1 (2-C (dmphen)); 149,5 (4-C (dmphen)); 160,4 (CN₄).

Выход комплекса **27** – 0.099 g (80 %). Вычислено для C₅₂H₃₆Cl₄N₂₀O₂Zn₂, %: C 50,1; H 2,9; N 22,5. Найдено, %: C 49,7; H 2,8; N 23,3. Полосы поглощения в ИК-спектре (ν , см⁻¹): 3325 ν (OH), 3057, 2921, 2853 ν (CH); 1625, 1605, 1585, 1520, 1493 R_{колец}, 1090 ν (C–Cl). MS, m/z (этанол): [Zn(phen)(L²)₂]⁺ 603,0.

Данные ЯМР (T = 300 K):

¹H ЯМР (500 МГц, DMSO) δ 7,5 (д., J = 8,5 Гц, 4H, 3,5-H(L²)); 8,0 (д., J = 8,5 Гц, 4H, 2,6-H(L²)); 8,2 (уш.с., 2H, 3-H (Phen)); 8,3 (уш.с., 2H, 5-H (Phen)); 8,9 (д., J = 7,54 Гц, 2H, 4-H (Phen)); 9,4 (уш.с., 2H, 2-H (Phen)).

¹³C{¹H} ЯМР (126 МГц, DMSO) δ 125,5 (3-C (Phen)); 127,0 (5-C (Phen)); 127,8 (2,6-C (Ph)); 128,5 (3,5-C (Ph)); 128,7 (4a-C (Phen)); 129,8 (1-C (Ph)); 132,5 (4-C (Ph)); 139,7 (4-C (Phen)); 140,1 (10a-C (Phen)); 149,6 (2-C (Phen)); 160,6 (CN₄).

Данные ЯМР (T = 373 K):

¹H ЯМР (500 МГц, DMSO) δ 7,4 (д., J = 8,5 Гц, 4H, 3,5-H(L²)); 8,0 (д., J = 8,5 Гц, 4H, 2,6-H(L²)); 8,1 (дд., J₁ = 7,9 Гц, J₂ = 4,8 Гц, 2H, 3-H (Phen)); 8,3 (с., 2H, 5-H (Phen)); 8,9 (д., J = 8,0 Гц, 2H, 4-H (Phen)); 9,2 (уш.с., 2H, 2-H (Phen)).

Выход комплекса **28** – 0.092 г (75 %). Вычислено для C₅₂H₄₀Cl₄N₂₀Zn₂, %: C 51,3; H 3,3; N 23,0. Найдено, %: C 51,7; H 3,2; N 23,5. Полосы поглощения в ИК-спектре (ν , см⁻¹): 3070, 2978, 2925, 2851 ν (CH); 1620, 1616, 1575, 1560, 1541, 1521, 1508 R_{колец}, 1078 ν (C–Cl). MS, m/z (этанол): [Zn(dmbipy)(L²)₂]⁺ 611,1.

Данные ЯМР (T = 300 K):

¹H ЯМР (500 МГц, DMSO) δ 2,5 (с., 6H, CH₃); 7,5 (д., J = 8,3 Гц, 4H, 3,5-H(L²)); 7,6 (уш.с., 2H, 3-H (dmbipy)); 8,0 (д., J = 8,3 Гц, 4H, 2,6-H(L²)); 8,5 (уш.с., 2H, 5-H (dmbipy)); 8,8 (уш.с., 4H, 2-H (dmbipy)).

¹³C{¹H} ЯМР (126 МГц, DMSO) δ 20,9 (CH₃); 127,0 (3-C (dmbipy)); 122,6 (5-C (dmbipy)); 127,0 (3-C (dmbipy)), 127,7 (2,6-C (Ph)); 128,6 (3,5-C (Ph)); 129,6 (1-C (Ph)); 132,4 (4-C (Ph)); 148,5 (2-C (dmbipy)); 160,6 (CN₄).

Данные ЯМР (T = 373 K):

^1H ЯМР (500 МГц, DMSO) δ 2,5 (с., CH_3 , перекрытие с сигналом DMSO); 7,4 (д., $J = 8.3$ Гц, 4H, 3,5-H(L^2)); 7,5 (уш.с., 2H, 3-H(dmbipy)); 8,0 (д., $J = 8.3$ Гц, 4H, 2,6-H(L^2)); 8,4 (уш.с., 2H, 5-H(dmbipy)); 8,6 (уш.с., 2H, 2-H(dmbipy)).

Выход комплекса **29** – 0.061 г (53 %). Вычислено для $\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{Cl}_4\text{N}_{20}\text{Zn}_2$, %: C 49,6; H 2,8; N 24,1. Найдено, %: C 49,3; H 2,7; N 24,1. Полосы поглощения в ИК-спектре (ν , cm^{-1}): 3085, 3067, 3035, 2925, 2853 $\nu(\text{CH})$; 1627, 1606, 1597, 1575, 1518, 1492 $\text{R}_{\text{колец}}$, 1094 $\nu(\text{C-Cl})$. MS, m/z (этанол): $[\text{Zn}(\text{bipy})_2(\text{L}^2)]^+ 555,0$.

Данные ЯМР (T = 300 K):

^1H ЯМР (500 МГц, DMSO) δ 7,5 (д, $J = 8,5$ Гц, 8H, 3,5-H(L^2)); 7,8 (уш.с., 4H, 5,5'-H(bipy)); 8,0 (д., $J = 8,5$ Гц, 8H, 2,6-H(L^2)); 8,3 (уш.с., 4H, 4,4'-H(bipy)); 8,7 (уш.с., 4H, 3,3'-H(bipy)); 8,9 (уш.с., 4H, 6,6'-H(bipy)).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (126 МГц, DMSO) δ 120,8 (3-C(bipy)); 124,7 (6-C(bipy)); 127,7 (2,6-C(Ph)); 128,6 (3,5-C(Ph)); 129,6 (1-C(Ph)); 132,5 (4-C(Ph)); 138,5 (4-C(bipy)); 149,0 (6-C(bipy)); 160,5 (CN_4).

Для получения соединений $[\text{Zn}(\text{phen})_2(\text{L}^2)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**30**), $[\text{Zn}(\text{bipy})_2(\text{L}^2)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**31**) использовали соотношение $\text{Zn}^{2+} : \text{L}^{\text{N-N}} : \text{HL}^2 = 1 : 2 : 2$. К раствору 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина (0,30 ммоль в 2,0 мл этанола) добавляли ацетата цинка(II) (0,15 ммоль; 0,033 г в 2,0 мл воды). Полученный раствор перемешивали на магнитной мешалке в течение 5 минут, а затем приливали раствор HL^2 (0,30 ммоль; 0,054 г в 4,0 мл этанола). Реакционную смесь упаривали при нагревании до 70°C с перемешиванием на магнитной мешалке до потери примерно половины объема. Растворы охлаждали до комнатной температуры и оставляли для медленной кристаллизации. В течение двух месяцев были получены монокристаллы, которые отфильтровывали, промывали небольшими порциями этанола и высушивали на воздухе.

Выход комплекса **30** – 0.091 г (71 %). Вычислено для $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{N}_{12}\text{O}_4\text{Zn}$, %: C 53,2; H 3,8; N 19,6. Найдено, %: C 53,3; H 3,8; N 20,0. Полосы поглощения в ИК-спектре (ν , cm^{-1}): 3332 $\nu(\text{OH})$, 3077, 2956, 2925, 2854 $\nu(\text{CH})$; 1625, 1605, 1595, 1580, 1560, 1540, 1515, 1495 $\text{R}_{\text{колец}}$, 1090 $\nu(\text{C-Cl})$. MS, m/z (этанол): $[\text{Zn}(\text{phen})_2(\text{L}^2)]^+ 603,0$.

Данные ЯМР (T = 300 K):

^1H ЯМР (500 МГц, DMSO) δ 7,4 (д., J = 8,5 Гц, 4H, 3,5-H(L²)); 7,9 (д., J = 8,5 Гц, 4H, 2,6-H(L²)); 8,2 (уш.с., 4H, 3-H (Phen)); 8,3 (уш.с., 4H, 5-H (Phen)); 8,8 (уш.с., 4H, 2-H (Phen)); 8,9 (уш.с., 4H, 4-H (Phen)).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (126 МГц, DMSO) δ 125,7 (3-C (Phen)); 127,2 (5-C (Phen)); 127,4 (2,6-C (Ph)); 128,5 (3,5-C (Ph)); 128,9 (4a-C (Phen)); 130,4 (1-C (Ph)); 131,9 (4-C (Ph)); 139,9 (4-C (Phen)); 148,9 (2-C (Phen)); 160,2 (CN₄).

Данные ЯМР (T = 373 K):

^1H ЯМР (500 МГц, DMSO) δ 7,4 (д., J = 8,5 Гц, 4H, 3,5-H(L²)); 7,9 (д., J = 8,5 Гц, 4H, 2,6-H(L²)); 8,0 (уш.с., J₁ = 7,9 Гц, J₂ = 4,8 Гц, 4H, 3-H (Phen)); 8,3 (уш.с., 4H, 5-H (Phen)); 8,8 (уш.с., 4H, 4-H (Phen)); 8,9 (уш.с., 4H, 2-H (Phen)).

Выход комплекса **31** – 0.065 г (54 %). Вычислено для C₃₄H₃₀Cl₂N₁₂O₃Zn, %: C 51,6; H 3,8; N 21,2. Найдено, %: C 51,0; H 4,0; N 20,6. Полосы поглощения в ИК-спектре (ν , см⁻¹): 3371 ν (OH), 3070, 3055, 2954, 2925, 2851 ν (CH); 1625, 1605, 1596, 1575, 1568, 1545, 1515, 1491, 1475 R_{колец}, 1090 ν (C–Cl). MS, m/z (этанол): [Zn(bipy)₂(L²)]⁺ 555,0.

Данные ЯМР (T = 300 K):

^1H ЯМР (500 МГц, DMSO) δ 7,5 (д., J = 8,3 Гц, 4H, 3,5-H(L²)); 7,7 (уш.с., 4H, 5,5'-H (bipy)); 8,0 (д., J = 8,3 Гц, 4H, 2,6-H(L²)); 8,2 (уш.с., 4H, 4,4'-H (bipy)); 8,6 (уш.с., 4H, 3,3'-H (bipy)); 8,7 (уш.с., 4H, 6,6'-H (bipy)).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (126 МГц, DMSO) δ 127,7 (2,6-C (Ph)); 128,6 (3,5-C (Ph)); 129,8 (1-C (Ph)); 132,3 (4-C (Ph)); 149,0 (6-C (bipy)).

Данные ЯМР (T = 343 K):

^1H ЯМР (500 МГц, DMSO) δ 7,4 (д., J = 8,2 Гц, 4H, 3,5-H(L²)); 7,6 (уш.с., 4H, 5,5'-H (bipy)); 8,0 (д., J = 8,5 Гц, 4H, 2,6-H(L²)); 8,1 (уш.с., 4H, 4,4'-H (bipy)); 8,5 (уш.с., 4H, 3,3'-H (bipy)); 8,8 (уш.с., 4H, 6,6'-H (bipy)).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (126 МГц, DMSO) δ 120,8 (3-C (bipy)); 124,6 (6-C (bipy)); 127,5 (2,6-C (Ph)); 128,2 (3,5-C (Ph)); 129,5 (1-C (Ph)); 132,2 (4-C (Ph)); 138,2 (4-C (bipy)); 148,7 (6-C (bipy)).

2.3. Оборудование

Полученные соединения охарактеризованы с помощью элементного, рентгенофазового, термогравиметрического анализа и ИК-спектроскопии. Содержание С, Н, N определяли в аналитической лаборатории Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН на CHNS-анализаторе «vario MICRO cube» по стандартной методике. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнен на дифрактометре Shimadzu XRD-7000, Bruker D8 Advance, Tongda TD-3700 (Cu/CoK α -излучение, Ni-фильтр, диапазон измерений 2θ от 5° до 40° , шаг $0,03^\circ 2\theta$, накопление 1 с в точке). Для большинства веществ представительность поликристаллических образцов подтверждена данными ИК-спектроскопией, элементным и рентгенофазовым анализом. В отдельных случаях наблюдаются отличия теоретических диффрактограмм от экспериментальных, что может быть обусловлено изменением кристаллической решетки при удалении сольватных молекул. Термогравиметрический анализ (ТГА) соединений проводили в атмосфере гелия на термовесах NETZSCH TG 209 F1 Iris (Erich NETZSCH GmbH & Co. Holding KG, Selb, Germany) в открытых тиглях Al $_2$ O $_3$ (загрузки 5–10 мг, нагрев со скоростью 10 К/мин). ИК-спектры снимали на Фурье спектрометрах Scimitar FTS 2000 и VERTEX-80 в области 4000–400 см $^{-1}$. Образцы готовили в виде суспензий в вазелиновом и фторированном масле или запрессовывали в таблетки KBr.

Молекулярные и кристаллические структуры комплексов **1a**, **2**, **3a**, **7a**, **9**, **8·2,5H $_2$ O**, **8a**, **9**, **9a**, **9b**, **10**, **10a**, **11a**, **14**, **16-25**, **26a**, **26b**, **26в**, **27a**, **28**, **29a**, **30**, **31** установлены с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА). Рентгеноструктурный анализ выполняли по стандартной методике на дифрактометре Bruker D8 Venture, оснащенном детектором CMOS PHOTON III и источником I μ S 3,0 с использованием излучения молибденового анода ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) при температуре 150 К. Кристаллографические параметры монокристаллов приведены в приложении (Табл. П1). Поправки на поглощение были выполнены с использованием программы SADABS [149]. Кристаллические структуры комплексов цинка(II) были решены и уточнены с помощью программ SHELXT [150] и SHELXL [151] с использованием OLEX2 GUI [152]. Параметры атомного теплового смещения для неводородных атомов были уточнены анизотропно. Рентгеноструктурные данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных. С помощью программы SHAPE 2.1 были определены типы координационного полиэдра. Данная программа вычисляет непрерывные меры формы набора точек (например, атомных позиций) относительно вершин идеальных полиэдров или многогранников, как централизованных, так и нецентрализованных [153].

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) записаны на спектрометре Varian E-109 в X-диапазоне для поликристаллических образцов **5-10** при 77, 300 К и для замороженных этанольных растворов **7-8** при 77 К. Для калибровки магнитного поля спектрометра использовали стандартный образец 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила. Спектры моделировались в MATLAB с использованием пакета программ EasySpin для ЭПР [154].

Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) получены на спектрометре Bruker Avance III 500 FT с рабочими частотами 499,93; 125,71 МГц для ядер ^1H и ^{13}C соответственно. Насыщенные растворы комплексов **13, 14, 26-31** (5 мМ) в d_6 -DMSO исследовали при 300, 343 и 373 К. Также были получены спектры ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР смеси лигандов (5 мМ соответствующего производного 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина и 5 мМ $\text{H}_2\text{L}^1/\text{HL}^2$) в DMSO при 300 К. Химические сдвиги ^1H и ^{13}C ЯМР приведены в м.д. по шкале δ и отнесены к сигналам растворителей (2.50 м.д. для остаточных протонов для спектров ^1H ЯМР и 39.5 м.д. для спектров ^{13}C ЯМР).

Спектры поглощения комплексов в водном растворе и в фосфатно-солевом буфере (0,01 М фосфатный буфер с pH 7,3-7,5, 0,137 М NaCl, 0,0027 М KCl) записывали на спектрофотометре СФ-102 при комнатной температуре с использованием кювет с длиной пути 1 см сразу после приготовления растворов ($t = 0$ ч.) и через $t = 24, 48$ часов. Исходные растворы готовили путем растворения комплексов в этаноле/DMSO ($C = 1$ мМ для комплексов **1-4, 7, 8, 16, 17, 19, 21, 24, 25** в этаноле; $C = 1$ мМ для комплексов **5, 6, 9-15** в DMSO; $C = 3$ мМ для комплексов **26-29** и 5 мМ для комплексов **30-31** в этаноле), затем полученные растворы разбавляли водой или буферным раствором до необходимых концентраций.

Спектры диффузного отражения (СДО) регистрировали на сканирующем спектрофотометре UV-3101 PC при комнатной температуре в области 300-1000 нм.

Электропроводность растворов комплексов измеряли с помощью кондуктометра Анион 4155 при $T=23^\circ\text{C}$.

Масс-спектрометрические данные получали на жидкостном хроматографе-масс-спектрометре Agilent 6130 Quadrupole MS, 1260 infinity LC. Анализы проводились в диапазоне m/z от 400 до 1500 а.е.м., в режиме SCAN на положительные ионы. В качестве источника ионов использовалась ионизация электрораспылением (ESI). Использовались следующие параметры: азот в качестве осушающего газа, температура 150°C , расход

7 л/мин, давление распыляющего газа (азота) 60 фунтов на квадратный дюйм, напряжение на капилляре 4000 В. Во всех экспериментах напряжение на фрагментаторе было установлено равным 100 В. 5 мкл этанольного (ВЭЖХ) раствора исследуемых соединений с концентрацией 5 мМ вводили в подвижную фазу, состоящую из этанола (ос.ч.), со скоростью 0,4 мл/мин, распыляли и ионизовали. Масс-спектры (ESI-MS) интерпретировались путем сопоставления сигналов с предполагаемыми ионами (включая сравнение расчетных и экспериментальных распределений изотопных пиков).

2.4. Изучение цитотоксической и цитостатической активности

Цитотоксическую активность изучали на клеточных линиях человека Hep2 (клетки карциномы гортани), HepG2 (клетки гепатоцеллюлярной карциномы), MCF-7 (клетки аденокарциномы молочной железы) и MRC-5 (неопухолевые клетки фибробластов легких). Для проведения исследования комплексы растворяли в этаноле или DMSO, а затем разбавляли культуральной средой IMDM/DMEM. После 24 часов предварительной инкубации клеток в 96-луночных планшетах добавляли растворы тестируемых соединений в диапазоне концентраций 0,02-100 мкМ и инкубировали в течение 48 часов. Конечная доля растворителя составляла не более 1 %. После инкубирования в каждую лунку на 30 минут добавляли флуоресцентные красители Hoechst 33342 (Sigma-Aldrich) и пропидий йодид (PI, Invitrogen). Визуализацию проводили на приборе IN Cell Analyser 2200 (GE Healthcare, Великобритания) в автоматическом режиме (4 поля на лунку). Полученные изображения анализировали с помощью программы «In Cell Investigator». Результаты представлены как среднее процентное соотношение живых и мертвых клеток, а также клеток на стадии апоптоза, $\pm$ стандартное отклонение.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

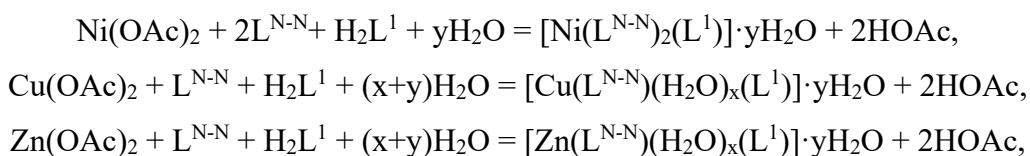
3.1. Синтез и характеристика полученных соединений

К началу работы по получению комплексов 3d-металлов с 1*H*-тетразол-5-илуксусной кислотой (H_2L^1) и 5-(4-хлорфенил)-1*H*-тетразолом (HL^2) в литературе были описаны тринадцать комплексных соединений марганца(II) [155,156], меди(II) [106,107] и цинка(II) [108,111,157,158] с 1*H*-тетразол-5-илуксусной кислотой и восемь комплексов меди(II) [37] с 5-(4-хлорфенил)-1*H*-тетразолом, которые подробно рассмотрены в литературном обзоре. Указанные соединения охарактеризованы физико-химическими методами, а для комплексов меди(II) на основе HL^2 и производных 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина изучены цитотоксические свойства на опухолевых (Hep2, HepG2) и неопухолевой (MRC5) клеточных линиях человека.

В данной работе описан синтез, характеристика и исследование цитотоксических и цитостатических свойств 31 нового координационного соединения марганца(II), никеля(II), меди(II) и цинка(II) с 1*H*-тетразол-5-илуксусной кислотой, 5-(4-хлорфенил)-1*H*-тетразолом и производными 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина, установлена 31 кристаллическая структура и изучены цитотоксические и цитостатические свойства на опухолевых (Hep2, HepG2, MCF7) и неопухолевой (MRC5) клеточных линиях человека.

3.1.1. Комплексы на основе 1*H*-тетразол-5-илуксусной кислоты и производных 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина

Комплексы меди(II) и цинка(II) получены путем поэтапного добавления к водному раствору ацетата металла(II) этанольных растворов соответствующего производного 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина (L^{N-N}) и 1*H*-тетразол-5-илуксусной кислоты (H_2L^1). Для синтеза комплексов использовали мольное соотношение $M^{2+} : L^{N-N} : H_2L^1 = 1 : 1 : 1$. В случае ацетата никеля(II) применение аналогичной методики не привело к получению комплексов. Добавление твердой соли ацетата никеля(II) к раствору L^{N-N} в этаноле обеспечило получение координационных соединений, а изменение мольного соотношения на $Ni^{2+} : L^{N-N} : H_2L^1 = 1 : 2 : 1$ позволило повысить выход соединений. Уравнения реакций приведены ниже:



где $x = 0, 1$; $y = 0-3$ – переменные количества воды.

Состав и координационные формулы всех полученных комплексных соединений приведены в Табл. 1. Вещества получены с достаточно высокими выходами, за исключением соединений **2** и **7**, низкий выход которых связан, по всей видимости, с их высокой растворимостью в этаноле. Следует отметить, что 1*H*-тетразол-5-илуксусная кислота в ходе синтеза дважды депротонируется, поэтому ацетат-ионы не входят в состав полученных соединений. Комплексы растворимы в DMSO (**1-15**), этаноле (**1-4**, **7**, **8**), малорастворимы в этаноле (**11-15**), нерастворимы в ацетонитриле, дихлорметане, воде и фосфатно-солевом буфере.

Таблица 1. Комплексы никеля(II), меди(II) и цинка(II) основе 1*H*-тетразол-5-илуксусной кислоты и производных 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина и способы их характеристики

Соединение, брутто-формула	М, г/моль	Выход, %	Методы характеристики
[Ni(dmphen) ₂ (L ¹)]·2EtOH·2H ₂ O (1) C ₃₅ H ₄₂ N ₈ NiO ₆	729,5	60	CHN, РФА, ИК, ТГА, СДО, РСА
[Ni(phen) ₂ (L ¹)]·0,5H ₂ O (2) C ₂₇ H ₁₉ N ₈ NiO _{2,5}	554,2	39	CHN, РФА, ИК, СДО, РСА
[Ni(dmbipy) ₂ (L ¹)]·2H ₂ O (3) C ₂₇ H ₃₀ N ₈ NiO ₄	589,3	77	CHN, РФА, ИК, ТГА, СДО, РСА
[Ni(bipy) ₂ (L ¹)]·3H ₂ O (4) C ₂₃ H ₂₄ N ₈ NiO ₅	551,2	64	CHN, РФА, ИК, ТГА, СДО
[Cu(dmphen)(L ¹)]·0,5H ₂ O (5) C ₁₇ H ₁₅ CuN ₆ O _{2,5}	406,9	87	CHN, РФА, ИК, ЭПР, ТГА, СДО
[Cu(phendione)(H ₂ O)(L ¹)]·0,8H ₂ O (6) C ₁₅ H _{11,6} CuN ₆ O _{5,8}	432,2	80	CHN, РФА, ИК, ЭПР, СДО, ТГА
[Cu(Cl-phen)(L ¹)]·0,5H ₂ O (7) C ₁₅ H ₁₀ CuN ₆ ClO _{2,5}	381,4	30	CHN, РФА, ИК, ЭПР, СДО, ТГА
[Cu(phen)(L ¹)] _n (8) C ₁₅ H ₁₀ CuN ₆ O ₂	369,8	65	CHN, РФА, ИК, ЭПР, СДО, РСА
[Cu(dmbipy)(L ¹)] _n (9) C ₁₅ H ₁₄ CuN ₆ O ₂	373,9	87	CHN, РФА, ИК, ЭПР, СДО, РСА
[Cu(bipy)(L ¹)] _n (10) C ₁₃ H ₁₀ CuN ₆ O ₂	345,8	63	CHN, РФА, ИК, ЭПР, СДО, РСА
[Zn(dmphen)(L ¹)]·H ₂ O (11) C ₁₇ H ₁₆ N ₆ O ₃ Zn	417,7	82	CHN, РФА, ИК, ТГА, РСА
[Zn(phendione)(H ₂ O)(L ¹)]·2H ₂ O (12) C ₁₅ H ₁₄ N ₆ O ₇ Zn	455,7	60	CHN, РФА, ИК, ТГА
[Zn(phen)(L ¹)]·0,5H ₂ O (13) C ₁₅ H ₁₁ N ₆ O _{2,5} Zn	380,7	75	CHN, РФА, ИК, ТГА, ЯМР
{[Zn(dmbipy)(L ¹)]·H ₂ O} _n (14) C ₁₅ H ₁₆ N ₆ O ₃ Zn	393,7	74	CHN, РФА, ИК, ТГА, РСА, ЯМР
[Zn(bipy)(L ¹)]·H ₂ O (15) C ₁₃ H ₁₂ N ₆ O ₃ Zn	365,7	64	CHN, РФА, ИК, ТГА

Монокристаллы комплексов $[\text{Ni}(\text{dmphen})_2(\text{L}^1)] \cdot 2\text{EtOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Ni}(\text{phen})_2(\text{L}^1)] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $[\text{Ni}(\text{dmbipy})_2(\text{L}^1)] \cdot 2\text{EtOH}$ (**3a**), $\{[\text{Zn}(\text{dmphen})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}^1)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**11a**) и $\{[\text{Zn}(\text{dmbipy})(\text{L}^1)] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**14**) получены из маточных растворов при медленной кристаллизации на воздухе в течение длительного времени (от недели до месяца). Монокристаллы $\{[\text{Cu}(\text{Cl-phen})(\text{L}^1)] \cdot 0,5\text{DMSO} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**7a**) получены при добавлении 1,0 мл DMSO к маточному раствору после отделения поликристаллического осадка комплекса **7**. Монокристаллы комплексов $\{[\text{Cu}(\text{phen})(\text{L}^1)] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**8**·2,5H₂O), $\{[\text{Cu}_3(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{HL}^1)_2(\text{L}^1)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**8a**), $[\text{Cu}(\text{dmbipy})(\text{L}^1)]_n$ (**9**), $[\text{Cu}(\text{dmbipy})(\text{HL}^1)_2]$ (**9a**), $\{[\text{Cu}_3(\text{dmpiby})_2(\text{HL}^1)_2(\text{L}^1)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{EtOH}\}_n$ (**9b**), $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{L}^1)]_n$ (**10**) и $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})(\text{L}^1)]$ (**10a**) получили из маточных растворов при соотношении $\text{Cu}^{2+} : \text{L}^{\text{N-N}} : \text{H}_2\text{L}^1 = 1 : 1 : 2$, при этом молекулы H_2L^1 вошли в состав комплексов в виде ионов $(\text{HL}^1)^-$ и $(\text{L}^1)^{2-}$.

3.1.1.1. Комплексы никеля(II) на основе 1*H*-тетразол-5-илуксусной кислоты и производных 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина

Поликристаллические фазы комплексов **1-4** общего состава $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{N-N}})_2(\text{L}^1)]$ получены при взаимодействии реагентов согласно Схеме 1 [159].

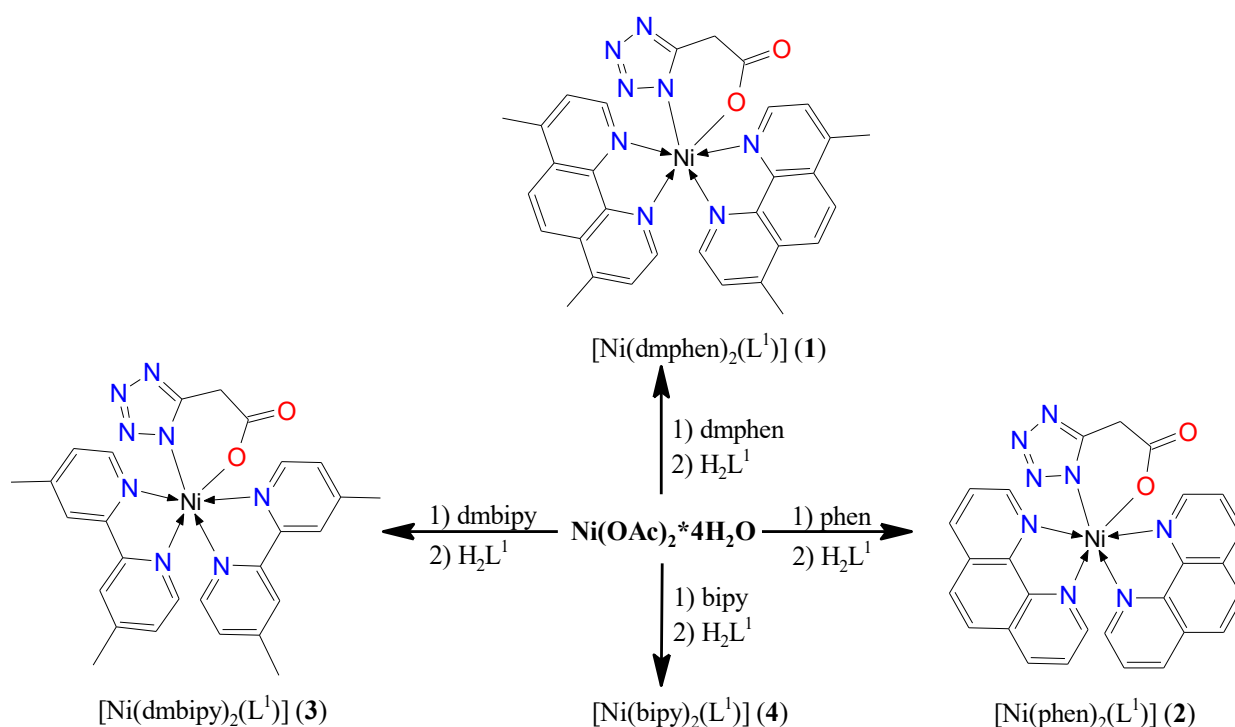


Схема 1. Синтез комплексов никеля(II) с 1*H*-тетразол-5-илуксусной кислотой и производными 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина.

Результаты элементного анализа хорошо согласуются с расчетными значениями, подтверждая предполагаемый состав комплексов. По данным рентгенофазового анализа все соединения являются кристаллическими (Рис. П1).

Для точного определения количества внешнесферных молекул растворителей в составе комплексов **1**, **3** и **4** был проведен термогравиметрический анализ в интервале температур 20 – 300°C (Рис. П2). На кривых ТГА для данных комплексов присутствует по одной ступени потери массы в диапазоне температур 20 – 100°C, соответствующую потере кристаллизационной молекулы воды и этанола в случае комплекса **1**. Рассчитанная потеря массы составляет 12,4; 5,4 и 8,5 % для комплексов **1**, **3** и **4** соответственно и хорошо согласуется с экспериментальными значениями. При дальнейшем нагревании до более высоких температур начинается процесс разложения комплексов. Итоговый вывод о количестве молекул растворителей в комплексах сделан на основе совокупности данных элементного и термогравиметрического анализа.

В ИК-спектрах всех комплексов наблюдаются характерные широкие полосы валентных колебаний ОН-групп в диапазоне 3285-3482 см⁻¹, что свидетельствует о наличии кристаллизационных молекул воды. Малоинтенсивные полосы в диапазоне 3100-3000 см⁻¹ и 2900-2850 см⁻¹ соответствуют валентным колебаниям ароматических или алифатических связей С–Н. Характерные полосы валентных колебаний карбоксильных групп присутствуют при 1630-1620 см⁻¹ для асимметричных ($\nu_{as}(\text{COO}^-)$) и при 1416 см⁻¹ для симметричных ($\nu_{sym}(\text{COO}^-)$) колебаний, что свидетельствует о координации карбоксильных групп к ионам никеля.

Методом PCA показано, что комплекс **1** кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/n$, а комплексы **2** и **3a** – в $P-1$ (Табл. П1). Координационные соединения никеля(II) являются моноядерными. По данным анализа SHAPE, координационный полиэдр близок к октаэдру с параметром S(Oh) равным 0,68 для соединения **1**; 0,58 – для **2** и 0,80 – для **3a**. Во всех случаях ионы никеля(II) окружены четырьмя атомами азота двух молекул 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина, координированных бидентатно-циклически, атомом азота N1 тетразолат-иона, а также атомом кислорода карбоксильной группы (L^1)²⁻ (Рис. 53). Хелатная координация наблюдается для производных 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина во всех представленных в данной работе координационных соединениях. 1*H*-тетразол-5-илуксусная кислота дважды депротонируется и проявляет хелатный способ координации. Кроме того, в структуре соединений присутствуют внешнесферные молекулы воды или этанола. В случае комплексов **1** и **3a** на основе dmphen и dmbipy π -стэкинг наблюдается

между соседними dmphen и dmbipy с расстояниями, равными 3,79 и 3,73 Å соответственно (Рис. ПЗ).

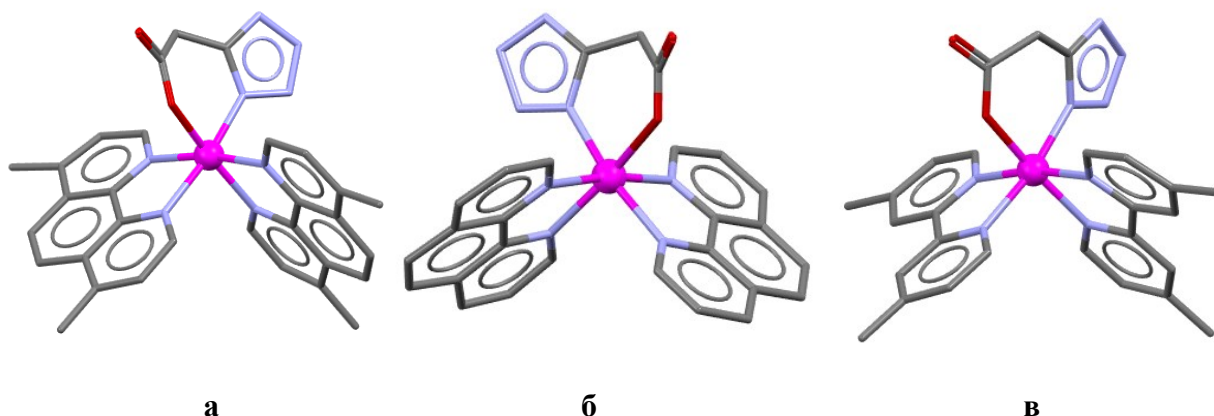


Рис. 53. Структуры комплексов $[\text{Ni}(\text{dmphen})_2(\text{L}^1)] \cdot 2\text{EtOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (а), $[\text{Ni}(\text{phen})_2(\text{L}^1)] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (б) и $[\text{Ni}(\text{dmbipy})_2(\text{L}^1)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (в). Атомы водорода и молекулы растворителей не показаны.

3.1.1.2. Комплексы меди(II) на основе 1*H*-тетразол-5-илуксусной кислоты и производных 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина

Комплексы **5-10** были получены в виде поликристаллических фаз из реакционных смесей, представленных на Схеме 2 [160].

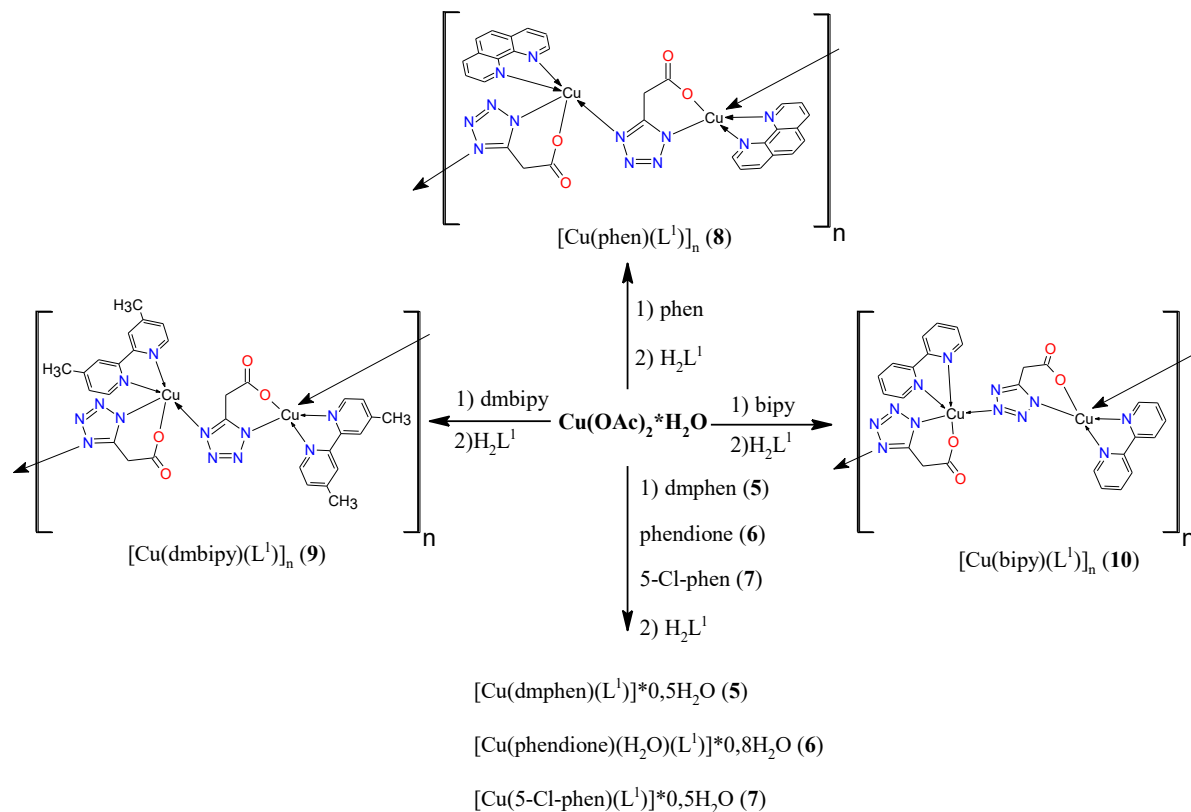


Схема 2. Синтез комплексов меди(II) с 1*H*-тетразол-5-илуксусной кислотой и производными 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина.

Результаты элементного анализа хорошо согласуются с рассчитанными значениями и подтверждают предположение о составе и формуле соединений. По данным РФА все комплексные соединения являются кристаллическими. Полученные экспериментально дифрактограммы комплексов **8-10** совпадают с теоретически рассчитанными на основе данных рентгеноструктурного анализа монокристаллов (Рис. П4).

Присутствие в ИК спектре соединения **6** полос, характерных для валентных колебаний ОН-групп в диапазоне 3200-3290 см^{-1} , свидетельствует о наличии координированных молекул воды, что также подтверждено методом ТГА (Рис. П5). На кривой ТГА имеется три стадии потери массы: первая стадия в диапазоне температур 50-70°C соответствует потере внешнесферных молекул воды; вторая стадия в диапазоне 120-140°C – соответствует потере одной координированной молекулы воды; третья ступень при ~220°C – соответствует началу процесса разложения комплекса.

В ИК-спектрах комплексов **5** и **7** наблюдаются широкие полосы валентных колебаний ОН-групп кристаллизационных молекул воды (3420-3452 см^{-1}), количество которых уточнено с помощью ТГА (Рис. П5). На кривых термогравиметрического анализа присутствует одна стадия потери массы при 60-80°C, которая соответствует потере кристаллизационных молекул воды. Потеря массы составляет 2 % для комплекса **5** и 2,2 % для комплекса **7**. При температуре выше 240°C начинается процесс разложения комплексов. В ИК-спектрах всех комплексов присутствуют полосы, характерные для валентных колебаний СН-групп в области 3111-2919 см^{-1} , а также полосы в области 1625-1421 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям ароматических колец. Как и в случае комплексов никеля(II) во всех ИК-спектрах комплексов меди(II) имеются полосы асимметричных валентных колебаний карбоксильных групп в диапазоне 1662-1616 см^{-1} .

Комплексы **5-10** охарактеризованы методом ЭПР-спектроскопии. Спектры поликристаллических комплексов в X-диапазоне были записаны при 77 К и 300 К в условиях ненасыщения (Рис. 54 и Рис. П6). Спектры ЭПР описываются спин-гамильтонианом:

$$\hat{H} = \beta * \mathbf{B} * \mathbf{g} * \hat{S}$$

с $S = \frac{1}{2}$ и параметрами, представленными в Таблице 2. Спектры ЭПР без расщепления в нулевом поле и с разрешенными g -тензорами типичны для комплексов с невзаимодействующими между собой ионами меди(II). Уширение линий ЭПР может быть связано с неразрешенным сверхтонким взаимодействием или расщеплением в нулевом поле.

Таблица 2. Значения g-тензоров для комплексов меди(II) при различных температурах

	300 К					
	5	6	7	8	9	10
g_x	2,164	2,032	2,158	2,163	2,077	2,063
g_y	2,164	2,072	2,158	2,163	2,077	2,063
g_z	2,068	2,253	2,093	2,070	2,220	2,253
	77 К					
g_x	2,165	—	2,156	2,163	2,071	2,062
g_y	2,165	—	2,156	2,163	2,076	2,062
g_z	2,067	—	2,077	2,068	2,218	2,253

Для **9** и **10** значения g-фактора ($g_x = g_y < g_z$) характерны для ионов меди(II), находящихся в октаэдрическом или тетраэдрическом окружении. Симметрия g-тензора аксиальная (параметр $R = \frac{g_y - g_x}{g_z - g_y} = 0$) для обоих соединений. Следовательно, основное состояние является орбитальным либо $d_{x^2-y^2}$, либо d_{z^2} , в зависимости от того, является ли искажение сжатием или удлинением.

Следует отметить, что дополнительная линия компоненты g_z появляется для **10** при повышении температуры от 77 К до 300 К. Одной из причин можно считать эффект Яна-Теллера. Результаты можно интерпретировать в терминах двух конфигураций Яна-Теллера с разными энергиями, между которыми происходят переходы.

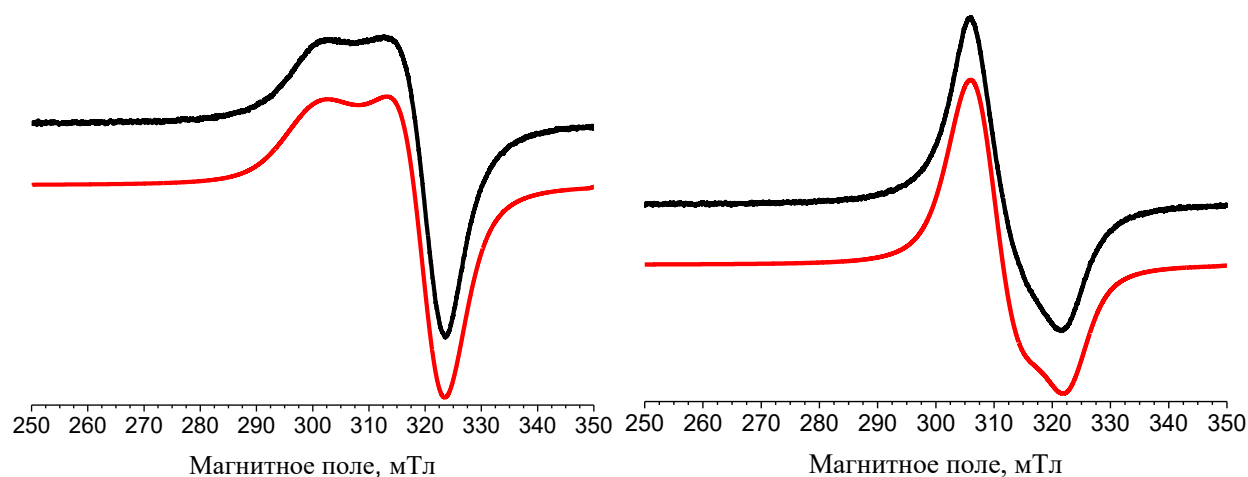


Рис. 54. Экспериментальный (черный) и рассчитанный (красный) спектры ЭПР в X-диапазоне комплексов **5** (слева) и **9** (справа) при температуре 300 К.

При 77 К симметрия спектра ЭПР комплекса **9** снижается, значения g_x и g_y становятся неравными, ромбический параметр $R = 0,035$, всё это указывает на то что основное состояние представляет собой смешение орбиталей $d_{x^2-y^2}$ или d_{z^2} со значением $R < 1$. Построение волновой функции основного состояния по формуле $\psi \sim \alpha |x^2 - y^2\rangle + \beta |z^2\rangle$ (где α и β – коэффициенты смешивания орбиталей) [161] дает значения $\alpha \approx 1$ и $\beta = 0,01$. Следовательно, основным состоянием ионов меди(II) является орбиталь $d_{x^2-y^2}$, с небольшой примесью орбитали d_{z^2} .

Значения g -факторов для **5**, **7** и **8** типичны для ионов меди(II), находящихся в квадратно-пирамидальном или тригонально-бипирамидальном окружении ($g_x = g_y > g_z$). Значения g -факторов для комплекса **6** типичны для искаженно-октаэдрического или искаженно-тетраэдрического окружения меди(II) ($g_x < g_y < g_z$). Построение волновой функции основного состояния по формуле $\psi \sim \alpha |x^2 - y^2\rangle + \beta |z^2\rangle$ дает значения $\alpha \approx 0,99$ и $\beta = 0,12$ или $\alpha \approx 0,34$ и $\beta = 0,94$. Следовательно, смешивание орбиталей $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} , выше, чем в случае комплекса **9**.

Структура комплекса $\{[\text{Cu}(\text{Cl-phen})(\text{L}^1)] \cdot 0,5\text{DMSO} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (7a**).** При медленной кристаллизации из маточного раствора комплекса **7** с добавлением DMSO удалось получить монокристаллы, пригодные для РСА. Координационное окружение ионов меди(II) состоит двух атомов азота молекулы Cl-phen, демонстрирующей бидентатно-циклический способ координации двух атомов азота и одного атома кислорода двух анионов $(\text{L}^1)^{2-}$ (Рис. 55а). Дважды депротонированная молекула 1*H*-тетразол-5-илуксусной кислоты выполняет как мостиковую функцию атомами азота N1 и N4 тетразолатного цикла, соединяя два иона меди в полимерную зигзагообразную цепочку (Рис. 55б), так и хелатную, координируясь атомом азота N1 и атомом кислорода карбоксильной группы. Соединение **7a** содержит два кристаллографически неэквивалентных иона меди(II): Cu1 и Cu2, поскольку наблюдаются отличия в длинах связи в координационном узле Cu-N и Cu-O. Координационный полиэдр атомов меди можно описать как квадратную пирамиду: $S(C4v)$ и параметр τ_5 равны соответственно 0,56 и 0,12 для Cu1, а также 0,80 и 0,13 для Cu2. Следует отметить, что между соседними молекулами Cl-phen существует π -стэкинг (3,804 Å), который приводит к образованию слоистой структуры, расположенной параллельно кристаллографической плоскости *ab* (Рис. П7).

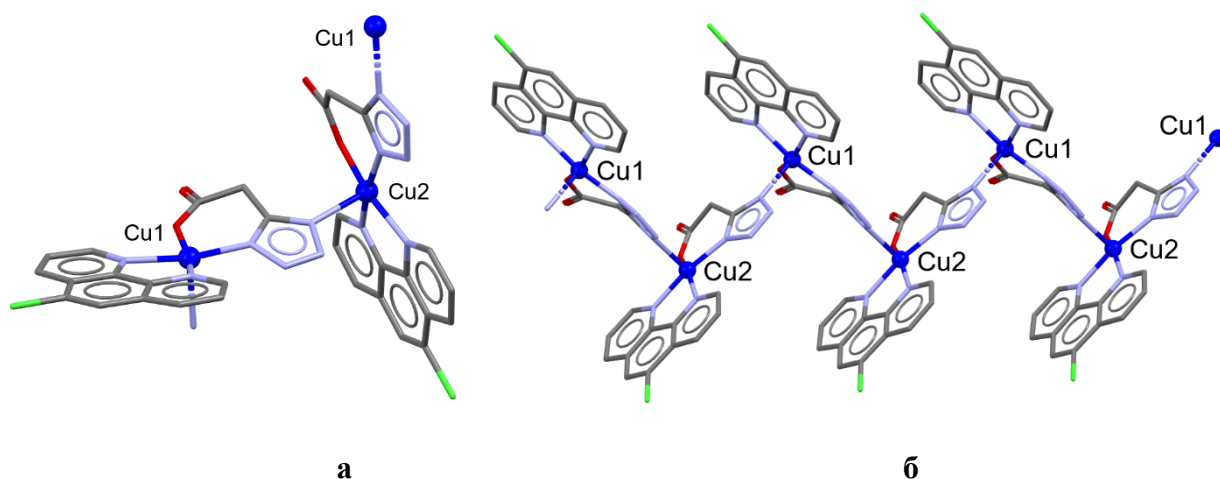


Рис. 55. Координационное окружение ионов меди(II) в $\{[\text{Cu}(\text{Cl-phen})(\text{L}^1)] \cdot 0,5\text{DMSO} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**7a**) (а) и зигзагообразная полимерная цепь (б). Атомы водорода и молекулы растворителей не показаны.

Структура комплексов $\{[\text{Cu}(\text{phen})(\text{L}^1)] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (8·2,5H₂O**) и $\{[\text{Cu}_3(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{HL}^1)_2(\text{L}^1)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**8a**).**

В соединении $\{[\text{Cu}_3(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{HL}^1)_2(\text{L}^1)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**8a**) присутствуют два кристаллографически неэквивалентных иона меди(II) в искаженном квадратно-пирамидальном окружении (Рис. 56а), что подтверждено параметром τ_5 и $S(C4v)$. Для иона Cu1 параметр τ_5 и $S(C4v)$ равны 0,10 и 0,62 соответственно, для Cu2 – 0,41 и 1,06. Ион Cu1 окружен двумя атомами азота phen, атомами азота и кислорода $(\text{L}^1)^{2-}$, а также атомом азота другого $(\text{HL}^1)^-$ (Рис. 56а). Ион Cu2 содержит в координационной сфере два атома азота $(\text{L}^1)^{2-}$, два атома азота $(\text{HL}^1)^-$ и атом кислорода молекулы воды. Как видно на Рис. 56а, единица $[\text{Cu}_3(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HL}^1)_2(\text{L}^1)_2]$ содержит как дважды депротонированную молекулу 1*H*-тетразол-5-илуксусной кислоты $(\text{L}^1)^{2-}$, так и $(\text{HL}^1)^-$ с недепротонированной карбоксильной группой. В результате тетразолатный лиганд демонстрирует различные способы координации: $(\text{HL}^1)^-$ демонстрирует бидентатно-мостиковый способ координации атомами N1 и N4 тетразолатного кольца; $(\text{L}^1)^{2-}$ проявляет хелатную координацию к иону Cu1 атомом N1 тетразолатного цикла и атомом O карбооксильной группы, а также атомом N4 координируется к иону Cu2, вследствие чего служит мостиком между двумя соседними ионами меди(II). Мостиковая координация приводит к образованию полимерной цепи, располагающейся вдоль оси *c* элементарной ячейки (Рис. 56б). Эти полимерные цепи упаковываются в слоистую структуру за счет π -стэкинга между соседними молекулами phen (3,580 Å). Двумерная структура расположена параллельно кристаллографической плоскости *ac* (Рис. П8).

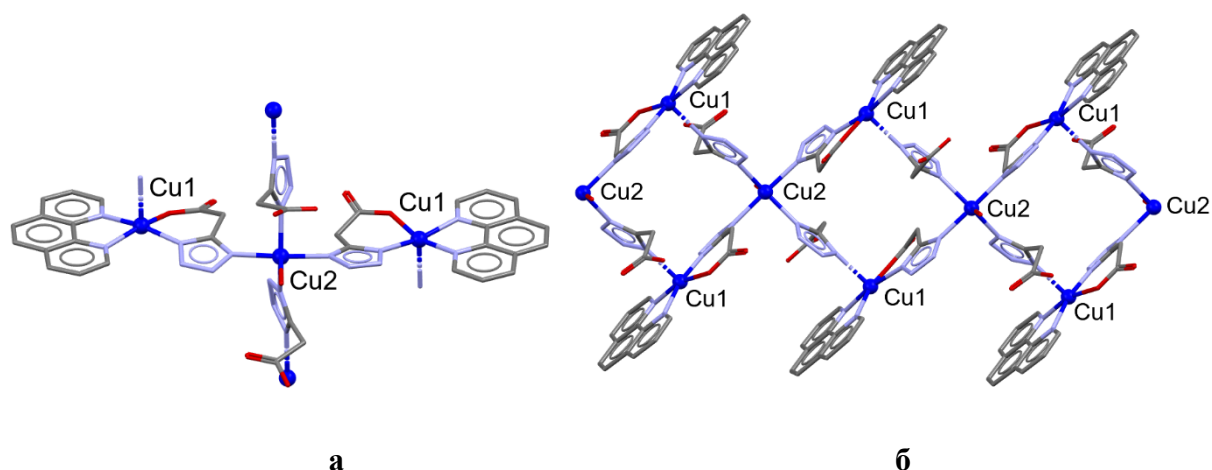


Рис. 56. Координационное окружение ионов меди(II) в $\{[\text{Cu}_3(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{HL}^1)_2(\text{L}^1)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**8a**) (a) и полимерная цепь (б). Атомы водорода и молекулы растворителей не показаны.

Комплекс $\{[\text{Cu}(\text{phen})(\text{L}^1)] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**8·2,5H₂O**) содержит только дважды депротонированные молекулы $(\text{L}^1)^{2-}$ (Рис. 57a), а полимерная цепь представляет собой зигзагообразную цепочку, располагаясь вдоль оси *a* элементарной ячейки (Рис. 57б). Аналогично соединениям **7a** и **8a** в структуре присутствуют два неэквивалентных атома меди(II) Cu1 и Cu2. $(\text{L}^1)^{2-}$ проявляет как бидентатно-циклический, так и мостиковый способы координации, молекула phen координируется хелатно. Полиэдр иона меди(II) можно описать как квадратную пирамиду. Параметры $S(C_{4v})$ и τ_5 равны соответственно 0,91 и 0,015 для Cu1, и 0,82 и 0,038 для Cu2. Между соседними молекулами phen наблюдается π -стэкинг (3,796 Å), что приводит к формированию слоистой структуры, расположенной параллельно кристаллографической плоскости *ab* (Рис. П9).

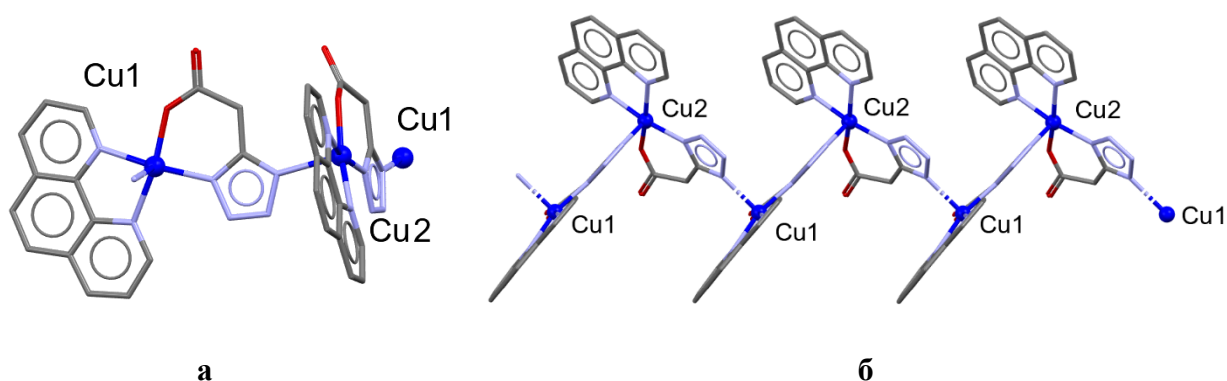


Рис. 57. Координационное окружение ионов меди(II) в $\{[\text{Cu}(\text{phen})(\text{L}^1)] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**8·2,5H₂O**) (a) и зигзагообразная полимерная цепь (б). Атомы водорода и молекулы растворителей не показаны.

Структуры комплексов $[\text{Cu}(\text{dmbipy})(\text{L}^1)]_n$ (9), $[\text{Cu}(\text{dmbipy})(\text{HL}^1)_2]$ (9a) и $\{[\text{Cu}_3(\text{dmpiby})_2(\text{HL}^1)_2(\text{L}^1)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{EtOH}\}_n$ (96).

Центральный атом меди(II) в комплексе $[\text{Cu}(\text{dmbipy})(\text{L}^1)]_n$ (9) окружен двумя атомами азота хелатного dmbipy, атомом азота и кислородом аниона $(\text{L}^1)^{2-}$, а также атомом азота другого аниона $(\text{L}^1)^{2-}$ (Рис. 58a). Координационный полиэдр можно описать как квадратную пирамиду ($S(C4v) = 1,12$, $\tau_5 = 0,074$). Как и в вышеописанных структурах, лиганд $(\text{L}^1)^{2-}$ координируется по бидентатно-мостиковому типу, в результате чего образуется зигзагообразная полимерная цепь, расположенная вдоль оси с элементарной ячейки (Рис. 58б). За счет π -стэкинга между молекулами dmbipy ($3,904 \text{ \AA}$) цепи $[\text{Cu}(\text{dmbipy})(\text{L}^1)]_n$ упаковываются в слоистую структуру, параллельную кристаллографической плоскости *bc* (Рис. П10).

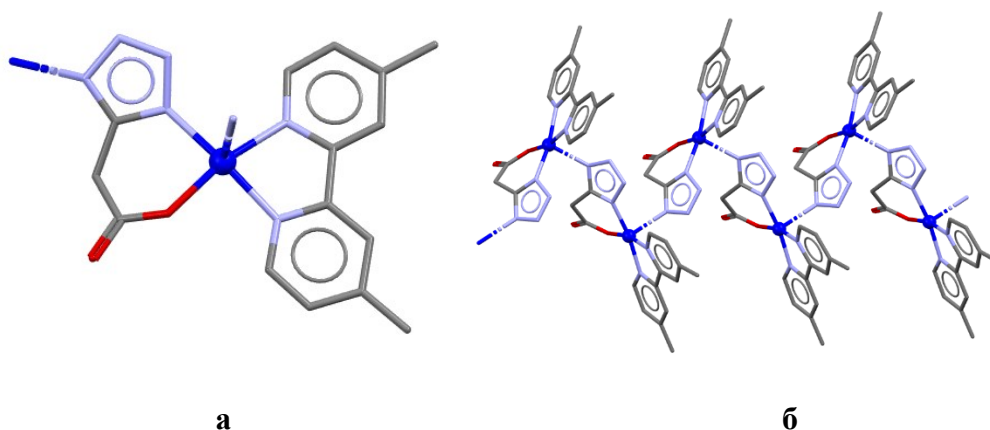


Рис. 58. Координационное окружение ионов меди(II) в $[\text{Cu}(\text{dmbipy})(\text{L}^1)]_n$ (9) (а) и зигзагообразная полимерная цепь (б). Атомы водорода и молекулы растворителей не показаны.

По данным рентгеноструктурного анализа координационное соединение **9a** представляет собой мооядерное соединение состава $[\text{Cu}(\text{dmbipy})(\text{HL}^1)_2]$ (Рис. 7). По данным SHAPE-анализа, координационный полиэдр близок к квадратно-пирамидальному ($S(C4v) = 0,76$; $\tau_5 = 0,18$). Координационная сфера иона меди(II) состоит из двух атомов азота хелатно-координированной молекулы dmbipy, атомов азота и кислорода одного депротонированного $(\text{HL}^1)^-$ аниона (хелатная координация) и атома азота другого аниона $(\text{HL}^1)^-$ (монодентатная координация) (Рис. 59). Соседние мооядерные молекулы упакованы в цепочки за счет π -стэкинга между тетразолатными и пиридиновыми циклами ($3,569 \text{ \AA}$), а также за счет контактов $\text{CH} \cdots \text{N}$ с расстояниями между атомами углерода и азота $3,527 \text{ \AA}$ и $3,586 \text{ \AA}$ (Рис. П11).

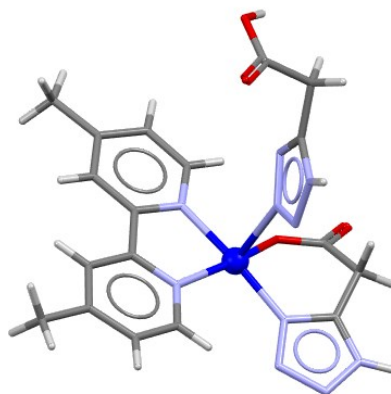


Рис. 59. Структура моноядерного комплекса $[\text{Cu}(\text{dmbipy})(\text{HL}^1)_2]$ (**9a**).

$\{[\text{Cu}_3(\text{dmpiby})_2(\text{HL}^1)_2(\text{L}^1)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{EtOH}\}_n$ (**96**) представляет собой полимерную цепь, аналогичную ранее описанной $\{[\text{Cu}_3(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{HL}^1)_2(\text{L}^1)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**8a**). Мономерное звено $[\text{Cu}_3(\text{dmpiby})_2(\text{HL})_2(\text{L}^1)_2]$ содержит как полностью депротонированную молекулу $(\text{L}^1)^{2-}$, так и $(\text{HL}^1)^-$ с недепротонированной карбоксильной группой (Рис. 60а). В структуре присутствуют два кристаллографически неэквивалентных иона меди(II) с различным координационным окружением: октаэдрическое окружение наблюдается для Cu1 ($S(\text{Oh}) = 1,48$) и квадратно-пирамидальное – для Cu2 ($S(\text{C}4v) = 1,02$, $\tau_5 = 0,065$). Как и в комплексе **8a**, окружение Cu1 состоит из атомов азота и кислорода двух хелатных анионов $(\text{HL}^1)^-$, и атомов азота двух анионов $(\text{L}^1)^{2-}$. К каждому иону Cu2 координированы два атома азота молекулы dmbipy, атом азота и кислорода хелатного аниона $(\text{L}^1)^{2-}$, а также атом азота мостикового аниона $(\text{HL}^1)^-$ (Рис. 60а).

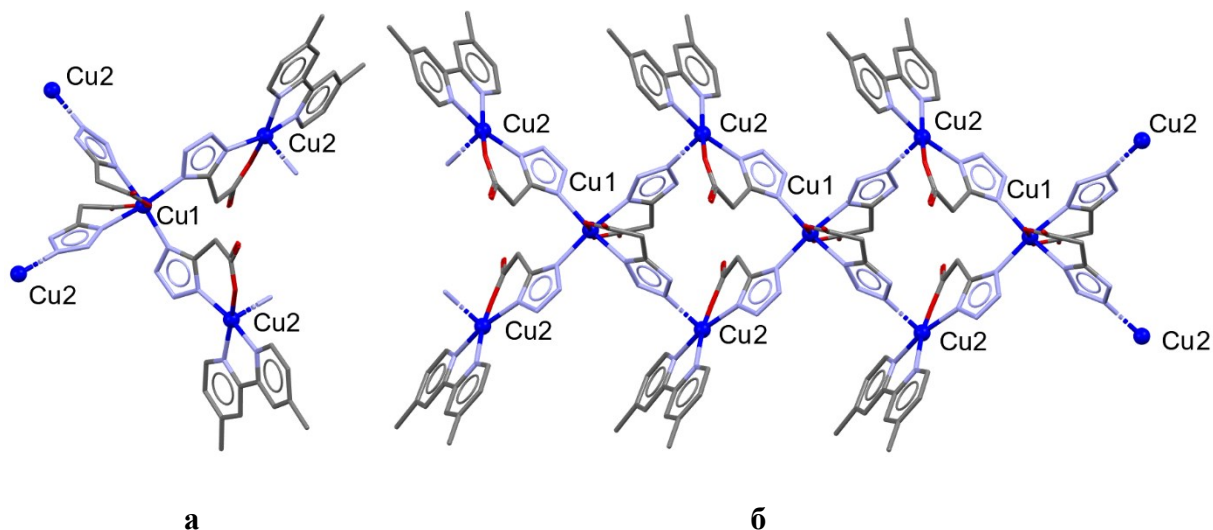


Рис. 60. Координационное окружение ионов меди(II) в комплексе $\{[\text{Cu}_3(\text{dmpiby})_2(\text{HL}^1)_2(\text{L}^1)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{EtOH}\}_n$ (**96**) (а) и полимерная цепь (б). Атомы водорода и молекулы растворителей не показаны.

Таким образом, оба аниона $(L^1)^{2-}$ и $(HL^1)^-$ демонстрируют бидентатно-мостиковую координацию, что приводит к образованию полимерной цепи, расположенной вдоль оси b элементарной ячейки (Рис. 60б). Между молекулами *dmbyru* наблюдается π -стэкинг (3,935 Å), приводящий к двумерной структуре, которая параллельна кристаллографической плоскости bc (Рис. П12).

Структуры комплексов $[Cu(bipy)(L^1)]_n$ (10) и $[Cu(bipy)(H_2O)(L^1)]$ (10а).

Комплекс $[Cu(bipy)(L^1)]_n$ (10), как и соединения $\{[Cu(phen)(L^1)] \cdot 2,5H_2O\}_n$ ($8 \cdot 2,5H_2O$) и $[Cu(dmbyru)(L^1)]_n$ (9), представляет собой зигзагообразную полимерную цепь, образующуюся за счет мостиковой координации $(L^1)^{2-}$ (Рис. 61). Основное различие между структурами $[Cu(bipy)(L^1)]_n$ и $[Cu(phen/dmbyru)(L^1)]_n$ заключается в типе координации тетразлатного цикла. В комплексе 10 в координации с ионами металлов принимают участие атомы азота N1 и N3 тетразлатного цикла, а в комплексах $8 \cdot 2,5H_2O$ и 9 координированы атомы азота N1 и N4 (Рис. 61а). Координационный полиэдр можно описать как квадратную пирамиду $S(C4v)$ и параметр τ_5 равны 0,90 и 0,008, соответственно.

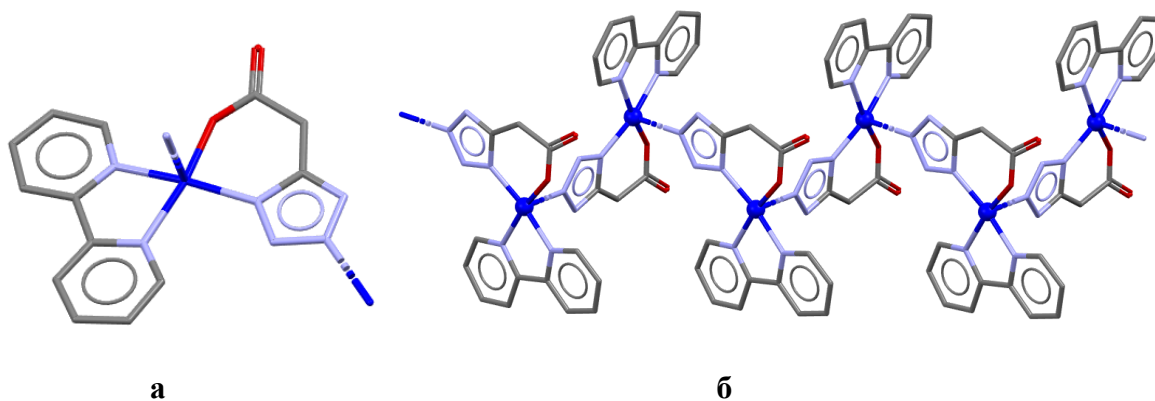


Рис. 61. Координационное окружение ионов меди(II) в $[Cu(bipy)(L^1)]_n$ (10) (а) и зигзагообразная полимерная цепь (б). Атомы водорода и молекулы растворителей не показаны.

Комплекс $[Cu(bipy)(H_2O)(L^1)]$ (10а) является мооядерным. Координационная сфера иона меди(II) состоит из двух атомов азота молекулы *bipy*, проявляющей хелатную координацию, атомов азота N1 и кислорода карбоксильной группы $(L^1)^{2-}$ и атома кислорода молекулы воды (Рис. 62). Координационный полиэдр можно описать как квадратную пирамиду ($S(C4v) = 1,02$; $\tau_5 = 0,16$).

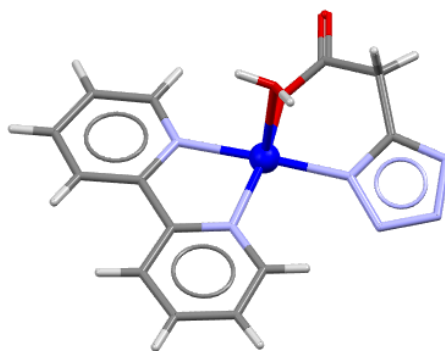


Рис. 62. Структура мооядерного комплекса $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})(\text{L}^1)]$ (**10a**).

3.1.1.3. Комплексы цинка(II) на основе 1*H*-тетразол-5-илуксусной кислоты и производных 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина

Комплексы **11-15** получены в виде поликристаллических фаз из реакционной смеси согласно Схеме 3 [162]. Полученная поликристаллическая фаза соединения **14** соответствует монокристаллам, что подтверждается данными рентгенофазового анализа (Рис. П13а).

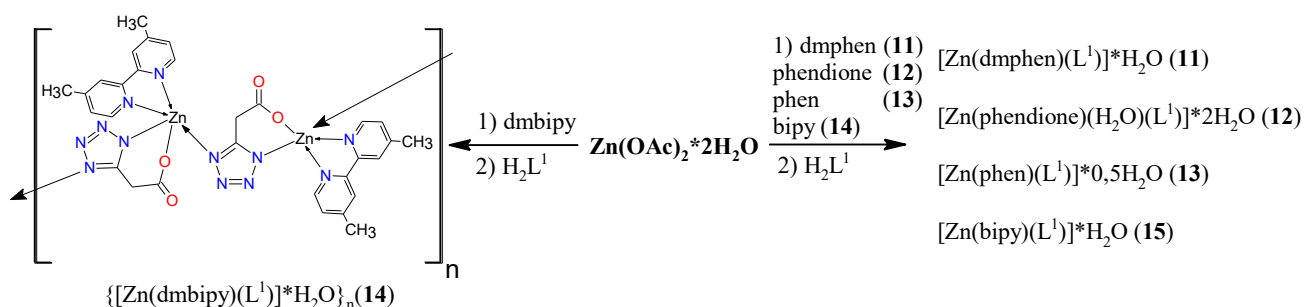


Схема 3. Синтез комплексов цинка(II) с 1*H*-тетразол-5-илуксусной кислотой и производными 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина.

Наличие координированной молекулы воды в соединении $[\text{Zn}(\text{phendione})(\text{H}_2\text{O})(\text{L}^1)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**12**) было доказано присутствием в ИК-спектре комплекса полос в области 3190 см^{-1} , что характерно для валентных колебаний ОН-групп координированных молекул воды, а также подтверждено соответствующей потерей массы на кривой термогравиметрического анализа (Рис. П14). На кривой ТГА комплекса **12** имеется три ступени потери массы: первая – в диапазоне $50\text{-}100^\circ\text{C}$ – соответствует потере двух кристаллизационных молекул воды; вторая – в диапазоне $100\text{-}140^\circ\text{C}$ – соответствует потере одной координированной молекуле воды; третья – при 230°C – соответствует началу процесса разложения. Кривые

ТГА для комплексов **11** и **13-15** имеют по две ступени потери массы: первые – в диапазоне до 100°C – соответствуют потере кристаллизационных молекул воды; вторые – в диапазоне 250-270°C – соответствуют началу процесса разложения веществ. Кроме того, в ИК-спектрах всех комплексов цинка(II) наблюдаются широкие полосы валентных колебаний кристаллизационных молекул воды в области 3400-3465 см⁻¹. Также в ИК-спектрах всех комплексов наблюдаются полосы, характерные для валентных колебаний карбоксильной группы в диапазоне 1564-1638 см⁻¹, что указывает на координацию данной функциональной группы к ионам цинка(II).

Структуры комплексов $\{[\text{Zn}(\text{dmphen})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}^1)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (11a) и $\{[\text{Zn}(\text{dmbipy})(\text{L}^1)] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (14).

По данным РСА комплексы цинка(II) **11a** и **14** представляют собой полимерные цепи различного строения. Соединение **11a** кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/n$. Центральный атом цинка(II) окружен одной хелатной молекулой dmphen, двумя монодентатными молекулами воды и двумя бидентатно-мостиковыми анионами (L¹)²⁻, образуя координационное окружение из четырех атомов азота и двух атомов кислорода (Рис. 63a). Координационный полиэдр цинка близок к октаэдру ($S(\text{Oh}) = 0,92$). Бидентатно-мостиковый тип координации аниона (L¹)²⁻ атомами N1 и N4 приводит к тому, что атомы цинка в структуре комплекса располагаются в одну линию параллельно оси *b* элементарной ячейки (Рис. 63б). Молекулы кристаллизационной и координированной воды, а также карбоксильные группы, участвуют в образовании обширной сети водородных связей, связывая соседние полимерные цепи между собой (Рис. П15), расстояние O–H...O находится в диапазоне 2,67-2,80 Å. Кроме того, наличие π-стэкинга между молекулами dmphen двух близлежащих цепей, равного 3,546 Å, приводит к образованию супрамолекулярной структуры (Рис. П16).

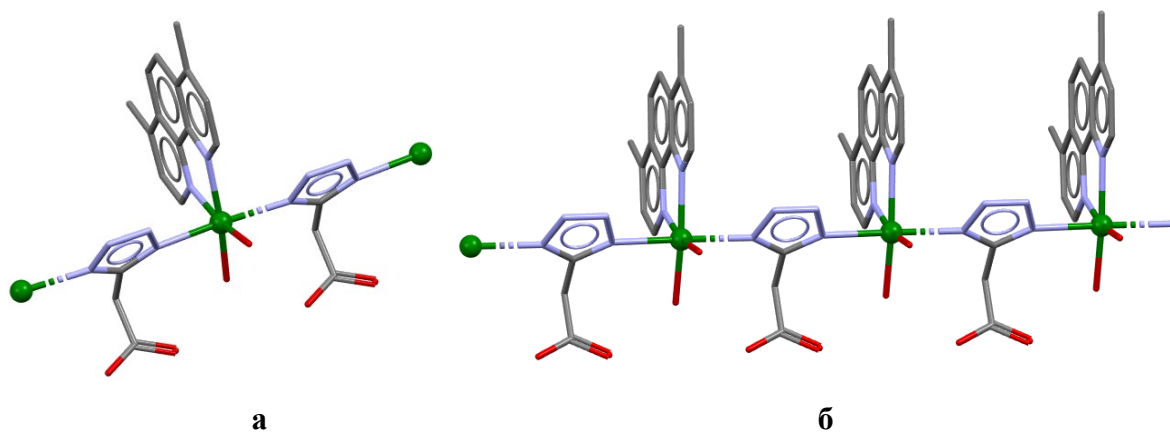


Рис. 63. Координационное окружение ионов цинка(II) в $\{[\text{Zn}(\text{dmphen})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}^1)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**11a**) (a) и полимерная цепь (б). Атомы водорода и молекулы растворителей не показаны.

В отличие от соединения **11a** координационная сфера комплекса $\{[\text{Zn}(\text{dmbipy})(\text{L}^1)] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**14**) состоит из двух атомов азота хелатной молекулы dmbipy, двух атомов азота двух анионов $(\text{L}^1)^{2-}$ и атома кислорода одного из анионов $(\text{L}^1)^{2-}$ (Рис. 64а). Координационный полиэдр близок к тригональной бипирамиде ($S(D3h)$) и τ_5 равны 0,65 и 1,08, соответственно). Анион $(\text{L}^1)^{2-}$ одновременно является мостиковым за счет N1 и N4, соединяя соседние атомы цинка(II), а также хелатным за счет координации атомов O1 и N1 к одному атому цинка(II). Различные типы координации приводят к образованию зигзагообразной полимерной цепи, которая располагается вдоль оси c элементарной ячейки (Рис. 64б). Кристаллизационные молекулы воды участвуют в образовании водородных связей с атомом азота N3 тетразолатного цикла и кислородом O2 карбоксильной группы с расстоянием между донорными атомами, равными 2,96 и 2,81 Å соответственно (Рис. П17).

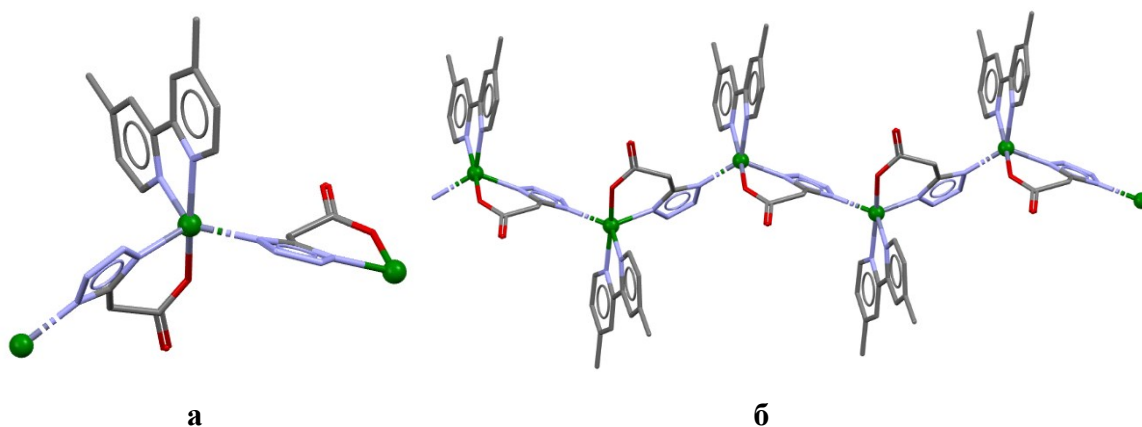
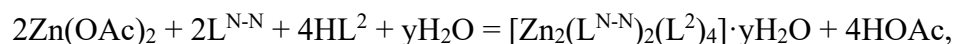


Рис. 64. Координационное окружение ионов цинка(II) в $\{[\text{Zn}(\text{dmbipy})(\text{L}^1)] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**14**) (а) и зигзагообразная полимерная цепь (б). Атомы водорода и молекулы растворителей не показаны.

3.1.2. Комплексы на основе 5-(4-хлорфенил)-1H-тетразола и производных 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина

Для синтеза комплексов марганца(II) **16**, **17**, **19**, **21** и цинка(II) **26-29** к водному раствору ацетата металла(II) добавляли этанольный раствор соответствующего производного $\text{L}^{\text{N-N}}$ с последующим добавлением этанольного раствора HL^2 . Моноядерные комплексы марганца(II) были получены преимущественно в виде монокристаллов, а биядерные комплексы цинка(II) в виде поликристаллических фаз. Для синтеза использовали мольное соотношение $\text{M}^{2+} : \text{L}^{\text{N-N}} : \text{HL}^2 = 1 : 1 : 2$. Уравнения реакций приведены ниже:

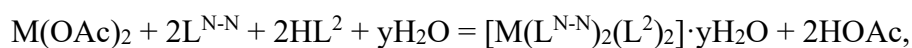


где $y = 0-2$ – переменные количества кристаллизационной воды.

В случае взаимодействия ацетата марганца(II) с Cl-phen и HL^2 в аналогичных условиях образуется комплекс $[Mn(Cl-phen)(H_2O)_3(L^2)][Mn(Cl-phen)(H_2O)_2(L^2)_2]L^2 \cdot 3H_2O$ (**18**), полученный в виде монокристаллов.

Для получения монокристаллов комплекса $[Mn(dmbipy)(H_2O)_2(DMSO)(L^2)]L^2 \cdot 2H_2O$ (**20**) к первоначальной реакционной смеси через неделю добавляли 1,0 мл DMSO и оставляли на кристаллизацию. Ввиду такого синтетического подхода в составе соединения присутствует молекула диметилсульфоксида.

При изменении мольного соотношения реагентов с $M^{2+} : L^{N-N} : HL^2 = 1 : 1 : 2$ на $1 : 2 : 2$ была получена серия мооядерных комплексных соединений марганца(II) **24**, **25** и цинка(II) **30**, **31** с общей формулой $[M(L^{N-N})_2(L^2)_2]$. В случае комплексов цинка(II) методика аналогична описанной ранее. При синтезе комплексов марганца(II) вместо водного раствора использовали твердый ацетат марганца(II).



где $y = 0-4$ – переменные количества кристаллизационной воды.

Использование методики аналогичной как для получения комплексов марганца(II) **24** и **25**, в случае комплекса **23** с phendione привело к получению комплекса $[Mn(phendione)_2(H_2O)_2](L^2)_2 \cdot 2H_2O$, в котором $(L^2)^-$ не координирован к иону марганца(II) и выступает в качестве противоиона. Из водно-этанольного раствора при мольном соотношении $M^{2+} : L^{N-N} : HL^2 = 1 : 1 : 1$ с Cl-phen получен комплекс **22** аналогичного состава $[Mn(Cl-phen)_2(H_2O)_2](L^2)_2 \cdot 3H_2O$.

Во всех случаях при синтезе комплексов происходит депротонирование HL^2 , в результате чего ацетат-ионы отсутствуют в составе комплексов. Полученные комплексы растворимы в DMSO и этаноле, нерастворимы в воде и фосфатно-солевом буфере. Соединения охарактеризованы с помощью методов, перечисленных в Табл. 3.

В ИК-спектре 5-(4-хлорфенил)-1*H*-тетразола наблюдается широкая структурированная полоса в области $3200 - 2300 \text{ см}^{-1}$, обусловленная колебаниями $\nu(NH)$. В результате депротонирования лиганда при комплексообразовании эта широкая полоса исчезает в спектрах комплексов, а полосы $\nu(CH)$ ароматических колец и алкильных групп появляются в области $3090 - 2850 \text{ см}^{-1}$. В спектрах комплексов по сравнению со спектрами лигандов изменяется положение и количество полос в колебательной области гетероциклов при $1627 - 1475 \text{ см}^{-1}$, что указывает на их участие в координации. Присутствие

координированных молекул растворителя в комплексах подтверждено наличием полос $\nu(\text{OH})$ в ИК-спектрах в области $3240 - 3155 \text{ см}^{-1}$ и методом ТГА.

Таблица 3. Список полученных комплексов марганца(II) и цинка(II) основе 5-(4-хлорфенил)-1*H*-тетразола (HL^2) и производных 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина и способы их характеристики

Соединение, брутто-формула	М, г/моль	Выход, %	Методы характеризации
$[\text{Mn}(\text{phendione})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{L}^2)]\text{L}^2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (16) $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{MnN}_{10}\text{O}_6$	696,4	71	CHN, РФА, ИК, РСА
$[\text{Mn}(\text{dmphen})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{L}^2)]\text{L}^2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (17) $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{MnN}_{10}\text{O}_4$	694,4	35	CHN, РФА, ИК, РСА
$[\text{Mn}(\text{Cl-phen})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{L}^2)]$ $[\text{Mn}(\text{Cl-phen})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}^2)_2]\text{L}^2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (18) $\text{C}_{52}\text{H}_{46}\text{Cl}_6\text{Mn}_2\text{N}_{20}\text{O}_8$	1401,7	33	CHN, РФА, ИК, РСА
$[\text{Mn}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{L}^2)]\text{L}^2$ (19) $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{MnN}_{10}\text{O}_3$	648,4	50	CHN, РФА, ИК, РСА
$[\text{Mn}(\text{dmbipy})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DMSO})(\text{L}^2)]\text{L}^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (20) $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{MnN}_{10}\text{O}_5\text{S}$	748,5	33	CHN, РФА, ИК, РСА
$[\text{Mn}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{L}^2)]\text{L}^2$ (21) $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{MnN}_{10}\text{O}_3$	624,3	57	CHN, РФА, ИК, РСА, ТГА
$[\text{Mn}(\text{Cl-phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{L}^2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (22) $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{Cl}_3\text{MnN}_{10}\text{O}_5$	718,8	47	CHN, РФА, ИК, РСА
$[\text{Mn}(\text{phendione})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{L}^2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (23) $\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{MnN}_{12}\text{O}_8$	906,5	75	CHN, РФА, ИК, РСА
$[\text{Mn}(\text{dmphen})_2(\text{L}^2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (24) $\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{MnN}_{12}\text{O}$	848,6	18	CHN, РФА, ИК, РСА
$[\text{Mn}(\text{phen})_2(\text{L}^2)_2]$ (25) $\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{MnN}_{12}$	774,5	91	CHN, РФА, ИК, РСА
$[\text{Zn}_2(\text{dmphen})_2(\text{L}^2)_4]$ (26) $\text{C}_{56}\text{H}_{40}\text{Cl}_4\text{N}_{20}\text{Zn}_2$	1265,6	57	CHN, РФА, ИК, ЯМР, РСА
$[\text{Zn}_2(\text{phen})_2(\text{L}^2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (27) $\text{C}_{52}\text{H}_{36}\text{Cl}_4\text{N}_{20}\text{O}_2\text{Zn}_2$	1245,5	80	CHN, РФА, ИК, ЯМР, ТГА, РСА
$[\text{Zn}_2(\text{dmbipy})_2(\text{L}^2)_4]$ (28) $\text{C}_{52}\text{H}_{40}\text{Cl}_4\text{N}_{20}\text{Zn}_2$	1217,6	75	CHN, РФА, ИК, ЯМР, РСА
$[\text{Zn}_2(\text{bipy})_2(\text{L}^2)_4]$ (29) $\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{Cl}_4\text{N}_{20}\text{Zn}_2$	1161,5	53	CHN, РФА, ИК, ЯМР, РСА
$[\text{Zn}(\text{phen})_2(\text{L}^2)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (30) $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{N}_{12}\text{O}_4\text{Zn}$	857,0	71	CHN, РФА, ИК, ЯМР, РСА
$[\text{Zn}(\text{bipy})_2(\text{L}^2)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (31) $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_{12}\text{O}_3\text{Zn}$	790,9	54	CHN, РФА, ИК, ЯМР, РСА

Кристаллы комплексов $[\text{Mn}(\text{phendione})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{L}^2)]\text{L}^2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (16), $[\text{Mn}(\text{dmphen})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{L}^2)]\text{L}^2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (17), $[\text{Mn}(\text{Cl-phen})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{L}^2)][\text{Mn}(\text{Cl-phen})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}^2)_2]\text{L}^2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (18), $[\text{Mn}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{L}^2)]\text{L}^2$ (19), $[\text{Mn}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{L}^2)]\text{L}^2$ (21), $[\text{Mn}(\text{Cl-phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{L}^2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (22), $[\text{Mn}(\text{phendione})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{L}^2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (23), $[\text{Mn}(\text{dmphen})_2(\text{L}^2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (24), $[\text{Mn}(\text{phen})_2(\text{L}^2)_2]$ (25), $[\text{Zn}_2(\text{dmphen})_2(\text{L}^2)_2] \cdot \text{EtOH}$ (26a), $[\text{Zn}_2(\text{phen})_2(\text{L}^2)_4] \cdot \text{EtOH}$ (27a), $[\text{Zn}_2(\text{dmbipy})_2(\text{L}^2)_4]$ (28), $[\text{Zn}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{L}^2)]\text{L}^2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (29a), $[\text{Zn}(\text{phen})_2(\text{L}^2)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (30) и $[\text{Zn}(\text{bipy})_2(\text{L}^2)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (31) получены из маточных растворов. Монокристаллы $[\text{Mn}(\text{dmbipy})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DMSO})(\text{L}^2)]\text{L}^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (20) получены при добавлении 1 мл DMSO к маточному раствору спустя месяц. Монокристаллы $[\text{Zn}(\text{dmphen})(\text{DMSO})(\text{L}^2)_2] \cdot \text{DMSO}$ (26б) и $[\text{Zn}(\text{dmphen})_2(\text{L}^2)_2] \cdot 2\text{DMSO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (26в) получены при перекристаллизации комплекса $[\text{Zn}_2(\text{dmphen})_2(\text{L}^2)_4]$ (26) из раствора DMSO.

3.1.2.1. Комплексы марганца(II) на основе 5-(4-хлорфенил)-1*H*-тетразола и производных 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина

Комплексам марганца(II) на основе HL^2 в независимости от соотношения реагентов, используемого при синтезе, характерно образование моноядерных структур. 5-(4-хлорфенил)-1*H*-тетразол в результате синтеза депротонируется и присутствует в соединении в виде лиганда, координированного монодентанто атомом азота N1 тетразолатного цикла, или в качестве противоиона (Схема 4).

Результаты элементного анализа хорошо согласуются с предложенными формулами. Дифрактограммы, полученные экспериментально, совпадают с рассчитанными по данным РСА для всех комплексов марганца (Рис. П18). Комплекс **21** был дополнительно исследован с помощью термогравиметрического анализа. Согласно кривой ТГА в составе комплекса присутствует три координированных молекулы воды, что соответствует 8,7 % потери массы в диапазоне 100-150°C (Рис. П19). Вторая потеря массы наблюдается при температуре выше 220°C, что указывает на начало процесса разложения комплекса. Кроме того, в ИК-спектре комплекса **21** наблюдается полоса валентных колебаний $\nu(\text{OH})$ в области 3200 cm^{-1} . Аналогичные полосы колебаний есть в ИК-спектрах комплексов **16-23**. В комплексах **16-18**, **20**, **22-24** присутствуют также уширенные полосы в области 3525-3380 cm^{-1} , характерные для колебаний $\nu(\text{OH})$ кристаллизационных молекул воды.

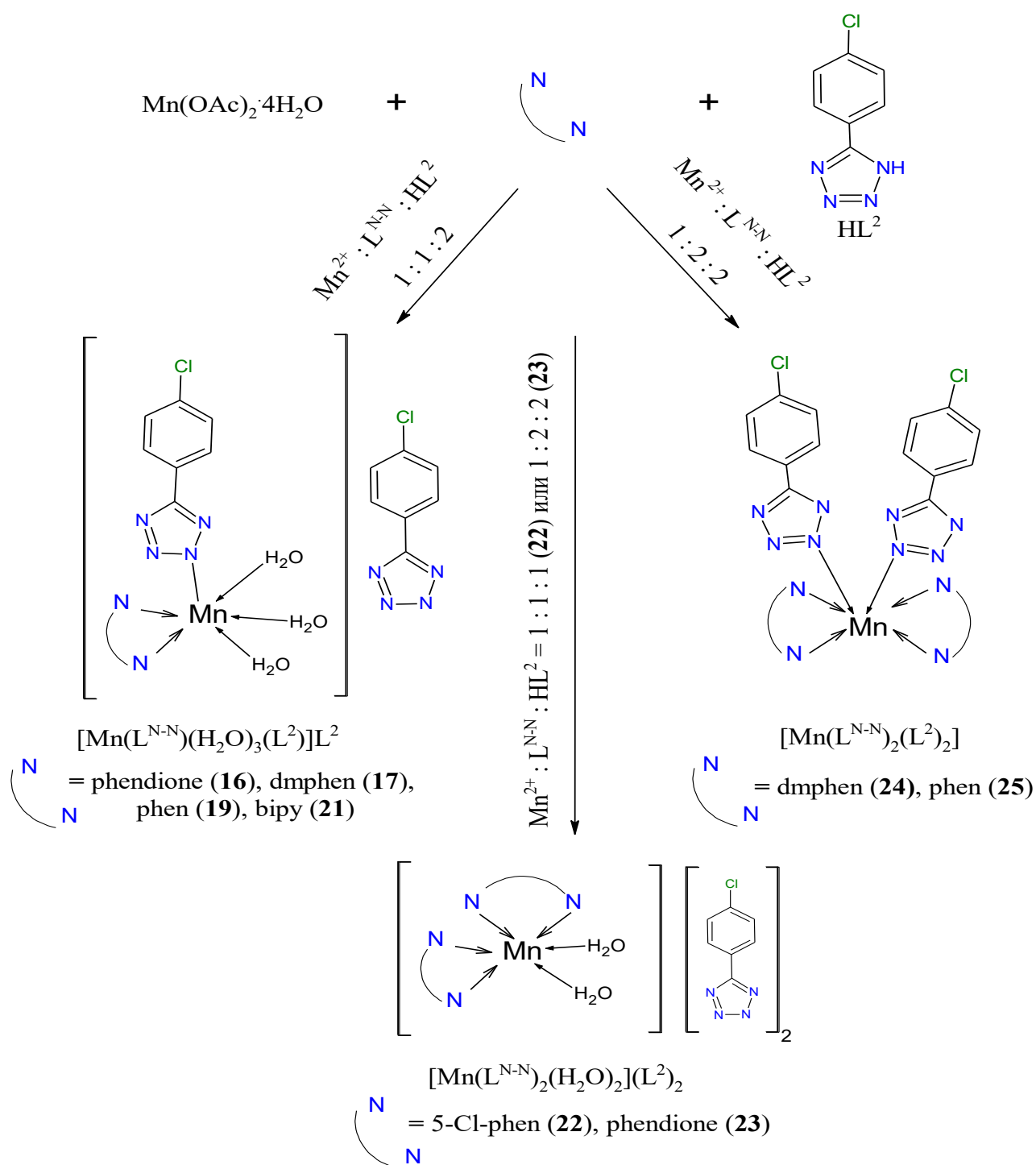


Схема 4. Синтез комплексов марганца(II) с 5-(4-хлорфенил)-1*H*-тетразолом и производными 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина.

Структуры комплексов $[\text{Mn}(\text{L}^{\text{N-N}})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{L}^2)]\text{L}^2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (16, 17, 19-21).

По данным РСА комплексы **16**, **17**, **19-21** могут быть описаны общей формулой $[\text{Mn}(\text{L}^{\text{N-N}})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{L}^2)]\text{L}^2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При этом 5-(4-хлорфенил)-1*H*-тетразолат анион служит как координированный лиганд, так и внешнесферный противоион (Рис. 65). Центральный атом марганца(II) окружен атомом азота N2 монодентатно-координированного $(\text{L}^2)^-$, двумя

атомами азота хелатно-координированного L^{N-N} , а также тремя атомами кислорода трех молекул воды. В соединении **20** одну молекулу воды замещает молекула DMSO. В случае комплекса **21** в структуре присутствуют два кристаллографически неэквивалентных атома марганца(II) с различными длинами связей между атомами азота *bipy* и ионами марганца(II), что сказывается на симметрии координационных полиэдров. Координационное число ионов марганца(II) во всех случаях равно шести, а полиэдры близки к октаэдру с параметром $S(Oh) = 1,296$ (**16**); $1,018$ (**17**); $0,797$ (**19**); $0,947$ (**20**); $1,138$ и $1,061$ (**21**). В случае комплексов **16** и **17** в структурах присутствуют кристаллизационные молекулы воды. Присутствие координированных молекул воды во всех случаях приводит к образованию водородных связей с длиной в диапазоне $2,70$ - $3,00$ Å (Рис. П20). Кроме того, наблюдаются π - π взаимодействия между противоионом $(L^2)^-$ и лигандом L^{N-N} (Рис. П21), расстояния составляют от $3,54$ до $3,98$ Å.

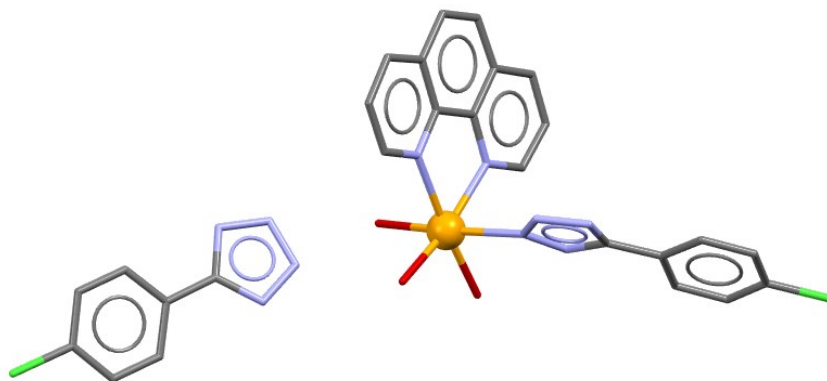


Рис. 65. Структура $[Mn(L^{N-N})(H_2O)_3(L^2)]L^2 \cdot nH_2O$ на примере комплекса **17**. Атомы водорода не показаны.

Структура комплекса $[Mn(Cl-phen)(H_2O)_3(L^2)][Mn(Cl-phen)(H_2O)_2(L^2)_2]L^2 \cdot 3H_2O$ (**18**).

Соединение имеет сложный состав: комплексный катион $[Mn(Cl-phen)(H_2O)_3(L^2)]^+$, нейтральный комплекс $[Mn(Cl-phen)(H_2O)_2(L^2)_2]$ и депротонированный лиганд $(L^2)^-$ в качестве противоиона (Рис. 66). Катионная часть содержит хелатный Cl-phen, монодентатно координированный атомом N2 тетразолатного цикла $(L^2)^-$ и три атома кислорода трех молекул воды. В нейтральном комплексе один атом кислорода молекулы воды заменяется на атом азота $(L^2)^-$ (Рис. 66). В результате координационный полиэдр в обоих случаях близок к октаэдру: параметр $S(Oh)$ равен $0,962$ для катионного комплекса и $1,603$ для нейтрального. Присутствие $(L^2)^-$ в качестве противоиона и кристаллизационных молекул воды приводит к образованию водородных связей в диапазоне $2,67$ - $2,93$ Å (Рис. П22), что в сочетании с π -стэкингом между молекулами Cl-phen и $(L^2)^-$ в диапазоне $3,54$ - $3,79$ Å (Рис. П23) способствует формированию слоистой структуры.

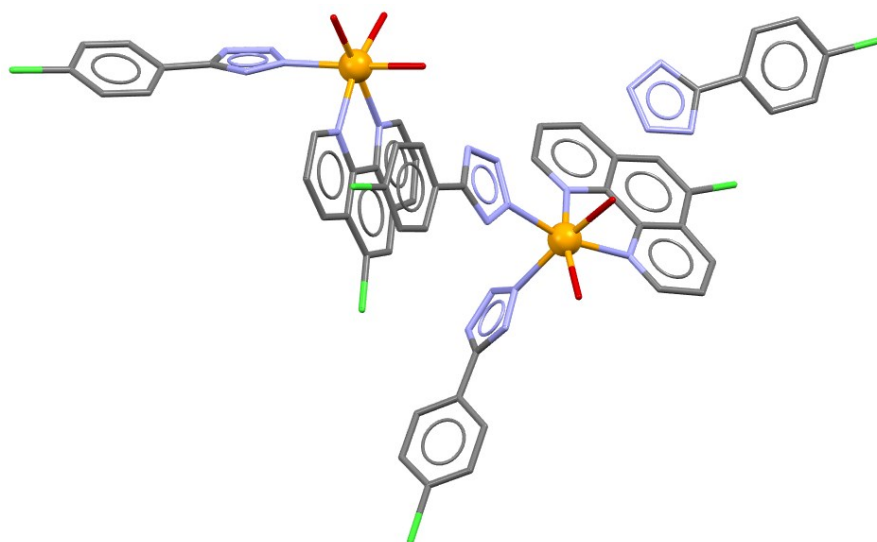


Рис. 66. Структура $[\text{Mn}(\text{Cl-phen})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{L}^2)] [\text{Mn}(\text{Cl-phen})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}^2)_2] \text{L}^2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**18**). Атомы водорода и молекулы растворителя не показаны.

Структуры комплексов $[\text{Mn}(\text{L}^{\text{N-N}})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{L}^2)_2$ (**22**, **23**).

В соединениях **22** и **23** 5-(4-хлорфенил)-1*H*-тетразолат анион выполняет только функцию противоиона, а координационное окружение иона марганца(II) состоит из четырех атомов азота двух производных 1,10-фенантролина и двух атомов кислорода двух молекул воды (Рис. 67).

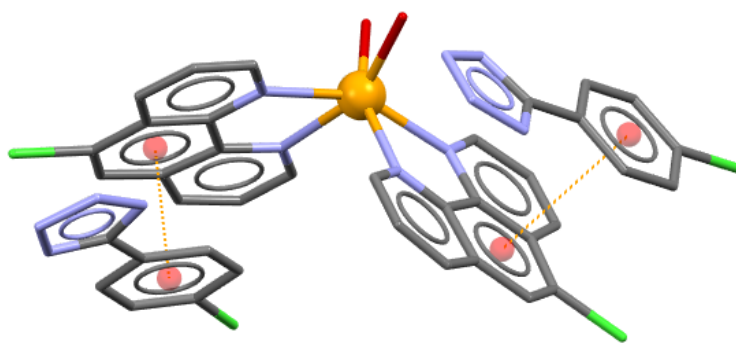


Рис. 67. Структура $[\text{Mn}(\text{L}^{\text{N-N}})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{L}^2)_2$ на примере комплекса **22**. Атомы водорода и молекулы растворителя не показаны. π -Стэкинг обозначен оранжевыми пунктирными линиями.

Установить однозначно, к какому типу полиэдра относится окружение марганца(II) в комплексе **22** достаточно сложно, поскольку параметр S равен 4,448 в случае октаэдра или 5,656 в случае тригональной призмы. В соединении **23** координационный полиэдр можно описать как октаэдр с параметром $S(\text{Oh}) = 2,758$. Между некоординированным $(\text{L}^2)^-$ и производным phen наблюдается π - π взаимодействие с расстояниями 3,541 и 3,582 Å для соединения **22** (Рис. 67); 3,462 и 3,643 Å – для **23**. Наличие π -стэкинга в сочетании с

водородными связями приводит к упаковке в супрамолекулярную структуру (Рис. П24). В случае комплекса **23** наблюдаются взаимодействия $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$ с расстоянием 3,467 Å.

Структуры комплексов $[\text{Mn}(\text{L}^{\text{N-N}})_2(\text{L}^2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**24**, **25**).

В комплексах **24** и **25** два аниона $(\text{L}^2)^-$ координированы к иону марганца(II), в результате координационная сфера состоит из шести атомов азота, четыре из которых принадлежат двум хелатным молекулам производных 1,10-фенантролина (Рис.68). Координационный полиэдр близок к октаэдру для обоих комплексов: параметр $S(\text{Oh})$ равен 1,723 (**24**) и 1,577 (**25**). π - π Взаимодействия наблюдаются между $(\text{L}^2)^-$ и phen двух соседних молекул соединения **25** с расстоянием 3,532 Å (Рис. 68), тогда как в случае комплекса **24** π -стэкинг проявляется между двумя соседними молекулами dmpphen с расстоянием 3,488 Å (Рис. П25). Наличие кристаллизационной молекулы воды в **24** приводит к образованию водородных связей (Рис. П25).

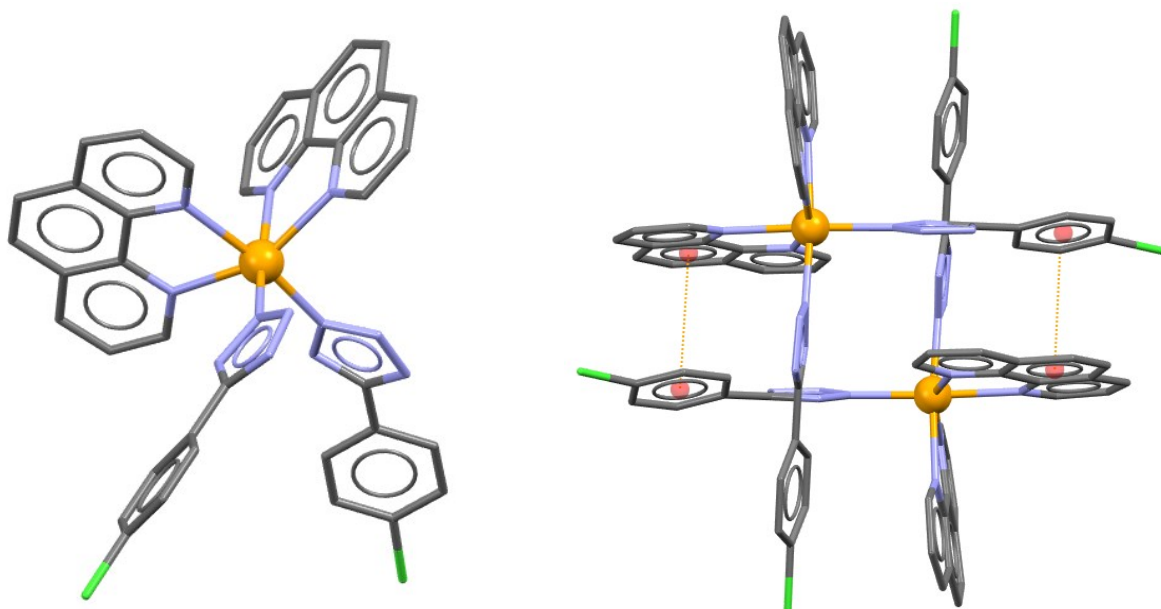


Рис. 68. Структура $[\text{Mn}(\text{L}^{\text{N-N}})_2(\text{L}^2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ на примере комплекса **25**. Атомы водорода и молекулы растворителя не показаны. π -Стэкинг обозначен оранжевыми пунктирными линиями.

3.1.2.2. Комплексы цинка(II) основе 5-(4-хлорфенил)-1*H*-тетразола и производных 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина

Разнолигандные комплексы цинка(II) с общей формулой $[\text{Zn}_2(\text{L}^{\text{N-N}})_2(\text{L}^2)_4]$ получали добавлением этанольного раствора HL^2 к смеси ацетата цинка(II) и соответствующего производного 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина, растворенных в водно-этанольной смеси (Схема 5) [163].

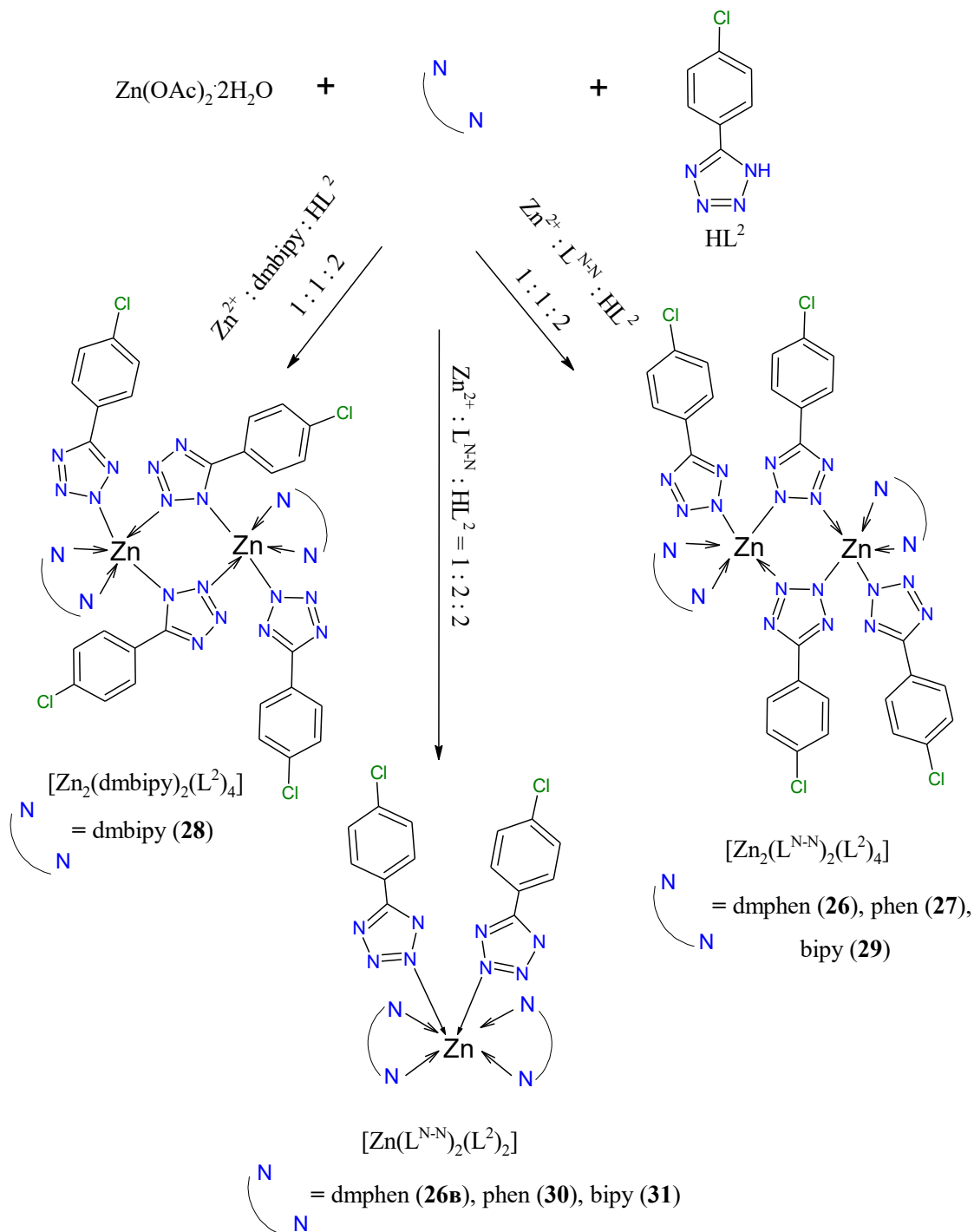


Схема 5. Синтез комплексов цинка(II) с 5 (4-хлорфенил)-1*H*-тетразолом и производными 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина.

Для синтеза биядерных комплексов использовали мольное соотношение $Zn^{2+} : L^{N-N} : HL^2 = 1 : 1 : 2$. Изменение мольного соотношения на $1 : 2 : 2$ приводит к образованию мооядерных комплексов с общей формулой $[Zn(L^{N-N})_2(L^2)_2]$, что продемонстрировано на примере комплексов с phen (**30**) и bipy (**31**) (Схема 5). Результаты элементного анализа комплексов хорошо согласуются с теоретически рассчитанными данными.

Экспериментально полученная дифрактограмма комплекса $[Zn_2(dmphen)_2(L^2)_4]$ (**26**) не совпадает с дифрактограммами, рассчитанными на основе данных рентгеноструктурного анализа для $[Zn_2(dmphen)_2(L^2)_2] \cdot EtOH$ (**26a**), $[Zn(dmphen)_2(L^2)_2] \cdot 2DMSO \cdot H_2O$ (**26б**) и $[Zn(dmphen)(DMSO)(L^2)_2]$ (**26в**) (Рис. П26а). Комплекс $[Zn_2(phen)_2(L^2)_4] \cdot 2H_2O$ (**27**) изоструктурен ранее описанному биядерному комплексу меди(II) $[Cu_2(phen)_2(L^2)_4] \cdot H_2O$ [37], а рассчитанная дифрактограмма на основе данных рентгеноструктурного анализа для комплекса $[Zn_2(phen)_2(L^2)_4] \cdot EtOH$ (**27a**) не совпадает с экспериментальной дифрактограммой для **27** (Рис. П26б). Рентгенофазовый анализ комплексов **28**, **30**, **31** показал хорошее соответствие между экспериментальными и рассчитанными на основе данных РСА дифрактограммами, что свидетельствует о представительности исследованных монокристаллов (Рис. П26 в, д, е).

На кривой ТГА комплекса **27** имеется одна ступень потери массы в интервале температур 75-100°C, соответствующая потере двух молекул кристаллизационной воды, расчетная потеря массы составляет 1,5 % (Рис. П27). Вторая ступень потери массы начинается при температуре выше 250°C и соответствует началу процесса разложения комплекса.

Структуры комплексов $[Zn_2(dmphen)_2(L^2)_2] \cdot EtOH$ (26a), $[Zn_2(phen)_2(L^2)_4] \cdot EtOH$ (27a) и $[Zn_2(dmbipy)_2(L^2)_4]$ (28).

По данным РСА соединения **26a**, **27a** и **28** кристаллизуются в пространственной группе $P2_1/c$ и представляют собой биядерные молекулы с общей формулой $[Zn_2(L^{N-N})_2(L^2)_4]$. В каждом соединении координационное число центрального атома равно пяти. Координационные полиэдры **26a** и **27a** можно описать как квадратная пирамида, поскольку параметр τ_5 равен 0,109 и 0,004, соответственно. В случае комплекса **28** однозначно определить тип координационного полиэдра не представляется возможным, поскольку существуют два неэквивалентных кристаллографических иона цинка с параметрами τ_5 0,445 и 0,533, что можно отнести как к квадратной пирамиде, так и к тригональной бипирамиде. L^{N-N} координируется хелатно двумя атомами азота, как во всех ранее

описанных соединениях, $(L^2)^-$ проявляет оба типа координации: монодентатный и бидентатно-мостиковый, что приводит к образованию биядерных соединений (Рис. 69). Монодентатная координация $(L^2)^-$ осуществляется атомом азота N2 тетразолатного цикла, в то время как бидентатно-мостиковая координация реализуется посредством участия различных атомов азота. В комплексе **28** мостиковая координация осуществляется через атомы азота N2 и N3 тетразолатного кольца, что приводит к образованию внутримолекулярного π - π -взаимодействия между фенильными группами dmbipy и $(L^2)^-$ с расстоянием 3,814 Å (Рис. 69а). Аналогичная структура с мостиковой координацией тетразолатного цикла через атомы N2 и N3 наблюдается в комплексах меди(II) на основе $(L^2)^-$ и производных 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина [37]. Другой вид бидентатно-мостиковой координации осуществляется атомами азота N1 и N2 тетразолатного цикла, что наблюдается в соединениях **26а** и **27а**. Наложение структур этих комплексов позволяет обнаружить сходство друг с другом. Основное отличие проявляется во вращении фенильной группы относительно тетразолатного цикла в монодентатном лиганде, где торсионный угол одинарной связи N-C(H)-C(H)-C(H) между двумя ароматическими кольцами равен 9,02° и 13,59° для комплексов **26а** и **27а** соответственно (Рис. 69б).

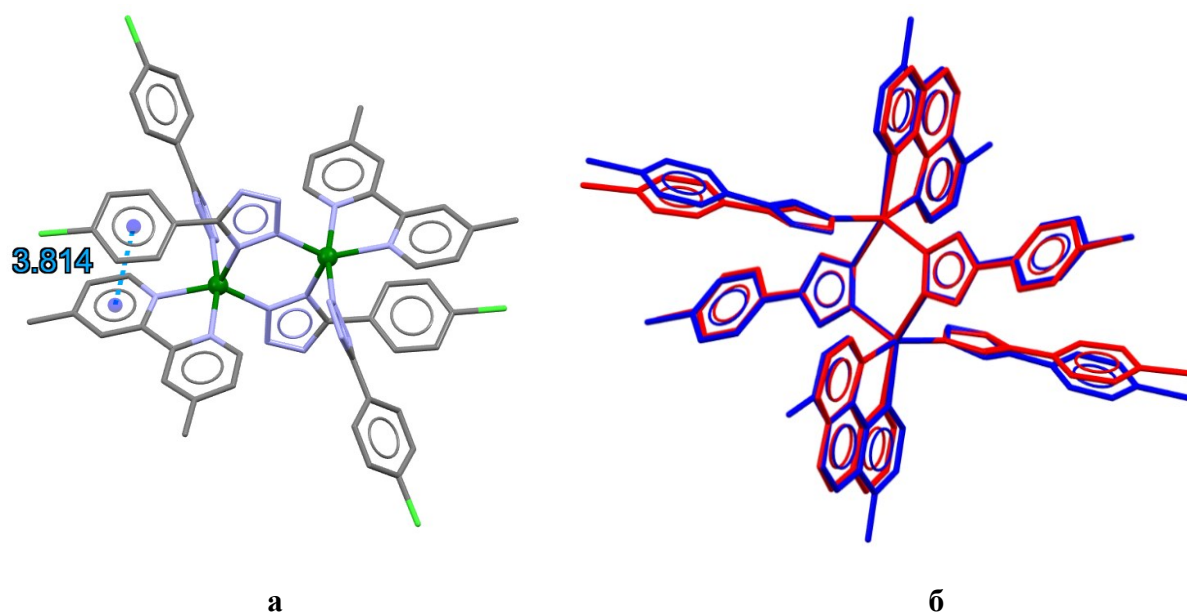


Рис. 69. Строение биядерных соединений $[Zn_2(L^{N-N})_2(L^2)_4]$ на примере комплекса **28** (а) и наложение структур соединений **26а** и **27а** (б). Атомы водорода и молекулы растворителя не показаны.

π -Стэкинг присутствует в соединениях **26а** и **27а** между производными 1,10-фенантролина соседних молекул с расстояниями 3,565 Å для **26а** (Рис. П28а) и 3,653 Å для **27а** (Рис. 70а). Присутствие молекул этанола в качестве растворителя приводит к образованию

водородных связей с атомом азота тетразолатного цикла, где расстояние $O-H\cdots N$ равно 2,064 Å для **26a** и 2,036 Å для **27a**. Основное различие между **26a** и **27a** заключается в наличии нековалентного взаимодействия $Cl\cdots Cl$ в случае комплекса **27a** с расстоянием 3,245 Å (Рис. 70б), а также π - π -взаимодействия между dmphen и $(L^2)^-$ соседних молекул с расстоянием 3,740 Å в соединении **26a**. В результате молекулы комплекса упаковываются в слоистую структуру для **27a** или создают супрамолекулярную структуру в случае **26a**.

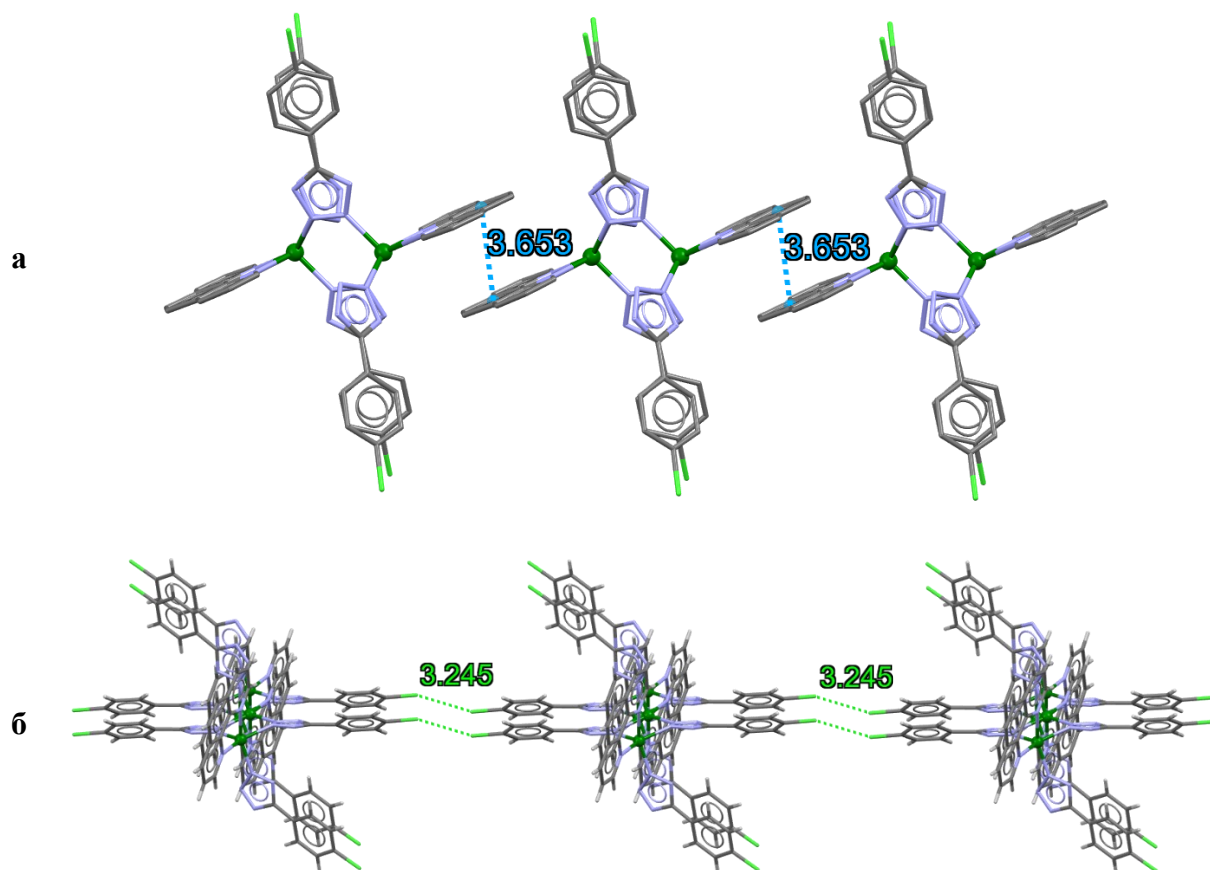


Рис. 70. π -Стэкинг (а) и нековалентные взаимодействия $Cl\cdots Cl$ (б) в комплексе **27a**.

Помимо внутримолекулярного π -стэкинга в комплексе **28** существуют межмолекулярные взаимодействия, которые проявляются между dmбiру соседних молекул соединения с расстояниями равными 3,631 и 3,581 Å (Рис. П286). В результате молекулы **28** упаковываются в полимерные цепи, между которыми наблюдаются взаимодействия $C-H\cdots N$.

Структуры комплексов $[\text{Zn}(\text{dmphen})_2(\text{L}^2)_2] \cdot 2\text{DMSO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**26в**), $[\text{Zn}(\text{phen})_2(\text{L}^2)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**30**) и $[\text{Zn}(\text{bipy})_2(\text{L}^2)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**31**).

По данным РСА соединения **26в**, **30** и **31** представляют собой мооядерные комплексы с общей формулой $[\text{Zn}(\text{L}^{\text{N-N}})_2(\text{L}^2)_2]$, которые кристаллизуются в пространственных группах $P2_1/c$, $P-1$ и $P2_1/n$ соответственно. Координационное окружение цинка(II) в каждом соединении содержит шесть атомов азота, четыре из них принадлежат двум хелатным молекулам $\text{L}^{\text{N-N}}$, два атома азота – двум анионам $(\text{L}^2)^-$ (Рис. 71а). Для $(\text{L}^2)^-$ наблюдается монодентатная координация атомом азота N2. При этом в соединении **26в** присутствует два кристаллографически неэквивалентных атома цинка(II) с одинаковым координационным окружением, но разными длинами связей и углами. В результате координационный полиэдр можно отнести к октаэдру с параметром $S(\text{Oh}) = 0,76$ для Zn1 и 0,99 для Zn2 в комплексе **26в**; 0,74 для комплекса **30** и 0,92 для комплекса **31**. Аналогичная структура с геометрией «бабочки» уже наблюдалась для комплексов никеля(II) с H_2L^1 (см. 3.1.1.2.), комплексов марганца(II) с HL^2 (см. 3.1.2.1.), комплексов марганца(II) на основе 5-фенилтетразолата (ФТ) с dmphen $[\text{Mn}(\text{dmphen})_2(5\text{ФТ})_2]$ [34] и 5-метилтетразолата (5MT) с dmphen $[\text{Mn}(\text{dmphen})_2(5\text{MT})_2]$ [36]. Наличие в структурах кристаллизационных молекул воды (две в случае комплекса **26в**, четыре – в комплексе **30** и три – в **31**) приводит к образованию межмолекулярных водородных связей (Рис. 71б).

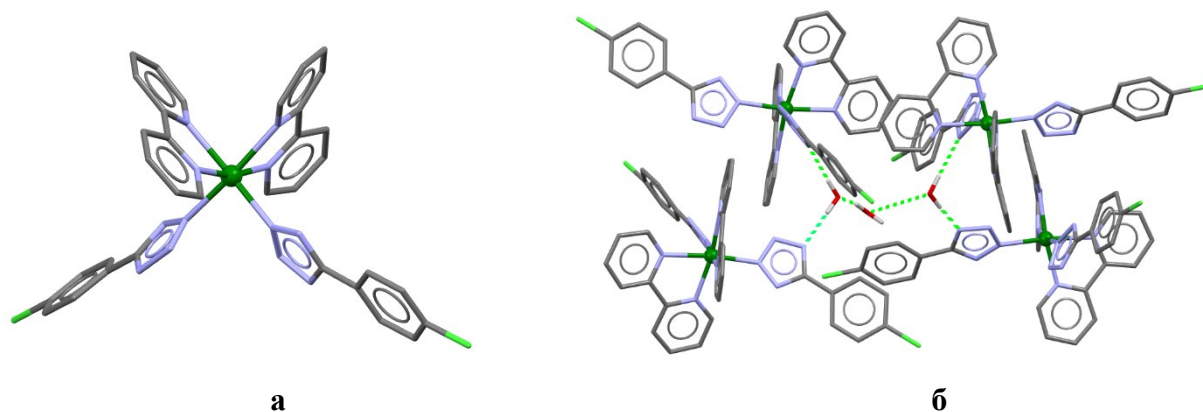


Рис. 71. Структура $[\text{Zn}(\text{L}^{\text{N-N}})_2(\text{L}^2)_2]$ на примере комплекса **31** без кристаллизационных молекул воды (а), и межмолекулярные водородные связи (б), атомы водорода показаны только для молекул воды.

Существенные различия связаны с упаковкой между $\text{L}^{\text{N-N}}$ соседних молекул. Так в соединении **31** наблюдаются межмолекулярные π - π -взаимодействия с расстоянием 3,603 Å, в результате чего образуется зигзагообразная полимерная цепь (Рис. П29а). Молекулы комплекса **30** также упакованы в полимерную цепь, однако мономерное звено образуется за счет π -стэкинга между $(\text{L}^2)^-$ и phen (3,985 Å) или между двумя молекулами phen (3,476 Å) (Рис. П29б).

Структура комплекса $[\text{Zn}(\text{dmphen})(\text{DMSO})(\text{L}^2)_2] \cdot \text{DMSO}$ (**266**).

При перекристаллизации комплекса $[\text{Zn}_2(\text{dmphen})_2(\text{L}^2)_4]$ (**26**) в DMSO были получены кристаллы $[\text{Zn}(\text{dmphen})(\text{DMSO})(\text{L}^2)_2] \cdot \text{DMSO}$ (**266**) и $[\text{Zn}(\text{dmphen})_2(\text{L}^2)_2] \cdot 2\text{DMSO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (описанный выше, **26в**). Внутренняя сфера комплекса **266** отличается от таковой в **26в** наличием координированной молекулы DMSO, которая заменила собой одну из молекул dmphen (Рис. 72а). Соединение **266** кристаллизуется в пространственной группе *R*-3 и является мооядерным нейтральным комплексом, где окружение цинка(II) состоит из двух атомов азота одного хелатного dmphen, двух атомов азота N_2 двух монодентатно-координированных анионов $(\text{L}^2)^-$, а также одного атома кислорода DMSO. В результате координационное число равно пяти, и координационный полиэдр близок к тригональной бипирамиде, что подтверждается параметром $\tau_5 = 0,60$.

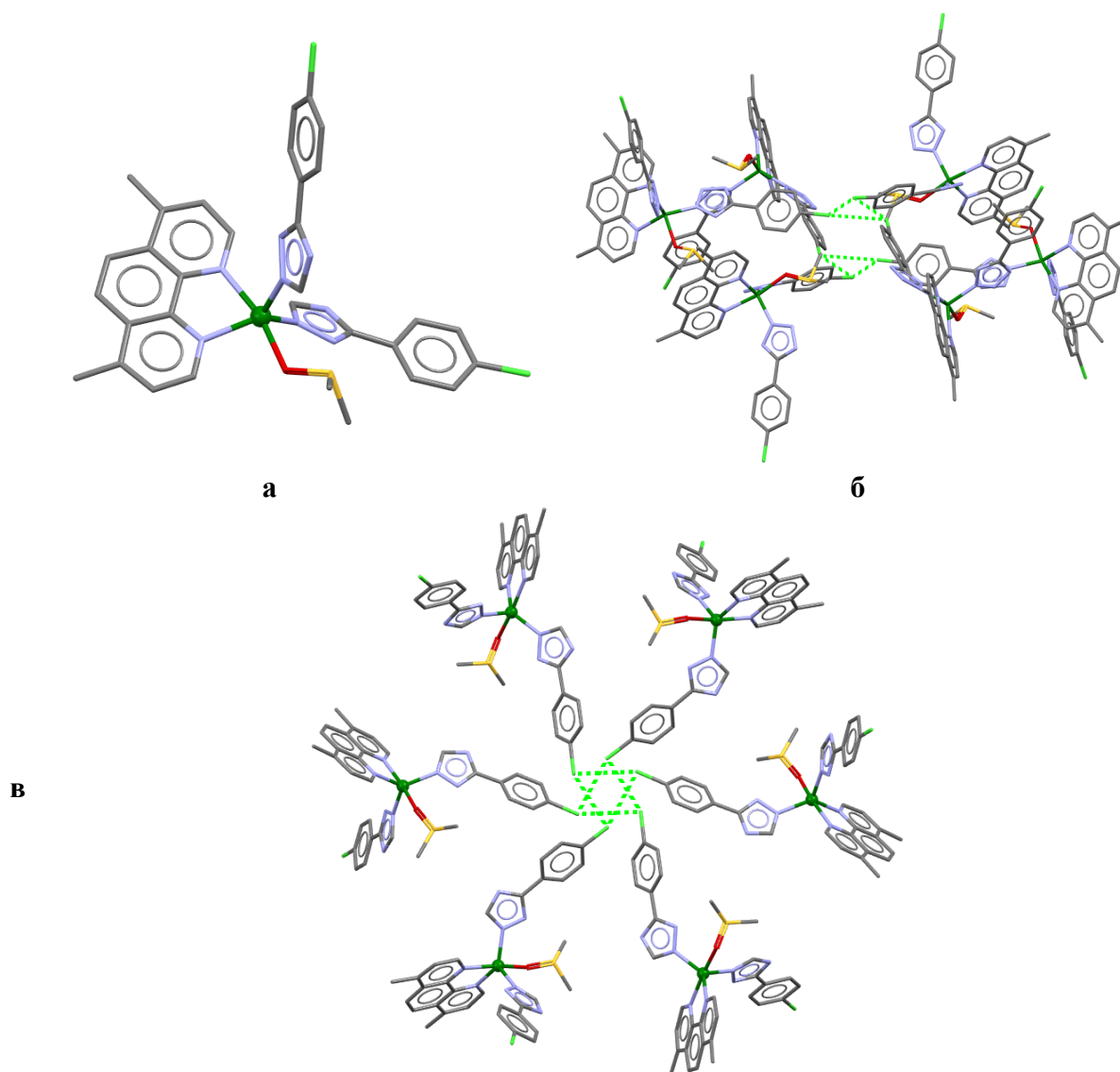


Рис. 72. Структура комплекса $[\text{Zn}(\text{dmphen})(\text{DMSO})(\text{L}^2)_2] \cdot \text{DMSO}$ (**266**) (а) и нековалентные $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$ взаимодействия (б) и вид в плоскости *ab* (в). Атомы водорода и молекулы растворителя не показаны.

Отличительной особенностью комплекса **266** является наличие нековалентных $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ взаимодействий в виде треугольника Cl_3 между соседними молекулами с расстоянием между атомами хлора 3,449 Å (Рис. 72б,в). Примеры таких взаимодействий встречаются в литературе, например, описаны в работах [164–167]. Кроме того, в комплексе наблюдаются межмолекулярные π - π -взаимодействия между $(\text{L}^2)^-$ и *dmphen* (3,559 Å) и между двумя молекулами *dmphen* (3,732 Å), что приводит к образованию супрамолекулярной структуры (Рис. П30).

Структура комплекса $[\text{Zn}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{L}^2)]\text{L}^2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**29a**).

Монокристаллы **29a** получены при медленной кристаллизации из маточного раствора после отделения основной поликристаллической фазы комплекса $[\text{Zn}_2(\text{bipy})_2(\text{L}^2)_4]$ (**29**). Ионы цинка(II) имеют координационное окружение, состоящее из двух атомов азота одной хелатной молекулы *bipy*, одного атома азота $\text{N}2$ монодентатно-координированного $(\text{L}^2)^-$ и трех атомов кислорода трех молекул воды (Рис. 73а). Комплекс является катионным, а в качестве противоиона выступает второй анион $(\text{L}^2)^-$. Координационный полиэдр близок к октаэдру, параметр $S(\text{Oh})$ равен 0,81. Между *bipy* и некоординированным $(\text{L}^2)^-$ существуют межмолекулярные π - π -взаимодействия с расстоянием в диапазоне 3,66–3,94 Å (Рис. 73б), которые приводят к образованию полимерной цепи. Кристаллизационные молекулы воды образуют водородные связи с соседними тетразолатными циклами, расстояние $\text{O}\cdots\text{N}$ находится в диапазоне 2,76–2,83 Å для некоординированного $(\text{L}^2)^-$ и 2,73–3,06 Å для координированного $(\text{L}^2)^-$.

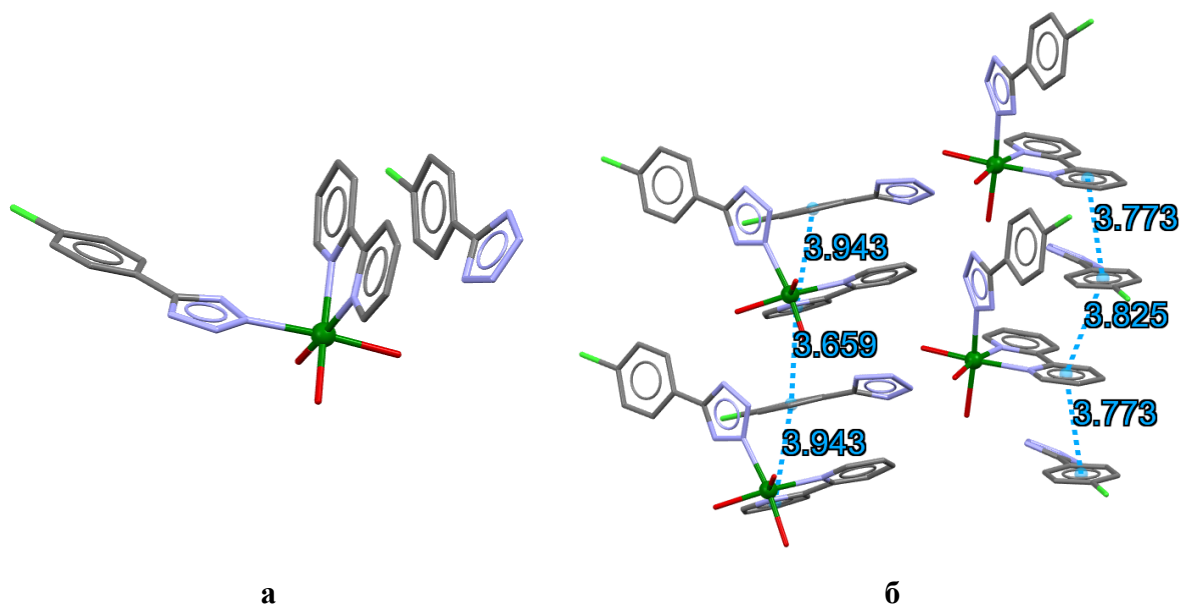


Рис. 73. Структура комплекса $[\text{Zn}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{L}^2)]\text{L}^2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**29a**) (а) и π -стэкинг между *bipy* и некоординированным $(\text{L}^2)^-$. Атомы водорода и молекулы растворителя не показаны.

3.2. Исследование поведения комплексов в растворе

Поскольку проведение большинства биологических исследований (в данном случае цитотоксических и цитостатических свойств) предполагает перевод образцов из твердого состояния в растворенное в воде или физиологических средах, то важным фактором является поведение комплексов в растворах: возможность гидролиза соединений, стабильность полученных форм, чувствительность к изменению pH и составу среды. По этой причине все полученные соединения охарактеризованы в растворах с помощью ЯМР- и оптической спектроскопии, масс-спектрометрии, кондуктометрии, СДО (для твердых образцов), а также ЭПР-спектроскопии (для замороженных растворов комплексов меди(II) с H_2L^1).

3.2.1. Комплексы на основе 1H-тетразол-5-илуксусной кислоты и производных 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина

Комплексы, которые были получены в твердой фазе и часть из них структурно охарактеризована методом РСА, исследованы на стабильность в воде и фосфатно-солевом буфере (PBS). Условия проведения эксперимента приближены к условиям проведения изучения цитотоксической активности. Для исследования стабильности концентрированные растворы комплексов ($C = 1,0$ мМ) в этаноле (**1-4, 7, 8**) или DMSO (**5, 6, 9-15**) разводили до микромолярных концентраций водой или фосфатно-солевым буфером. Спектры поглощения комплексов записывали в начальный момент времени, а также через 24 и 48 ч в УФ-области (Рис. П31). В спектрах комплексов на основе 1,10-фенантролина и его производных наблюдаются полосы в области 230 и 270 нм, соответствующие $\pi-\pi^*$ -переходу электронов. Полосы в области 245 и 305 нм в УФ-спектрах растворов комплексов на основе 2,2'-бипиридина имеют аналогичную природу.

Изменения спектров комплексов **2, 3, 4, 5, 7-15** в водном растворе и **4, 11-15** в фосфатно-солевом буфере в исследуемом интервале времени незначительны: интенсивность снижается не более чем на 8 %. Максимальные изменения интенсивности поглощения наблюдаются в УФ-диапазоне спектров комплексов **1-3** в фосфатно-солевом буфере и **2, 6** в водном растворе, в которых интенсивность снижается до 20 %. Например, для комплекса **2** в PBS и водном растворе интенсивность поглощения при 292 нм снижается на 19 %, а при 270 нм – на 15 %.

Для дальнейшего исследования поведения комплексов в растворах были записаны спектры диффузного отражения твердых образцов и спектры поглощения этанольных растворов

комплексов в видимой области спектра, а также измерена молярная электропроводность растворов комплексов (Табл. 4).

Таблица 4. Характеристики комплексов на основе H_2L^1

Соединение	Электронные спектры, λ_{max} , нм		Молярная электропроводность, $См \cdot см^2 \cdot моль^{-1}$
	СП	СДО	
$[Ni(dmphe)_2(L^1)] \cdot 2EtOH \cdot 2H_2O$ (1)	875, 535	860, 535	0,9
$[Ni(phen)_2(L^1)] \cdot 0,5H_2O$ (2)	875, 545	860, 545	0,7
$[Ni(dmbipy)_2(L^1)] \cdot 2H_2O$ (3)	875, 545	855, 545	0,5
$[Ni(bipy)_2(L^1)] \cdot 3H_2O$ (4)	875, 545	850, 545	0,5
$[Cu(dmphe)(L^1)] \cdot 0,5H_2O$ (5)	626	665	–
$[Cu(phendione)(H_2O)(L^1)] \cdot 0,8H_2O$ (6)	654	647	–
$[Cu(Cl-phen)(L^1)] \cdot 0,5H_2O$ (7)	643	654	0,8
$[Cu(phen)(L^1)]_n$ (8)	640	642	1,0
$[Cu(dmbipy)(L^1)]_n$ (9)	626	636	–
$[Cu(bipy)(L^1)]_n$ (10)	637	633	–

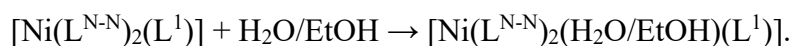
Значения молярной электропроводности всех растворенных в этаноле комплексов лежат в пределах $0,5-1,0 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, что позволяет предположить отсутствие ионов в растворах [168]. В связи с этим можно сделать вывод, что эти комплексы после растворения остаются в молекулярной форме. Измерение электропроводности комплексов цинка(II) не представляется возможным в виду их ограниченной растворимости в этаноле.

В спектрах поглощения растворов комплексов никеля(II) наблюдаются две полосы d-d-переходов с максимумами при 875 и 545 нм (за исключением комплекса **1**, имеющего максимум при 535 нм). В спектрах диффузного отражения твердых образцов комплексов никеля(II) также присутствуют по две полосы: в диапазоне 860-850 нм и 545 нм (за исключением комплекса **1**, имеющего максимум при 535 нм). Полоса d-d-перехода (860-850 нм) в растворах комплексов никеля(II) смещается в низкочастотную область (875 нм), что может быть обусловлено координацией лигандов более слабого поля – молекул растворителя (воды или этанола) к иону никеля(II).

Для растворов комплексов меди(II) максимумы полос d-d-переходов находятся в диапазоне 626-654 нм, а в спектрах твердых образцов полосы d-d-переходов находятся в области 633-665 нм. Для комплексов **6-10** в спектрах СДО и УФ области наблюдаются близкие максимумы полос поглощения. В случае комплекса **5** полоса d-d-перехода в СДО (665 нм) в растворе смещается в высокочастотную область (626 нм), что может быть обусловлено координацией лиганда сильного поля к иону меди(II).

Исследование растворов комплексов никеля(II) в этаноле методом масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением (ESI-MS) показало, что в растворах присутствуют комплексные катионы с общей формулой $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{N-N}})_2(\text{L}^1)]^+$ с M/z 601,1; 544,6; 552,8; 497,1; где $\text{L}^{\text{N-N}}$ – dmphen, phen, dmbipy, bipy соответственно (Рис. П32). Охарактеризовать комплексы меди(II) и цинка(II) методом ESI-MS не удалось в виду их ограниченной растворимости в этаноле.

Поскольку по данным молярной электропроводности при растворении в этаноле комплексы никеля(II) и меди(II) остаются в молекулярном виде, то координация молекул растворителя возможна по следующему механизму – лиганд $(\text{L}^1)^{2-}$ меняет координацию с бидентатной на монодентатную, а на вакантное координационное место координируется молекула растворителя по схеме:



Для дальнейшего изучения поведения комплексов меди(II) в растворе были записаны ЭПР спектры замороженных при 77 К этанольных растворов комплексов **7** и **8** в X-диапазоне (Рис. 74). Спектры ЭПР этих комплексов описываются следующим спин-гамильтонианом:

$$\hat{H} = \beta * B * g * \hat{S} + \sum \hat{S} * A * \hat{I}$$

с g -тензором осевой симметрии и сверхтонким взаимодействием с одним ядром меди и четырьмя эквивалентными ядрами азота (Табл. 5).

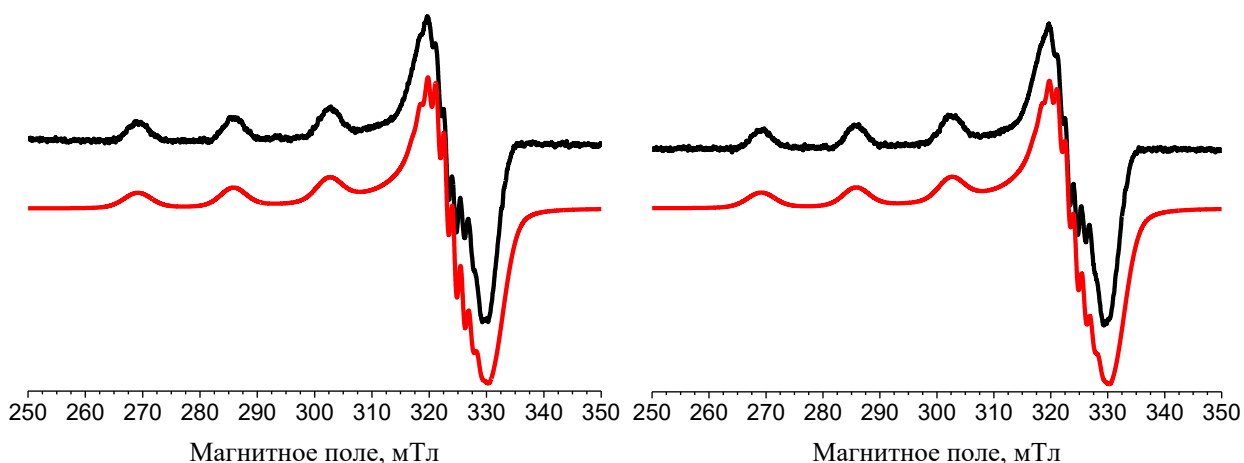


Рис. 74. Спектры ЭПР замороженных при 77 К этанольных растворов комплекса **7** (слева) и **8** (справа) в X-диапазоне, где черный – экспериментальный, красный – моделируемый.

Учитывая данные ЭПР-, оптической спектроскопии и электропроводности, можно предположить, что в комплексах меди(II) лиганды перераспределяются в растворе и образуются новые нейтральные комплексы:

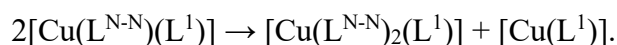


Таблица 5. Параметры спектров ЭПР замороженных этанольных растворов комплексов **7** и **8** при 77 К в X-диапазоне

	$g_{\parallel}$	$g^{\perp}$	$A_{\parallel}(\text{Cu}), \text{mT}$	$A^{\perp}(\text{N}), \text{mT}$	$n(\text{Cu})$	$n(\text{N})$
7	2,057	2,265	18,5	1,45	1	4
8	2,057	2,265	18,5	1,45	1	4

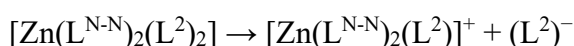
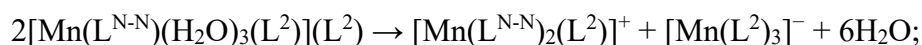
Для соединений цинка(II) **13** и **14** были проведены дополнительные исследования с помощью ЯМР-спектроскопии по изучению устойчивости данных комплексов в растворе. Спектры ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C регистрировали для свежеприготовленных насыщенных растворов комплексов в d^6 -DMSO ($C(\mathbf{13}) = 3 \text{ mM}$, $C(\mathbf{14}) = 5 \text{ mM}$) и сравнивали со спектрами стехиометрической смеси лигандов в d^6 -DMSO. Концентрации лигандов использовали те же, чтобы избежать зависимости химического сдвига от концентрации. Ввиду низкой растворимости комплексов эксперимент по регистрации ^{13}C -ЯМР-спектров проводился в течении длительного времени (~ 12-14 часов). Сравнение полученных данных показывает существенные различия химических сдвигов для комплексов и для обоих свободных лигандов как для ^1H -, так и для ^{13}C -спектров ЯМР (Рис. ПЗ3-ПЗ7). Спектры на ядре ^1H регистрировали: до и после эксперимента на ^{13}C -ЯМР. Если для комплекса **13** никаких видимых изменений в спектрах ^1H -ЯМР не обнаружено, то для соединения **14** со временем наблюдается слабое снижение интенсивности сигналов лиганда dmbipy, что согласуется с данными оптической спектроскопии. Таким образом, можно предположить, что комплекс **13** стабилен в растворе DMSO в течение ~ 12-14 часов, а комплекс **14** частично диссоциирует в растворе, теряя dmbipy.

3.2.2. Комплексы на основе 5-(4-хлорфенил)-1H-тетразола и производных 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина

Для изучения стабильности комплексов в водном растворе и PBS применяли следующие методы: оптическая спектроскопия (Рис. ПЗ8), масс-спектрометрия и измерение электропроводности (для этанольных растворов). Растворы комплексов цинка(II) в DMSO дополнительно исследовали методом ЯМР-спектроскопии (Рис. ПЗ9-52).

Для изучения стабильности комплексных форм концентрированные этанольные растворы соединений ($C = 1$ мМ для комплексов **16**, **17**, **19**, **21**, **24**, **25**; $C = 3$ мМ для комплексов **26-29** и 5 мМ для комплексов **30-31**) разбавляли водой или PBS, а затем регистрировали спектры поглощения комплексов в начальный момент времени, через 24 и 48 ч в УФ-области (Рис. П38). Во всех спектрах комплексов в водном растворе за указанный интервал времени не наблюдалось существенных изменений. Комплексы менее стабильны в фосфатно-солевом буфере: интенсивность максимума поглощения снижается примерно на 20-25 % в спектрах комплексов **27** и **30**. Одной из причин меньшей устойчивости комплексов может быть их частичное разложение за счет взаимодействия с фосфат-ионом PBS.

Этанольные растворы комплексов изучались также методами кондуктометрии и масс-спектрометрии (Табл. 6). Значения молярной электропроводности всех растворенных в этаноле комплексов лежат в диапазоне $25-45 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. При этом, согласно литературным данным, комплексы **16**, **17**, **19**, **21**, **24**, **25**, **30** и **31** можно отнести к электролитам A^+B^- , а **26-29** являются неэлектролитами [168]. По данным масс-спектрометрии в растворах присутствуют комплексные катионы $[\text{Mn}(\text{L}^{\text{N-N}})_2(\text{L}^2)]^+$, $[\text{Zn}(\text{L}^{\text{N-N}})_2(\text{L}^2)]^+$ и анионы $[\text{Mn}(\text{L}^2)_3]^-$, $[\text{Zn}(\text{L}^2)_3]^-$ вне зависимости от состава комплекса (Рис. П53). Для комплексов **16**, **17**, **19**, **21**, **24**, **25**, **30** и **31** можно предположить следующие процессы диссоциации:



Биядерные комплексы **26-29** при растворении в этаноле, вероятно, диссоциируют на соответствующие нейтральные мономеры, что подтверждается значениями молярной электропроводности этих комплексов. Последующие изменения в масс-спектре происходят за счет ионизации по предполагаемой схеме:

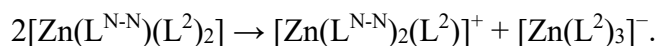
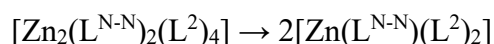


Таблица 6. Характеристики комплексов на основе HL^2

Соединение	Молярная электропроводность, $См \cdot см^2 \cdot моль^{-1}$	Комплексы в растворе этанола (ESI MS)
$[Mn(phen)(H_2O)_3(L^2)]L^2 \cdot H_2O$ (16)	30,9	$[Mn(phen)_2L^2]^+$
$[Mn(dmphen)(H_2O)_3(L^2)]L^2 \cdot H_2O$ (17)	39,1	$[Mn(dmphen)_2L^2]^+$
$[Mn(phen)(H_2O)_3(L^2)]L^2$ (19)	37,7	$[Mn(phen)_2L^2]^+$
$[Mn(bipy)(H_2O)_3(L^2)]L^2$ (21)	38,7	$[Mn(bipy)_2L^2]^+$
$[Mn(dmphen)_2(L^2)_2] \cdot H_2O$ (24·0,8H₂O)	37,7	$[Mn(dmphen)_2L^2]^+$
$[Mn(phen)_2(L^2)_2]$ (25)	42,5	$[Mn(phen)_2L^2]^+$
$[Zn_2(dmphen)_2(L^2)_4]$ (26)	26,3	$[Zn(dmphen)_2L^2]^+$
$[Zn_2(phen)_2(L^2)_4] \cdot H_2O$ (27)	25,1	$[Zn(phen)_2L^2]^+$
$[Zn_2(dmbipy)_2(L^2)_4]$ (28)	25,9	$[Zn(dmbipy)_2L^2]^+$
$[Zn_2(bipy)_2(L^2)_4]$ (29)	26,1	$[Zn(bipy)_2L^2]^+$
$[Zn(phen)_2(L^2)_2] \cdot 4H_2O$ (30)	45,6	$[Zn(phen)_2L^2]^+$
$[Zn(bipy)_2(L^2)_2] \cdot 3H_2O$ (31)	45,1	$[Zn(bipy)_2L^2]^+$

Эксперименты ЯМР проводили по методике, аналогичной вышеописанной для комплексов **13** и **14**: сравнивали спектры ЯМР на ядрах 1H и ^{13}C для свежеприготовленных насыщенных растворов комплексов в d^6 -DMSO ($C \sim 5$ mM) со спектрами стехиометрических смесей лигандов с аналогичной концентрацией. Во всех 1H -спектрах наблюдалась пара хорошо разрешенных дублетов, соответствующих двум сигналам бензольного кольца лиганда $(L^2)^-$ (Рис. П39-52). Положение данных сигналов существенно отличается от положения сигналов свободного лиганда и находится в одном диапазоне шкалы м.д. для всех соединений **26-31**. Полученные данные свидетельствуют об эквивалентности всех координированных лигандов $(L^2)^-$. Иная ситуация наблюдается для сигналов лигандов L^{N-} . Их положение в спектрах комплексов также отличается от положения сигналов свободных лигандов, однако для комплексов **27-31** они в значительной степени уширены, что свидетельствует о протекании химических обменных процессов в области координационного узла. В спектре соединения **26** при комнатной температуре наблюдаются относительно узкие линии с остаточным расщеплением сигналов (отсутствуют хорошо разрешенные линии внутри мультиплета). Однако повышение температуры приводит к значительному уширению сигналов. Таким образом можно сделать вывод о сохранении координации лигандов с протекающими химическими обменными процессами с участием координационного узла.

3.3. Исследование цитотоксических и цитостатических свойств комплексов

Влияние ацетатов металлов, лигандов и комплексов на жизнеспособность клеток исследовали *in vitro* на клеточных линиях MCF7 (клетки аденокарциномы молочной железы), HepG2 (клетки гепатоцеллюлярной карциномы), Hep2 (клетки карциномы гортани) и MRC5 (неопухолевые клетки фибробластов легких человека) с помощью окрашивания флуоресцентными красителями Hoechst 33342/пропидий йодид. Цитотоксический эффект определялся по трем параметрам: процент живых, мертвых клеток и клеток, находящихся в состоянии апоптоза. Препараты (соли металлов, лиганды и комплексы) предварительно растворяли в этаноле/DMSO, затем разбавляли клеточной средой до необходимых концентраций и добавляли к клеткам, находящимся в питательной среде, в концентрациях 0,2-100 мкМ и инкубировали в течение 48 часов. Процент растворителя не превышал 1 %. Фармацевтические препараты Цисплатин и Карбоплатин тестировали в тех же условиях и использовали для сравнения. Значения LC_{50} (концентрация соединения, при которой количество живых клеток снижается на 50 % по сравнению с контролем) и IC_{50} (концентрации соединения, при которой общее количество клеток снижается на 50 % по сравнению с контролем) приведены в Табл. 7, 8, 10, 11. Для упрощения сравнения цитотоксических свойств при расчете концентраций полимерных соединений были использованы молярные массы мономерных звеньев, то есть полученные значения LC_{50} относятся к фрагментам $[Cu(L^{N-N})(L^1)]$ и $[Zn(dmbipy)(L^1)] \cdot H_2O$.

3.3.1. Комплексы на основе 1H-тетразол-5-илуксусной кислоты и производных 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина

Первым этапом исследований было изучение цитотоксической активности растворов солей металлов, лигандов и комплексных соединений на линиях опухолевых клеток Hep2, HepG2 и MCF7. Ацетаты металлов, H_2L^1 , HL^2 и 2,2'-бипиридин не проявляли цитотоксичности в изученном диапазоне концентраций (1-50 мкМ, 48 часов), а LC_{50} не было достигнуто на всех клеточных линиях. В свою очередь, dmbipy показал цитостатическую активность против всех изученных клеточных культур. 1,10-Фенантролин и его производные, как правило, проявляют несколько более высокую цитостатическую и цитотоксическую активность против опухолевых клеток, чем 2,2'-бипиридин и его производные. Наиболее токсичным из производных 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина является phendione по отношению ко всем клеточным линиям.

Таблица 7. Цитотоксическая активность (LC_{50}) комплексов никеля(II), меди(II) и цинка(II) с 1*H*-тетразол-5-илуксусной кислотой и производными 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина

Соединение	LC_{50} , мкМ			
	Hep2	HepG2	MCF7	MRC5
dmphen	$18,2 \pm 0,9$	$21,2 \pm 1,2$	$5,4 \pm 0,6$	$2,75 \pm 0,01$
phendione	$1,4 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,6$	$0,7 \pm 0,1$	$2,4 \pm 1,0$
Cl-phen	> 100	> 100	> 50	< 5
phen	> 50	> 50	$42,5 \pm 3,7$	> 50
dmbipy	> 50	> 50	$40,9 \pm 5,7$	> 50
bipy	> 50	> 50	> 50	> 50
$[Ni(dmphen)_2(L^1)] \cdot 2EtOH \cdot 2H_2O$ (1)	> 50	> 50	–	> 50
$[Ni(phen)_2(L^1)] \cdot 0,5H_2O$ (2)	> 50	> 50	–	> 50
$[Ni(dmbipy)_2(L^1)] \cdot 2H_2O$ (3)	> 50	> 50	–	> 50
$[Ni(bipy)_2(L^1)] \cdot 3H_2O$ (4)	> 50	> 50	–	> 50
$[Cu(dmphen)(L^1)] \cdot 0,5H_2O$ (5)	$1,2 \pm 0,4$	$0,90 \pm 0,15$	$5,1 \pm 0,2$	$0,22 \pm 0,03$
$[Cu(phendione)(H_2O)(L^1)] \cdot 0,8H_2O$ (6)	$2,1 \pm 0,3$	$1,2 \pm 0,2$	$3,9 \pm 0,50$	$5,5 \pm 0,2$
$[Cu(Cl-phen)(L^1)] \cdot 0,5H_2O$ (7)	$3,8 \pm 0,2$	$8,9 \pm 0,2$	$4,1 \pm 0,2$	$4,74 \pm 0,03$
$[Cu(phen)(L^1)]_n$ (8)	$4,2 \pm 0,6$	$0,85 \pm 0,06$	$3,8 \pm 0,1$	$4,73 \pm 0,02$
$[Cu(dmbipy)(L^1)]_n$ (9)	$13,6 \pm 2,3$	$1,01 \pm 0,01$	$14,3 \pm 0,9$	$19,6 \pm 0,9$
$[Cu(bipy)(L^1)]_n$ (10)	$41,9 \pm 0,5$	$5,6 \pm 0,5$	> 50	$43,8 \pm 0,6$
$[Zn(dmphen)(L^1)] \cdot H_2O$ (11)	–	> 50	> 50	> 50
$[Zn(phendione)(H_2O)(L^1)] \cdot 2H_2O$ (12)	–	$6,4 \pm 0,9$	$2,6 \pm 1,1$	$11,7 \pm 1,2$
$[Zn(phen)(L^1)] \cdot 0,5H_2O$ (13)	–	> 50	> 50	> 50
$\{[Zn(dmbipy)(L^1)] \cdot H_2O\}_n$ (14)	–	> 50	> 50	> 50
$[Zn(bipy)(L^1)] \cdot H_2O$ (15)	–	> 50	> 50	> 50
Цисплатин	$9,2 \pm 0,5$	$33,0 \pm 5,4$	$33,7 \pm 1,8$	> 50
Карбоплатин	$16,8 \pm 0,2$	$32,2 \pm 2,1$	$38,9 \pm 2,0$	$35,7 \pm 0,3$

Все комплексы меди(II) обладают выраженным дозозависимым цитотоксическим эффектом на трех опухолевых клеточных линиях (Табл. 7, Рис. 75а). Можно заметить, что в комплексах токсичность по сравнению с лигандами усиливается, при этом наиболее токсичны комплексы с производными 1,10-фенантролина. Комплексы **5**, **6** и **8** имеют схожие значения LC_{50} на линии клеток HepG2 (0,9-1,2 мкМ) независимо от используемого производного 1,10-фенантролина, а комплексы **5-8** имеют сходные значения LC_{50} на линии клеток MCF7 (3,8-5,1 мкМ). Комплексы **9** и **10** обладают специфичностью к клеткам гепатоцеллюлярной карциномы. Таким образом, закономерность изменения токсичности в

зависимости от производного 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина в данной серии комплексов четко не прослеживается как в работах [169–171], посвященных разнолигандным комплексам меди(II) с производными тетразола и 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина. Полученные значения LC_{50} говорят о большей токсичности полученных комплексов по сравнению с цисплатином и карбоплатином.

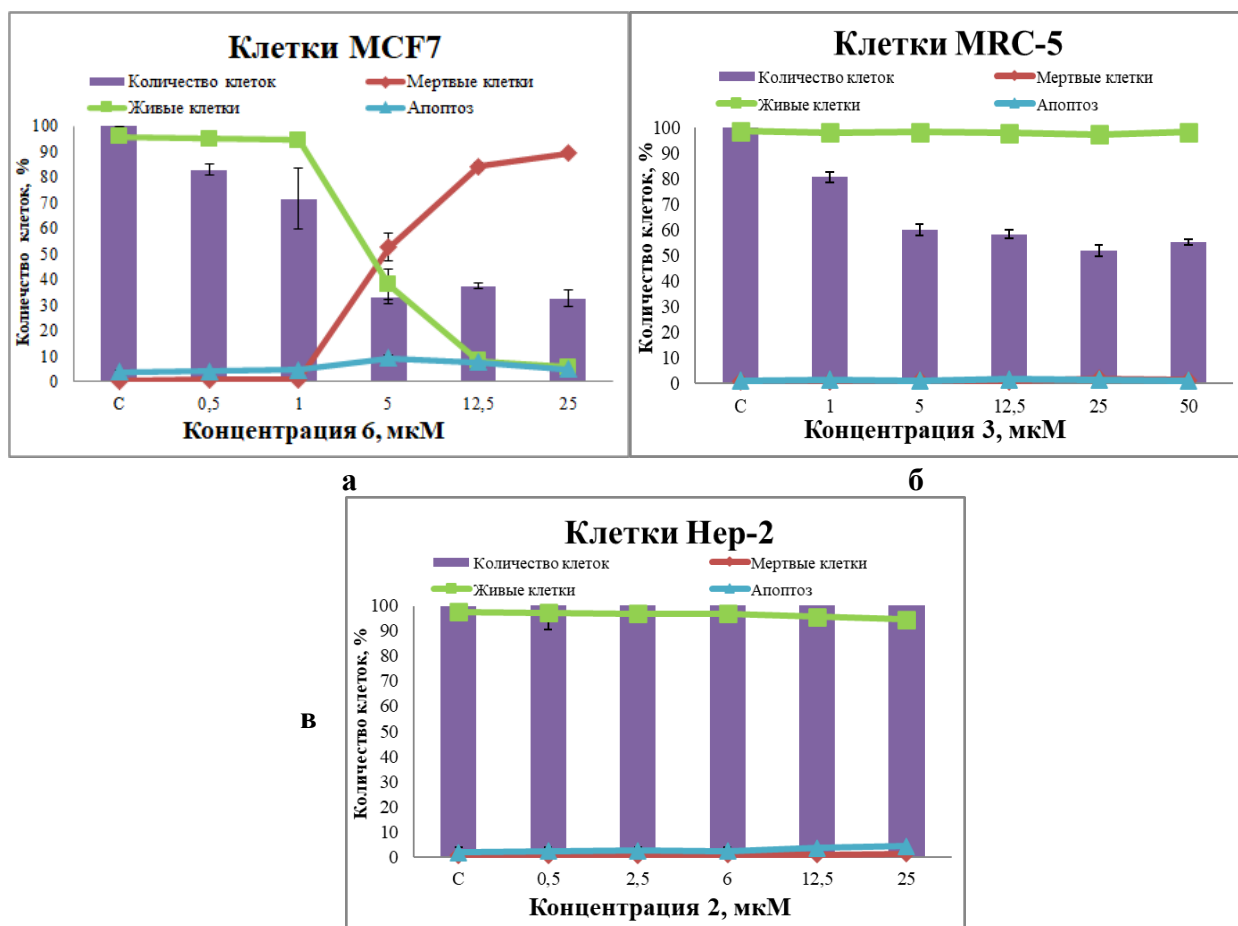


Рис. 75. Примеры цитотоксического (а) и цитостатического (б) действия комплексов на различные клеточные линии, а также отсутствия какого-либо воздействия на клеточную линию (в) на графиках выживаемости клеток при различных концентрациях препаратов в течение 48 ч.

Большинство комплексов никеля(II) и цинка(II) не проявило значительной цитотоксической активности в изученном диапазоне концентраций, но обладали выраженным цитостатическим эффектом (Табл. 8, Рис. 75б). Исключением является комплекс **12**, который проявил цитотоксическую активность, причем уровень его токсичности определяется цитотоксичностью *phendione* для различных клеточных линий. Наиболее выраженную цитостатическую активность (IC_{50} менее 1 мкМ) демонстрируют комплекс никеля(II) **1** (Нер-2) и комплексы цинка(II) **11-13** (НерG2), **12** (MCF7). Комплексы цинка(II) с 1,10-фенантролином и его производными (*dmphen* и *phendione*) останавливают

деление клеток при 1 мкМ на линии клеток HepG2, тогда как комплекс никеля(II) с dmphen оказывает менее выраженный цитостатический эффект, и IC₅₀ не было достигнуто на данной клеточной линии. Как и в случае цитотоксичности, наиболее значительные цитостатические свойства проявляют комплексы с dmphen или phendione. Кроме того, данные комплексы оказались более активными чем препарат сравнения – цисплатин.

Таблица 8. Цитостатическая активность (IC₅₀) комплексов никеля(II) и цинка(II) с 1*H*-тетразол-5-илуксусной кислотой и производными 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина

Соединение	IC ₅₀ , мкМ		
	Hep2	HepG2	MCF7
dmphen	< 1	< 1	2,4 ± 1,0
phen	< 1	4,7 ± 0,3	3,4 ± 0,7
dmbipy	13,5 ± 0,1	6,4 ± 0,8	22,1 ± 2,7
bipy	41,4 ± 3,8	> 50	> 50
[Ni(dmphen) ₂ (L ¹)]·2EtOH·2H ₂ O (1)	< 1	> 50	–
[Ni(phen) ₂ (L ¹)]·0,5H ₂ O (2)	> 50	> 50	–
[Ni(dmbipy) ₂ (L ¹)]·2H ₂ O (3)	> 50	> 50	–
[Ni(bipy) ₂ (L ¹)]·3H ₂ O (4)	> 50	> 50	–
[Zn(dmphen)(L ¹)]·H ₂ O (11)	–	< 1	2,8 ± 0,5
[Zn(phendione)(H ₂ O)(L ¹)]·2H ₂ O (12)	–	< 1	< 1
[Zn(phen)(L ¹)]·0,5H ₂ O (13)	–	< 1	4,0 ± 0,2
{[Zn(dmbipy)(L ¹)]·H ₂ O} _n (14)	–	15,0 ± 2,4	25,1 ± 2,8
[Zn(bipy)(L ¹)]·H ₂ O (15)	–	> 50	> 50
Цисплатин	3,8 ± 0,2	3,6 ± 0,2	3,2 ± 0,1

На примере цитостатичного комплекса **11** была исследована временная зависимость скорости роста клеток при воздействии этого комплекса на клеточную линию HepG2 через 0, 24, 48 и 72 часа в нетоксичном диапазоне концентраций (Рис. 76). Вещество проявляет видимый дозозависимый цитостатический эффект через 48 часов. Концентрация соединения **11** равная 5 мкМ полностью ингибирует рост клеток через 48 часов, этот эффект сохраняется при инкубации в течение 72 часов, количество клеток при этом остается равным количеству клеток в контроле в начальный момент времени.

Вторым этапом было изучение цитотоксического действия комплексов на неопухоловой клеточной линии – фибробластах легкого человека MRC5 (Табл. 7). Как и при воздействии на опухолевые клетки, комплексы никеля(II) и цинка(II) не проявили цитотоксической активности, кроме соединения **12** (Рис. 75в). Был рассчитан индекс селективности (ИС) для

комплексов, который вычисляется как отношение LC_{50} для неопухолевой клеточной линии (MRC5) к LC_{50} для опухолевой клеточной линии (Hep2, HepG2, MCF7), и представлен в Табл. 9.

$$ИС = \frac{LC_{50}(MRC5)}{LC_{50}(\text{опухолевые клетки})}.$$

Индекс селективности более 3 (или более 10 в некоторых литературных источниках) указывает на перспективное противоопухолевое соединение [62,63].

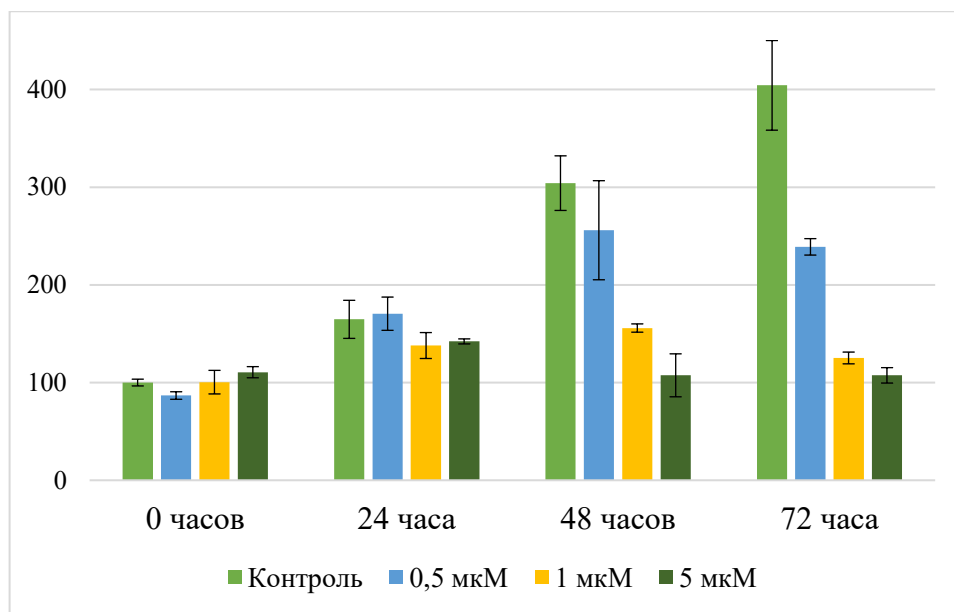


Рис. 76. Цитостатический эффект комплекса **11** по отношению к клеточной линии HepG2 в зависимости от времени инкубации (0-72 часа).

Таблица 9. Индекс селективности комплексов меди(II) и цинка(II) с 1*H*-тетразол-5-илуксусной кислотой и производными 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина

Соединение	ИС		
	Hep2	HepG2	MCF7
phendione	1,7	<1	3,5
phen	~1	~1	>1
dmbipy	~1	~1	>1
[Cu(phendione)(H ₂ O)(L ¹)]·0,8H ₂ O (6)	2,6	4,6	1,4
[Cu(Cl-phen)(L ¹)]·0,5H ₂ O (7)	1,2	0,5	1,2
[Cu(phen)(L ¹)] _n (8)	1,1	5,6	1,3
[Cu(dmbipy)(L ¹)] _n (9)	1,5	19,4	1,4
[Cu(bipy)(L ¹)] _n (10)	1,0	7,8	<1
[Zn(phendione)(H ₂ O)(L ¹)]·2H ₂ O (12)	–	1,8	4,5
Цисплатин	>1	>1	>1
Карбоплатин	2,1	1,1	<1

Комплексы никеля(II) не проявляют селективности в отношении изученных опухолевых клеточных линий, как и комплексы цинка(II). Исключением является комплекс **12**, который обладает селективностью по отношению к клеткам аденокарциномы молочной железы (ИС = 4,5). Стоит отметить, что индекс селективности комплекса цинка(II) выше чем у phendione, входящего в состав этого комплекса. Среди комплексов меди(II) один из наиболее токсичных комплексов **6** имеет индекс селективности менее единицы, что указывает на возможную общую токсичность соединения. Комплексы **8-10** проявили селективность к клеткам гепатоцеллюлярной карциномы, ИС для них превышает 4, а для комплекса **9** равен 19,4.

3.3.2. Комплексы на основе 5-(4-хлорфенил)-1H-тетразола и производных 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина

Исследование цитотоксической активности комплексов на линиях опухолевых клеток (Hep2, HepG2 и MCF-7) показало, что комплексы марганца(II), содержащие в составе 2,2'-бипиридин и его производные не обладают ярко выраженными цитотоксическими свойствами, LC₅₀ для них составляет более 50 мкМ на всех изученных опухолевых клеточных линиях (Табл. 10).

Таблица 10. Цитотоксическая активность (LC₅₀) комплексов марганца(II) с 5-(4-хлорфенил)-1H-тетразолом и производными 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина

Соединение	LC ₅₀ , мкМ			
	Hep2	HepG2	MCF7	MRC5
[Mn(phendione)(H ₂ O) ₃ (L ²)]L ² ·H ₂ O (16)	> 25	1,10 ± 0,04	1,39 ± 0,08	24,8 ± 1,2
[Mn(dmphen)(H ₂ O) ₃ (L ²)]L ² ·H ₂ O (17)	25,40 ± 0,35	14,2 ± 0,8	28,0 ± 1,0	2,6 ± 0,2
[Mn(phen)(H ₂ O) ₃ (L ²)]L ² (18)	> 50	> 50	> 50	10,7 ± 1,9
[Mn(dmbipy)(H ₂ O) ₂ (DMSO)(L ²)]L ² ·2H ₂ O (20)	> 50	> 50	> 50	29,1 ± 1,4
[Mn(bipy)(H ₂ O) ₃ (L ²)]L ² (21)	> 50	> 50	> 50	47,7 ± 1,4
[Mn(Cl-phen) ₂ (H ₂ O) ₂](L ²) ₂ ·3H ₂ O (22)	> 50	—	> 50	13 ± 2
[Mn(phendione) ₂ (H ₂ O) ₂](L ²) ₂ ·2H ₂ O (23)	1,1 ± 0,3	—	4,7 ± 0,7	2,6 ± 0,5
[Mn(dmphen) ₂ (L ²) ₂]·H ₂ O (24)	9,4 ± 0,9	7,3 ± 0,6	11,5 ± 0,7	4,9 ± 0,7
[Mn(phen) ₂ (L ²) ₂] (25)	> 50	39,6 ± 7,6	> 100	1,1 ± 0,1
Цисплатин	16,8 ± 0,2	33,0 ± 5,4	38,9 ± 2,0	> 50
Карбоплатин	9,2 ± 0,5	32,2 ± 2,1	33,7 ± 1,8	35,7 ± 0,3

Соединения марганца(II), в состав которых входят производные 1,10-фенантролина, проявляют цитотоксическую активность, которая усиливается при переходе

от 1,10-фенантролина к 4,7-диметил-1,10-фенантролину и далее к 1,10-фенантролин-5,6-диону. LC_{50} для данных соединений находится в диапазоне 1,1-28,0 мкМ. Кроме того, цитотоксическая активность определяется входящим в состав соединения производным 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина и не зависит от наличия 5-(4-хлорфенил)-1H-тетразола в координационной сфере. Например, цитотоксическая активность комплекса **16** сопоставима с активностью комплекса **23**, в котором нет координированного тетразолат-аниона.

Комплексы цинка(II) не проявили активности в изученном диапазоне концентраций (1-100 мкМ), за исключением комплекса **30**, на клетках Hep2, для которого значение LC_{50} составило $19,8 \pm 2,4$ мкМ. Тем не менее для полученных соединений цинка(II) наблюдался цитостатический эффект на всех опухолевых клеточных линиях. Значения IC_{50} приведены в Таблице 11. Цитостатический эффект в комплексах цинка(II), как и цитотоксичность комплексов марганца(II) и меди(II) с HL^2 , зависит от производного 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина и возрастает при переходе от bipy к dmphen. При этом мооядерный комплекс **31** с bipy в два раза активнее аналогичного биядерного комплекса **29**. В случае комплексов с phen активность биядерного комплекса **27** и мооядерного **30** сравнима на клеточной линии HepG2, но биядерный **27** менее активен на клеточных линиях Hep2 и MCF7. Цитостатическая активность комплексов на основе 1,10-фенантролина сравнима или даже превосходит активность препарата сравнения цисплатина. Например, комплекс **26** на порядок активнее на всех исследованных опухолевых клеточных линиях.

Таблица 11. Цитостатическая активность (IC_{50}) комплексов цинка(II) с 5-(4-хлорфенил)-1H-тетразолом и производными 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина

Соединение	IC_{50} , мкМ		
	Hep2	HepG2	MCF7
$[Zn_2(dmphen)_2(L^2)_4]$ (26)	$0,23 \pm 0,08$	$0,49 \pm 0,02$	$0,6 \pm 0,2$
$[Zn_2(phen)_2(L^2)_4] \cdot 2H_2O$ (27)	$3,2 \pm 0,8$	$2,3 \pm 0,4$	$5,01 \pm 0,04$
$[Zn_2(dmbipy)_2(L^2)_4]$ (28)	$7,2 \pm 0,4$	$15,3 \pm 1,7$	$19,8 \pm 3,4$
$[Zn_2(bipy)_2(L^2)_4]$ (29)	$42,6 \pm 5,2$	> 50	$83,3 \pm 3,5$
$[Zn(phen)_2(L^2)_2] \cdot 4H_2O$ (30)	$0,73 \pm 0,15$	$2,2 \pm 0,8$	$0,9 \pm 0,1$
$[Zn(bipy)_2(L^2)_2] \cdot 3H_2O$ (31)	$19,4 \pm 1,0$	$24,1 \pm 12,6$	$34,1 \pm 4,9$
Цисплатин	$3,8 \pm 0,2$	$3,6 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,1$

Для полученных комплексов была исследована цитотоксическая активность на неопухолевой клеточной линии MRC5 для оценки селективности действия (Табл. 12). Все

комплексы (за исключением комплекса **29**) цитотоксичны на клеточной линии MRC-5. В случае комплексов марганца(II) цитотоксичность на неопухолевой клеточной линии выше чем на опухолевых, за исключением комплекса **16**. Комплексы цинка(II) не оказывают влияния на клеточную линию MRC5, значения LC_{50} не достигаются в исследованном диапазоне концентраций ($LC_{50} > 100$ мкМ). Индекс селективности был рассчитан для всех изученных соединений. Наиболее селективным соединением среди всех комплексов на основе HL^2 является комплекс марганца(II) **16**, для которого индекс селективности равен 18 по отношению к клеткам аденокарциномы молочной железы и 22,5 по отношению к клеткам гепатоцеллюлярной карциномы.

Таблица 12. Индекс селективности комплексов марганца(II) с 5-(4-хлорфенил)-1*H*-тетразолом и производными 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина

Соединение	ИС		
	Нер2	НерG2	MCF7
$[Mn(phendione)(H_2O)_3(L^2)]L^2 \cdot H_2O$ (16)	<1	22,5	17,8
$[Mn(phendione)_2(H_2O)_2](L^2)_2 \cdot 2H_2O$ (23)	2,4	–	<1
Цисплатин	>1	>1	>1

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках данной работы разработаны методики синтеза и получены две серии новых разнолигандных комплексных соединений на основе ряда 3d-металлов – марганца(II), никеля(II), меди(II) и цинка(II) – с 1*H*-тетразол-5-илуксусной кислотой, 5-(4-хлорфенил)-1*H*-тетразолом и производными 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина. Состав и строение полученных соединений доказаны современными физико-химическими методами. Изучены цитотоксические и цитостатические свойства исходных реагентов и комплексов на опухолевых клеточных линиях Hep2, HepG2, MCF7, и неопухолевой клеточной линии MRC5.

Экспериментально подобраны условия кристаллизации для большинства синтезированных комплексов и с помощью рентгеноструктурного анализа показано, что комплексам меди(II) и цинка(II) на основе 1*H*-тетразол-5-илуксусной кислоты характерно образование полимерных цепочек за счет мостиковой функции тетразолатного цикла, который координируется атомами азота N1 и N4 или N1 и N3. Комплексам никеля(II) с этим лигандом характерно образование моноядерных соединений, в которых анион 1*H*-тетразол-5-илуксусной кислоты координируется хелатно атомом азота N1 и атомом кислорода карбоксильной группы. Кроме того, наличие π -стэкинга в ряде случаев приводит к образованию супрамолекулярных структур.

Комплексам марганца(II) на основе 5-(4-хлорфенил)-1*H*-тетразола присуще образование моноядерных соединений, где один депротонированный анион координирован к иону марганца(II) монодентатно атомом азота N2, а второй находится во внешней сфере и выступает в качестве противоиона. Комплексы цинка(II) образуют биядерные соединения за счет бидентатно-мостиковой координации атомами азота N1 и N2 или N2 и N3. За счет наличия π -стэкинга между фенильным кольцом 5-(4-хлорфенил)-1*H*-тетразолат аниона и производным 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина соединения образуют полимерные цепочки.

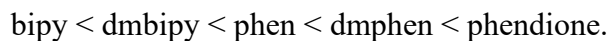
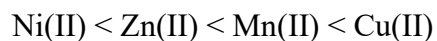
Проведен тщательный анализ поведения комплексов в растворах в различных растворителях (этанол, DMSO) и физиологических средах (PBS). Методом масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением установлены формы, присутствующие в растворах комплексов; а с помощью оптической, ЯМР-спектроскопии и кондуктометрии сделаны выводы об устойчивости этих форм в растворах с течением времени.

Показано, что большая цитотоксическая активность характерна для комплексов меди(II) и марганца(II), в то время как комплексы цинка(II) проявляют цитостатическую активность. Свойства усиливаются при переходе от 2,2'-бипиридина и его производных к производным 1,10-фенантролина. Наличие второго лиганда – производного тетразола – не оказывает значимого влияния на цитотоксические/цитостатические свойства, но значительно изменяет строение (в том числе ядерность комплексов), что, как следствие, влияет на растворимость и стабильность соединений.

Таким образом, полученные результаты вносят значительный вклад в развитие координационной химии комплексов 3d-металлов с 5-замещенными производными тетразола. Представленные результаты экспериментов *in vitro* по изучению цитотоксической активности демонстрируют потенциал дальнейших исследований соединений-лидеров в качестве противоопухолевых препаратов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики синтеза 31 нового координационного соединения марганца(II), никеля(II), меди(II) и цинка(II) с 1*H*-тетразол-5-илуксусной кислотой, 5-(4-хлорфенил)-1*H*-тетразолом и производными 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина. Состав и строение полученных соединений доказаны физико-химическими методами (элементный, рентгенофазовый и термогравиметрический анализы, ИК-спектроскопия). Все полученные соединения растворимы в DMSO, а комплексы на основе 5-(4-хлорфенил)-1*H*-тетразола – в этаноле.
2. Методом рентгеноструктурного анализа показано, что депротонированная 1*H*-тетразол-5-илуксусная кислота может координироваться различными способами благодаря наличию шести донорных атомов в структуре лиганда: монодентатно, бидентатно-циклически, бидентатно-мостиковым способом или тридентатно. Депротонированный 5-(4-хлорфенил)-1*H*-тетразол проявляет монодентатный способ координации атомом азота N2 и бидентатно-мостиковый – атомами N1, N2 или N2, N3.
3. Стабильность комплексов в растворах изучена методами кондуктометрии, масс-спектрометрии (ESI MS), ЭПР-, ЯМР- и оптической спектроскопии. Показано, что для комплексов никеля(II) и меди(II) на основе 1*H*-тетразол-5-илуксусной кислоты характерно перераспределение лигандов, а комплексы цинка(II) стабильны в растворе DMSO за исключением $\{[Zn(dmbipy)(L^1)] \cdot H_2O\}_n$, который частично диссоциирует в растворе, теряя молекулу dmbipy. Для моноядерных комплексов марганца(II) и цинка(II) на основе 5-(4-хлорфенил)-1*H*-тетразола характерно перераспределение лигандов, а биядерные комплексы цинка(II) переходят в соответствующие нейтральные мономеры. Все формы, образующиеся при растворении комплексов, стабильны в водных растворах в течение 48 часов.
4. Для всех соединений изучены цитотоксические и цитостатические свойства с помощью метода двойного окрашивания флуоресцентными красителями на опухолевых клеточных линиях Her2 (клетки карциномы гортани), HerG2 (клетки гепатоцеллюлярной карциномы) и MCF7 (клетки аденокарциномы молочной железы). Показано, что для комплексов цинка(II) характерно проявление цитостатических свойств, а марганца(II) и меди(II) – цитотоксических. В обоих случаях установлено влияние используемого производного 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина на активность соединений: при переходе от 2,2'-бипиридина к замещенным производным 1,10-фенантролина наблюдается увеличение значений LC_{50} и IC_{50} . Таким образом, цитотоксическая активность изменяется в следующих рядах:



5. Изучена цитотоксическая активность на неопухолевой клеточной линии MRC5 (фибробласты легкого человека). Для ряда комплексов меди(II) и комплекса цинка(II) с phendione на основе 1*H*-тетразол-5-илуксусной кислоты показана селективность к клеткам HepG2 и MCF7, соответственно. Кроме того, для комплексов марганца(II) на основе 5-(4-хлорфенил)-1*H*-тетразола и 1,10-фенантролин-5,6-диона выявлена селективность к клеткам HepG2 и MCF7. Для соединений-лидеров установлены высокие значения индексов селективности в диапазоне 18-22.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую признательность научному руководителю к.х.н. Елизавете Викторовне Лидер за неоценимую помощь на всех этапах выполнения диссертационной работы, за чуткое научное руководство, за предоставление свободы и творчества в реализации поставленных целей и задач.

Автор выражает благодарность всем соавторам за сотрудничество и помощь в проведении экспериментов и интерпретации результатов: к.б.н. Л.С. Ключову (НИИМББ ФИЦ ФТМ) за помощь в проведении исследований цитотоксической активности, к.х.н. И.В. Ельцову (НГУ) за регистрацию ЯМР-спектров, к.ф.-м.н. А.С. Березину за регистрацию спектров ЭПР, к.ф.-м.н. Д.И. Шевеню за регистрацию масс-спектров; а также сотрудникам Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН к.х.н. А.П. Зубаревой и Н.Н. Комардиной за проведение элементного анализа, А.О. Матвеевой и М.О. Матвеевой за проведение рентгенофазового анализа, к.х.н. А.А. Шаповаловой за съемку ИК-спектров, к.х.н. Т.С. Сухих, к.ф.-м.н. А.С. Сухих, к.х.н. В.Ю. Комарову, к.х.н. В.Н. Юдину, Д.В. Кочелакову, Д.А. Улыбину и Е.А. Санжениковой – за проведение рентгеноструктурного анализа, И.В. Юшиной за съемку спектров диффузного отражения, к.х.н. П.Е. Плюснину за проведение термогравиметрического анализа.

Автор выражает признательность всему коллективу лаборатории металл-органических координационных полимеров, в особенности научной группе – к.х.н. Юлии Андреевне Голубевой, к.х.н. Ксении Сергеевне Смирновой, к.б.н. Любове Сергеевне Ключовой, Елизавете Андреевне Санжениковой и Полине Евгеньевне Савиных – за дружественную атмосферу и неиссякаемый позитив в рабочих буднях, постоянную поддержку и помощь в обсуждении результатов исследования.

Особую благодарность Автор выражает супругу Никите Константиновичу Зайцеву и родителям – маме Оксане Николаевне и папе Андрею Александровичу Ермаковым – за безграничную веру и поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Volarevic V., Djokovic B., Jankovic M.G., Harrell C.R., Fellabaum C., Djonov V. Molecular mechanisms of cisplatin-induced nephrotoxicity: a balance on the knife edge between renoprotection and tumor toxicity // *J. Biomed. Sci.* 2019. Vol. 26. № 1. P. 1–14.
2. McWhinney S.R., Goldberg R.M., McLeod H.L. Platinum neurotoxicity pharmacogenetics // *Mol. Cancer Ther.* 2009. Vol. 8. № 1. P. 10–6.
3. Wheate N.J., Walker S., Craig G.E., Oun R. The status of platinum anticancer drugs in the clinic and in clinical trials // *Dalton Trans.* 2010. Vol. 39. № 35. P. 8113–8127.
4. Shen D.W., Pouliot L.M., Hall M.D., Gottesman M.M. Cisplatin Resistance: A Cellular Self-Defense Mechanism Resulting from Multiple Epigenetic and Genetic Changes // *Pharmacol Rev.* 2012. Vol. 64. № 3. P. 706–721.
5. Bruijninx P.C., Sadler P.J. New trends for metal complexes with anticancer activity // *Curr Opin Chem Biol.* 2008. Vol. 12. № 2. P. 197–206.
6. Marzano C., Pellei M., Tisato F., Santini C. Copper Complexes as Anticancer Agents // *Adv. Anticancer Agents Med Chem.* 2012. Vol. 9. № 2. P. 185–211.
7. Santini C., Pellei M., Gandin V., Porchia M., Tisato F., Marzano C. Advances in copper complexes as anticancer agents // *Chem Rev.* 2014. Vol. 114. № 1. P. 815–862.
8. Tardito S., Marchio L. Copper Compounds in Anticancer Strategies // *Curr Med Chem.* 2009. Vol. 16. № 11. P. 1325–1348.
9. Zehra S., Tabassum S., Arjmand F. Biochemical pathways of copper complexes: progress over the past 5 years // *Drug Discov Today.* 2021. Vol. 26. № 4. P. 1086–1096.
10. Paprocka R., Wiese-Szadkowska M., Janciauskiene S., Kosmalski T., Kulik M., Helmin-Basa A. Latest developments in metal complexes as anticancer agents // *Coord Chem Rev.* 2022. Vol. 452. № 5. 214307.
11. Porchia M., Pellei M., Bello F. Del., Santini C. Zinc Complexes with Nitrogen Donor Ligands as Anticancer Agents // *Molecules.* 2020. Vol. 25. 5814.
12. Derek Beauchamp C.A., Loeb S.J., Vahrenkamp H. Why does nature use zinc-a personal view // *Dalton Trans.* 2007. Vol. 42. P. 4751–4759.
13. Pellei M., Del Bello F., Porchia M., Santini C. Zinc coordination complexes as anticancer agents // *Coord Chem Rev.* 2021. Vol. 445. 214088.
14. Ali B., Iqbal M.A. Coordination Complexes of Manganese and Their Biomedical Applications // *ChemistrySelect.* 2017. Vol. 2. № 4. P. 1586–1604.
15. Bag G., Musib D., Raza M.K., Castonguay A., Roy M. Recent advances on the photo-chemotherapeutic potential of manganese carbonyl complexes // *Polyhedron.* 2024. Vol. 249. 116778.

16. Skyrianou K.C., Efthimiadou E.K., Psycharis V., Terzis A., Kessissoglou D.P., Psomas G. Nickel–quinolones interaction. Part 1 – Nickel(II) complexes with the antibacterial drug sparfloxacin: Structure and biological properties // *J Inorg Biochem.* 2009. Vol. 103. № 12. P. 1617–1625.
17. Ostrovskii V.A., Trifonov R.E., Popova E.A. Medicinal chemistry of tetrazoles // *Russ. Chem. Bull.* 2012. Vol. 61. P. 768–780.
18. Ostrovskii V.A., Koldobskii G.I., Trifonov R.E. Tetrazoles. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III.* 2008. P. 257–423.
19. Singh H., Singh Chawla A., Kapoor V.K., Paul D., Malhotra R.K. Medicinal chemistry of tetrazoles // *Prog Med Chem.* 1980. Vol. 17. P. 151–183.
20. Ostrovskii V.A., Trifonov R.E., Popova E.A. Medicinal chemistry of tetrazoles // *Russian Chemical Bulletin.* 2012. Vol. 61. № 4. P. 768–780.
21. Mohite P.B., Bhaskar V.H. Potential pharmacological activities of tetrazoles in the new millennium // *Int J Pharmtech Res.* 2011. Vol. 3(3). P. 1557-1566.
22. Ostrovskii V.A., Popova E.A., Trifonov R.E. Developments in Tetrazole Chemistry // *Adv Heterocycl Chem.* 2017. Vol. 123. P. 1–62.
23. Wang S.Q., Wang Y.F., Xu Z. Tetrazole hybrids and their antifungal activities // *Eur J Med Chem.* 2019. Vol. 170. P. 225–234.
24. Zhang J., Wang S., Ba Y., Xu Z. Tetrazole hybrids with potential anticancer activity // *Eur J Med Chem.* 2019. Vol. 178. P. 341–351.
25. Popova E.A., Protas A.V., Trifonov R.E. Tetrazole Derivatives as Promising Anticancer Agents. // *Anticancer Agents Med Chem.* 2018. Vol. 17. № 14. P. 1856–1868.
26. Myznikov L.V., Hrabalek A., Koldobskii G.I. Drugs in the tetrazole series // *Chem Heterocycl Compd.* 2007. Vol. 43. № 1. P. 1–9.
27. Myznikov L.V., Hrabalek A., Koldobskii G.I. Drugs in the tetrazole series // *Chem Heterocycl Compd.* 2007. Vol. 43. № 1. P. 1–9.
28. Wei C.X., Bian M., Gong G.H. Tetrazolium Compounds: Synthesis and Applications in Medicine // *Molecules.* 2015. Vol. 20. P. 5528-5553.
29. Myznikov L.V., Vorona S.V., Zevatskii Y.E. Biologically active compounds and drugs in the tetrazole series // *Chem Heterocycl Compd.* 2021. Vol. 57. № 3. P. 224–233.
30. Zou Y., Liu L., Liu J., Liu G. Bioisosteres in Drug Discovery: Focus on Tetrazole // *Future Med Chem.* 2020. Vol. 12. № 2. P. 91–103.
31. Eremina J.A., Smirnova K.S., Klyushova L.S., Berezin A.S., Lider E.V. Synthesis and cytotoxicity evaluation of copper(II) complexes with polypyridines and 5-benzyltetrazole // *J Mol Struct.* 2021. Vol. 1245. 131024.

32. Eremina J.A., Lider E.V., Kuratieva N.V., Samsonenko D.G., Klyushova L.S., Sheven' D.G., Trifonov R.E., Ostrovskii V.A. Synthesis and crystal structures of cytotoxic mixed-ligand copper(II) complexes with alkyl tetrazole and polypyridine derivatives // *Inorganica Chim Acta*. 2021. Vol. 516. 120169.
33. Eremina J.A., Lider E.V., Samsonenko D.G., Sheludyakova L.A., Berezin A.S., Klyushova L.S., Trifonov R.E., Ostrovskii V.A. Mixed-ligand copper(II) complexes with tetrazole derivatives and 2,2'-bipyridine, 1,10-phenanthroline: Synthesis, structure and cytotoxic activity // *Inorg Chim Acta*. 2019. Vol. 487. P. 138–144.
34. Ermakova E.A., Eremina J.A., Smirnova K.S., Klyushova L.S., Kal'nyi D.B., Sukhikh T.S., Zubenko A.A., Fetisov L.N., Kononenko K.N., Lider E.V. Mixed-ligand manganese(II) complexes with 5-phenyltetrazole and polypyridine derivatives: Synthesis, crystal structures and biological activity // *Results Chem*. 2021. Vol. 3. 100239.
35. Eremina J.A., Ermakova E.A., Smirnova K.S., Klyushova L.S., Berezin A.S., Sukhikh T.S., Zubenko A.A., Fetisov L.N., Kononenko K.N., Lider E.V. Cu(II), Co(II), Mn(II) complexes with 5-phenyltetrazole and polypyridyl ligands: Synthesis, characterization and evaluation of the cytotoxicity and antimicrobial activity // *Polyhedron*. 2021. Vol. 206. 115352.
36. Ermakova E.A., Golubeva Y.A., Smirnova K.S., Klyushova L.S., Lider E.V. Structure and Cytotoxic Activity of the Manganese(II) Complex with 5-Methyltetrazole and 4,7-Dimethyl-1,10-Phenanthroline // *J Struct Chem*. 2023. Vol. 64. № 4. P. 540–549.
37. Golubeva Y.A., Smirnova K.S., Klyushova L.S., Berezin A.S., Lider E.V. Cytotoxic Copper(II) Complexes Based on 2,2'-Bipyridine/1,10-Phenanthroline and 5-(4-Chlorophenyl)-1H-tetrazole: Synthesis and Structures // *Russ. J. Coord. Chem*. 2023. Vol. 49. № 9. P. 528–541.
38. Saha M., Vyas K.M., Martins L.M.D.R.S., Martins N.M.R., Pombeiro A.J.L., Mobin S.M., Bhattacharjee D., Bhabak K.P., Mukhopadhyay S. Copper(II) tetrazolato complexes: Role in oxidation catalysis and protein binding // *Polyhedron*. 2017. Vol. 132. P. 53–63.
39. Ma H.Y., Wang W.Q., Yang N., Li X.X., Li Y.W., Shao X. Structure Modulation in Four New Coordination Polymers by In Situ Ligands Synthesis of Anthracene Derivatives and Various Auxiliary N-donor Ligands // *J Clust Sci*. 2016. Vol. 27. № 4. P.1293–1306.
40. Hu T., Liu L., Lv X., Chen X., He H., Dai F., Zhang G., Sun D. Luminescent zinc and cadmium metal-organic frameworks based on tetrazole ligands // *Polyhedron*. 2010. Vol. 29. № 1. P. 296–302.
41. Chen F., Wu M.F., Liu G.N., Wang M.S., Zheng F.K., Yang C., Xu Z.N., Liu Z.F., Guo G.C., Huang J.S. Zinc(II) and Cadmium(II) Coordination Polymers Based on 3-(5H-Tetrazolyl)benzoate Ligand with Different Coordination Modes: Hydrothermal Syntheses,

- Crystal Structures and Ligand-Centered Luminescence // *Eur J Inorg Chem.* 2010. Vol. 31. P. 4982–4991.
42. Wang J., Huang C., Gao K., Wang X., Liu M., Ma H., Wu J., Hou H. Microcrystalline Zinc Coordination Polymers as Single-site Heterogeneous Catalysts for the Selective Synthesis of Mono-oxazolines from Amino Alcohol and Dinitriles // *Chem Asian J.* 2016. Vol. 11. № 12. P. 1856–1862.
 43. Jiao B., Ren Y., Wang W. Crystal structures and the enthalpy changes of liquid-phase reaction of two energetic zinc (II) complexes based on 5,5'-azotetrazolate and two chelated co-ligands // *J Mol Struct.* 2018. Vol. 1171. P. 150–154.
 44. Wang C., Li J., Fan X., Zhao F., Zhang W., Zhang G., et al. 5-Ferrocenyl-1H-tetrazole-Derived Transition-Metal Complexes: Synthesis, Crystal Structures and Catalytic Effects on the Thermal Decomposition of the Main Components of Solid Propellants // *Eur J Inorg Chem.* 2015. 2015. Vol. 6. P. 1012–1021.
 45. Fan X., Wang C., Li J., Zhang G. Zinc(II) and Cadmium(II) Complexes of 5-Ferrocenyl-1H-tetrazole: Synthesis, Structures, and Catalytic Effects on Thermal Decomposition of Energetic Compounds // *Z Anorg Allg Chem.* 2015. Vol. 641. №6. P. 1169–1175.
 46. Zhang X.M., Liu F., Gao W., Huang H., Liu J.P. Six novel coordination polymers based on the 5-(1H-tetrazol-5-yl)isophthalic acid ligand: structures, luminescence, and magnetic properties // *CrystEngComm.* 2018. Vol. 20. № 14. P. 1985–1996.
 47. Saha M., Das M., Nasani R., Choudhuri I., Yousufuddin M., Nayek H.P., Shaikh M.M., Pathaka B., Mukhopadhyay S. Targeted water soluble copper–tetrazolate complexes: interactions with biomolecules and catecholase like activities // *Dalton Trans.* 2015. Vol. 44. № 46. P. 20154–20167.
 48. Esarev I.V., Gurzhiy V.V., Selyutin A.A., Laptchenkova A.V., Poddel'sky A.I., Medvedskiy N.L., Ponyaev A.I. Trifonov R.E., V. Eremin A.V. First example of a click-reaction on the aminate copper complexes: effect of reaction parameters // *Mendeleev Commun.* 2018. Vol. 28. № 6. P. 606–608.
 49. Jia Q.X., Tian H., Yan L., Ma Y., Gao E.Q. Coordination compounds of tetrazolate-5-carboxylate with cobalt(II): Synthesis, structure and magnetic properties // *Inorganica Chim Acta.* 2010. Vol. 363. № 14. P. 3750–3756.
 50. Song W.C., Li J.R., Carolina Sañudo E., Liu J., Bu X.H. Two Dinuclear CuII–Tetrazolate Complexes: Syntheses, Structures, and Magnetic Properties // *Aust J Chem.* 2009. Vol. 62. № 8. P. 941–946.

51. Jia Q.X., Qian X.B., Wu H.H., Wang Q.L., Gao E.Q. Manganese(II) coordination polymers with bis(5-tetrazolyl)methane: Synthesis, structure and magnetic properties // *Inorganica Chim Acta*. 2009. Vol. 362. №7. P. 2213–2216.
52. Liu Z.F., Wu M.F., Zheng F.K., Wang S.H., Zhang M.J., Chen J., Xiao Y., Guo G.C., Wu A.Q. Zinc(II) coordination compounds based on in situ generated 3-(5H-tetrazol)benzaldehyde with diverse modes: hydrothermal syntheses, crystal structures and photoluminescent properties // *CrystEngComm*. 2013. Vol. 15. № 35. P. 7038–7047.
53. Rodríguez-Diéguez A., López-Viseras M.E., Perea-Buceta J.E., Mota A.J., Colacio E. Synthesis, structure, magnetic properties and DFT calculations of novel bis-(5-tetrazolyl)amine copper(II) complexes // *Inorganica Chim Acta*. 2012. Vol. 385. P.73–80.
54. Nasani R., Saha M., Mobin S.M., Mukhopadhyay S. Microwave synthesis of mono- and bis-tetrazolato complexes via 1,3-dipolar cycloaddition of organonitriles with nickel(II)-bound azides: Isolation of 5-substituted tetrazoles from parent complex // *Polyhedron*. 2013. Vol. 55. P. 24–36.
55. Kumari J., Mobin S.M., Mukhopadhyay S., Vyas K.M. Efficient oxidation of benzene catalyzed by Cu(II) tetrazolato complexes under mild conditions // *Inorg Chem Commun*. 2019. Vol. 105. P. 217–220.
56. Nichick M.N., Voitekhovich S.V., Lesnyak V., Matulis V.E., Zheldakova R.A., Lesnikovich A.I., Lesnikovich A. I., Ivashkevich O.A. 1-substituted tetrazole-5-thiol-capped noble metal nanoparticles // *J. Phys. Chem. C*. 2011. Vol. 115. № 34. P. 16928–16933.
57. Nichick M.N., Voitekhovich S.V., Shavel A., Lesnikovich A.I., Ivashkevich O.A. 1-Substituted 5-thiotetrazoles as novel capping agents for stabilization of gold nanoparticles // *Polyhedron*. 2009. Vol. 28. № 14. P. 3138–3142.
58. Voitekhovich S.V., Talapin D.V., Klinke C., Kornowski A., Weller H. CdS nanoparticles capped with 1-substituted 5-thiotetrazoles: Synthesis, characterization, and thermolysis of the surfactant // *Chem. Mater*. 2008. Vol. 20. № 14. P. 4545–4547.
59. Stolzer L., Vigovskaya A., Barner-Kowollik .C, Fruk L. A Self-Reporting Tetrazole-Based Linker for the Biofunctionalization of Gold Nanorods. *Chemistry* // *Chem. - Eur. J*. 2015. Vol. 21. № 41. P. 14309–14313.
60. Massin J., Ducasse L., Toupance T., Olivier C. Tetrazole as a new anchoring group for the functionalization of TiO₂ nanoparticles: A joint experimental and theoretical study // *J. Phys. Chem. C*. 2014. Vol. 118. № 20. P. 10677–10685.

61. Hampel A., Mullah B., Tsou D., Andrus A., Vinavak R. An Efficient Method for the Isolation and Purification of Oligoribonucleotides. *Nucleosides and Nucleotides // Nucleosides, Nucleotides Nucleic Acids*. 1995. Vol. 14. № 1–2. P. 255–2573.
62. Welz R., Müller S. 5-(Benzylmercapto)-1H-tetrazole as activator for 2'-O-TBDMS phosphoramidite building blocks in RNA synthesis // *Tetrahedron Lett*. 2002. Vol. 43. № 5. P. 795–797.
63. Vargeese C., Carter J., Yegge J., Krivjansky S., Settle A., Kropp E., Peterson K., Pieken W. Efficient activation of nucleoside phosphoramidites with 4,5-dicyanoimidazole during oligonucleotide synthesis // *Nucleic Acids Res*. 1998. Vol. 26. № 4. P. 1046–1050.
64. Ocansey E., Darkwa J., Makhubela B.C.E. Chiral-at-Metal: Iridium(III) Tetrazole Complexes With Proton-Responsive P-OH Groups for CO₂ Hydrogenation // *Front Chem*. 2020. Vol. 8. 591353.
65. Go M.J., Lee K.M., Oh C.H., Kang Y.Y., Kim S.H., Park H.R., Kim Y., Lee J. New titanium catalysts containing tetrazole for cycloaddition of CO₂ to epoxides // *Organometallics*. 2013. Vol. 32. № 15. P. 4452–4455.
66. Ocansey E., Darkwa J., Makhubela B.C.E. CO₂ Conversion to formates catalyzed by iridium(III) catalysts precursors with proton responsive OH and NH electron-rich tetrazole ligands // *Mol. Catal*. 2022. Vol. 517. 111979.
67. Nasrollahzadeh M., Nezafat Z., Bidgoli N.S.S., Shafiei N. Use of tetrazoles in catalysis and energetic applications: Recent developments // *Mol. Catal*. 2021. Vol. 513. 111788.
68. Ostrovskii V.A., Chernova E.N., Zhakovskaya Z.A., Pavlyukova Yu.N., Ilyushin M.A., Trifonov R.E. Decomposition products of tetrazoles as starting reagents of secondary chemical and biochemical reactions // *Russ. Chem. Rev*. 2024. Vol. 93. № 8. RCR5118.
69. Lesnikovich A.I., Levchik S.V., Balabanovich A.I., Ivashkevich O.A., Gaponik P.N. The thermal decomposition of tetrazoles // *Thermochim Acta*. 1992. Vol. 200. P.427–441.
70. Singh R.P., Verma R.D., Meshri D.T., Shreeve J.M. Energetic Nitrogen-Rich Salts and Ionic Liquids // *Angew Chem Int. Ed* 2006 Vol. 45. № 22. P. 3584–3601.
71. Stierstorfer J., Tarantik K.R., Klapötke T.M. New Energetic Materials: Functionalized 1-Ethyl-5-aminotetrazoles and 1-Ethyl-5-nitriminotetrazoles. *Chemistry // Chem. - Eur. J*. 2009. Vol. 15. № 23. P. 5775–5792.
72. Fischer D., Klapötke T.M., Piercey D.G., Stierstorfer J. Synthesis of 5-Aminotetrazole-1 N-oxide and Its Azo Derivative: A Key Step in the Development of New Energetic Materials. *Chemistry // Chem. - Eur. J*. 2013. Vol. 19. № 14. P. 4602–4613.
73. Tăbăcaru A., Pettinari C., Galli S. Coordination polymers and metal-organic frameworks built up with poly(tetrazolate) ligands // *Coord Chem Rev*. 2018. Vol. 372. P. 1–30.

74. Hou X., Guo Z., Yang L., Ma H. Four three-dimensional metal–organic frameworks assembled from 1H-tetrazole: Synthesis, crystal structures and thermal properties // *Polyhedron*. 2019. Vol. 160. P. 198–206.
75. Liu J., Wang F., Ding Q.R., Zhang J. Synthesis of an Enantiopure Tetrazole-Based Homochiral CuI,II-MOF for Enantioselective Separation // *Inorg Chem*. 2016. Vol. 55. № 24. P. 12520–12522.
76. Yang J., Zhang S., Feng Z., Cao Y., Zhu D.R. Ba-MOFs with tetrazole-based acetic acids: unusual configuration, novel topology and high proton conductivity // *Dalton Trans*. 2021. Vol. 50. № 34. P. 11975–11985.
77. Mariyam A., Shahid M., Mantasha I., Khan M.S., Ahmad M.S. Tetrazole Based Porous Metal Organic Framework (MOF): Topological Analysis and Dye Adsorption Properties // *J Inorg Organomet Polym Mater*. 2020. Vol. 30. № 6. P. 1935–1943.
78. Popova E.A., Trifonov R.E. Synthesis and biological properties of amino acids and peptides containing a tetrazolyl moiety // *Usp Khim*. 2015. Vol. 84. № 9. P. 891–916.
79. Rostom S.A.F., Ashour H.M.A., Razik H.A.A.E., Fattah A.E.F.H.A.E, El-Din N.N. Azole antimicrobial pharmacophore-based tetrazoles: synthesis and biological evaluation as potential antimicrobial and anticonvulsant agents // *Bioorg Med Chem*. 2009. Vol. 17. № 6. P. 2410–2422.
80. Trifonov R.E., Ostrovskii V.A. Tetrazoles and Related Heterocycles as Promising Synthetic Antidiabetic Agents // *Int. J. Mol. Sci*. 2023. Vol 24. 17190.
81. Stovner L.J., Kolstad .F, Helde G. Radiofrequency denervation of facet joints C2-C6 in cervicogenic headache: a randomized, double-blind, sham-controlled study // *Cephalalgia*. 2004. Vol. 24. № 10. P. 821–830.
82. Nasrollahzadeh M., Sajjadi M., Ghafuri H., Bidgoli N.S.S, Pombeiro A.J.L, Hazra S. Platinum and palladium complexes with tetrazole ligands: Synthesis, structure and applications // *Coord Chem Rev*. 2021. Vol. 446. 214132.
83. Trifonov R.E., Ostrovskii V.A. Protolytic equilibria in tetrazoles // *Russ. J. Org. Chem*. 2006. Vol. 42. № 11. P. 1585–1605.
84. Gaponik P.N., Voitekhovich S.V., Ivashkevich O.A. Metal derivatives of tetrazoles // *Russ. Chem. Rev*. 2006. Vol. 75. № 6. P. 507–539.
85. Popova E.A., Trifonov R.E., Ostrovskii V.A. Advances in the synthesis of tetrazoles coordinated to metal ions. *ARKIVOC*. 2012. Vol. 1. P. 45–65.
86. Aromí G., Barrios L.A., Roubeau O., Gamez P. Triazoles and tetrazoles: Prime ligands to generate remarkable coordination materials // *Coord Chem Rev*. 2011 Vol. 255. № 5–6. P. 485–546.

87. Jia Q.X., Sun W.W., Yao C.F., Wu H.H., Gao E.Q., Liu C.M. CCDC 705426: Experimental Crystal Structure Determination. 2009.
88. Jia Q.X., Sun W.W., Yao C.F., Wu H.H., Gao E.Q., Liu C.M. CCDC 705425: Experimental Crystal Structure Determination. 2009.
89. Rodríguez-Diéguez A., Mota A.J., Cano J., Ruiz J., Choquesillo-Lazarte D., Colacio E. Structure, magnetism and DFT studies of dinuclear and chain complexes containing the tetrazolate-5-carboxylate multidentate bridging ligand // Dalton Trans. 2009 Vol. 32. P. 6335–6344.
90. Hartdegen V., Klapötke T.M., Sproll S.M. Tetrazole-5-carboxylic acid based salts of earth alkali and transition metal cations // Inorg Chem. 2009 Vol. 48. №19. P. 9549–9556.
91. Jia Q.X., Sun W.W., Yao C.F., Wu H.H., Gao E.Q., Liu C.M. CCDC 705423: Experimental Crystal Structure Determination. 2009.
92. Jia Q.X., Wang Y.Q., Yue Q., Wang Q.L., Gao E.Q. Isomorphous CoII and MnII materials of tetrazolate-5-carboxylate with an unprecedented self-penetrating net and distinct magnetic behaviours // Chem Commun. 2008. Vol. 40. P. 4894–4896.
93. Jia Q.X., Sun W.W., Yao C.F., Wu H.H., Gao E.Q., Liu C.M. CCDC 705427: Experimental Crystal Structure Determination. 2009.
94. Jia Q.X., Tian H., Yan L., Ma Y., Gao E.Q. Coordination compounds of tetrazolate-5-carboxylate with cobalt(II): Synthesis, structure and magnetic properties // Inorganica Chim Acta. 2010. Vol. 363. № 14. P. 3750–3756.
95. Wu A.Q., Chen Q.Y., Wu M.F., Zheng F.K., Chen F., Guo G.C., Huang J.S. New copper(ii) and nickel(ii) complexes with bifunctional tetrazolate-5-carboxylate ligands: Syntheses, crystal structures, and magnetic properties // Aust J Chem. 2009. Vol. 62. № 12. 1622–1630.
96. Wriedt M., Sculley J.P., Yakovenko A.A., Ma Y., Halder G.J., Balbuena P.B., Zhou H.C. Low-energy selective capture of carbon dioxide by a pre-designed elastic single-molecule trap // Angew Chem Int Ed Engl. 2012. Vol. 51. № 39. P. 9804–9808.
97. Wriedt M., Zhou H.C. Systematic investigations on magneto-structural correlations of copper(II) coordination polymers based on organic ligands with mixed carboxylic and nitrogen-based moieties // Dalton Trans. 2012. Vol. 41. № 14. P. 4207–4216.
98. Wriedt M., Yakovenko A.A., Halder G.J., Prosvirin A.V., Dunbar K.R., Zhou H.C. Reversible switching from antiferro- to ferromagnetic behavior by solvent-mediated, thermally-induced phase transitions in a trimorphic MOF-based magnetic sponge system // J Am Chem Soc. 2013. Vol. 135. № 10. P. 4040–4050.

99. Wood P.A., Sarjeant A.A., Yakovenko A.A., Ward S.C., Groom C.R. Capturing neon – the first experimental structure of neon trapped within a metal–organic environment // *Chem. Commun.* 2016 Vol. 52. № 65. P. 10048–10051.
100. Wu M.F., Zheng F.K., Wu A.Q., Li Y., Wang M.S., Zhou W.W., Chen F., Guo G.C., Huang J.S. Hydrothermal syntheses, crystal structures and luminescent properties of zinc(II) coordination polymers constructed by bifunctional tetrazolate-5-carboxylate ligands // *CrystEngComm*. 2010. Vol. 12. № 1. P. 260–269.
101. Chen Q.Y., Li Y., Zheng F.K., Zou W.Q., Wu M.F., Guo G.C., Wu A.Q., Huang J.S. A 3D-diamond-like tetrazole-based Zn(II) coordination polymer: Crystal structure, nonlinear optical effect and luminescent property // *Inorg Chem Commun.* 2008. Vol. 11. № 9. P. 969–971.
102. Jia Q.X., Tian H., Gao E.Q. Two Zinc(II) Coordination Polymers of Tetrazolate-5-carboxylate with Self-penetrating Three-dimensional Nets: Synthesis, Structure, and Luminescence Properties // *Z Anorg Allg Chem.* 2014. Vol. 640. № 8–9. P. 1732–1736.
103. Yang G.W., Li Q.Y., Zhou Y., Sha P., Ma Y.S., Yuan R.X. Mn and Cu–Na coordination compounds containing the tetrazole-5-acetato anion (tza) ligands // *Inorg Chem Commun.* 2008. Vol. 11. №7. P. 723–6.
104. Tseng T.W., Luo T.T., Chen S.Y., Su C.C., Chi K.M., Lu K.L. Porous metal-organic frameworks with multiple cages based on tetrazolate ligands: Synthesis, structures, photoluminescence, and gas adsorption properties // *Cryst Growth Des.* 2013. Vol. 13. № 2. P. 510–517.
105. Liu J.X., Gao M.Y., Fang W.H., Zhang L., Zhang J. Bandgap Engineering of Titanium-Oxo Clusters: Labile Surface Sites Used for Ligand Substitution and Metal Incorporation // *Angew Chem Int Ed Engl.* 2016. Vol. 55. № 17. P. 5160–5165.
106. Yang J., Wang J., Wei B., Shen L., Min Y.T., Cheng H.J., Xu Y., Huang J., Wang C.C., Zhang X., Wu M.L., Li Q.Y., Yang G.W. Coordination architectures of copper(II) coordination polymers constructed from bifunctional 5-substituted-tetrazole-carboxylate ligands // *Transition Met. Chem.* 2016. Vol. 41. № 1. P. 35–43.
107. Wu A.Q., Chen Q.Y., Wu M.F., Zheng F.K., Chen F., Guo G.C., Huang J.S. New Copper(ii) and Nickel(ii) Complexes with Bifunctional Tetrazolate-5-carboxylate Ligands: Syntheses, Crystal Structures, and Magnetic Properties // *Aust J Chem.* 2009. Vol. 62. № 12. P. 1622–1630.
108. Song T.Q., Dong J., Gao H.L., Cui J.Z., Zhao B. A unique zinc-organic framework constructed through in situ ligand synthesis for conversion of CO₂ under mild conditions

- and as a luminescence sensor for $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{CrO}_4^{2-}$ // Dalton Trans. 2017. Vol. 46. № 40. P. 13862–13868.
109. Zhang Z., Xiang S., Zheng Q., Rao X., Mondal J.U., Arman H.D., Qian B., Chen B. A rare uninodal 9-connected metal-organic framework with permanent porosity // Cryst Growth Des. 2010. Vol. 10. № 5. P. 2372–2375.
 110. Wu M.F., Zheng F.K., Xu G., Wu A.Q., Li Y., Chen H.F., Liu Z.F., Guo G.C., Huang J.S. Hydrothermal syntheses, structures and luminescent properties of group IIB metal coordination polymers based on bifunctional 1H-tetrazolate-5-acetic acid ligand // Inorg Chem Commun. 2010. Vol. 13. № 2. P. 250–253.
 111. Dong R.T., Ma Z.Y., Chen L.X., Huang L.F., Li Q.H., Hu M.Y., Shen M.Y., Li C.W., Deng H. Zinc and cadmium metal-directed coordination polymers: in situ flexible tetrazole ligand synthesis, structures, and properties // CrystEngComm. 2015. Vol. 17. № 30. P. 5814–5831.
 112. Yélamos C., Gust K.R., Baboul A.G., Heeg M.J., Schlegel H.B., Winter C.H. Early transition metal complexes containing 1,2,4-triazolato and tetrazolato ligands: Synthesis, structure, and molecular orbital studies // Inorg Chem. 2001. Vol. 40. № 25. P. 6451–6462.
 113. Hill M.S., Hitchcock P.B., Smith N. Routes to titanium tetrazole complexes // Polyhedron. 2004. Vol. 23. № 5. P. 801–807.
 114. Bikzhanova G.A., Guzei I.A. Coordination variety of phenyltetrazolato and dimethylamido ligands in dimeric Ti, Zr, and Ta complexes // Acta Crystallogr C Struct Chem. 2024. Vol. 80. № 9. P. 576–583.
 115. Rojas-Dotti C., Moliner N., Lloret F., Martínez-Lillo J. Hexanuclear manganese(III) single-molecule magnets based on oxime and azole-type ligands // Polyhedron. 2019 Vol. 170. P. 223–231.
 116. Stout M.J., Stefan A., Skelton B.W., Sobolev A.N., Massi M., Hochkoeppler A., Stagni S., Simpson P. V. Synthesis and Photochemical Properties of Manganese(I) Tricarbonyl Diimine Complexes Bound to Tetrazolato Ligands // Eur J Inorg Chem. 2020. Vol. 3. P. 292–298.
 117. Guillard R., Jagerovic N., Perrot I., Tabard A., Richard P., Lecomte C. Metalloporphyrins Containing σ -Bonded Nitrogen Axial Ligands. 2. Synthesis and Characterization of Iron(III) Tetrazolato and Triazolato Porphyrin Complexes. Molecular Structure of (5-Methyltetrazolato)(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphinato)iron(III) // Inorg Chem. 1991 Vol. 30. № 1. P. 27–37.
 118. Saha M., Nasani R., Das M., Mobin S.M., Pathak B., Mukhopadhyay S. The effect of remote substitution on the formation of preferential isomers of cobalt(III)-tetrazolate complexes by microwave assisted cycloaddition // Inorg Chem Front. 2014 Vol. 1. № 8. P. 599–610.

119. Saha M., Nasani R., Mobin S.M., Pathak B., Mukhopadhyay S. The effect of remote substitution on formation of preferential geometrical isomer of cobalt(III)–tetrazolato complexes formed via [2 + 3] cycloaddition // *Inorg Chem Commun.* 2013 Vol. 34. P. 62–7.
120. El-Kadri O.M., Heeg M.J., Winter C.H. Tetramethylcyclobutadienecobalt(I) complexes containing pyrazolate or tetrazolate ligands with various coordination modes // *J Organomet Chem.* 2011. Vol. 696. № 10. P. 1975–1981.
121. Zhang X.M., Li P., Gao W., Liu J.P., Gao E.Q. A new cube-based dodecanuclear cobalt(II) cluster with azide and tetrazolate ligands exhibiting ferromagnetic ordering // *Dalton Trans.* 2015. Vol. 44. № 30. P. 13581–13585.
122. Liu C.M., Zhang D.Q., Hao X., Zhu D.B. Calixarene-supported polynuclear cobalt(II) cluster complexes tuned by substitution groups of the second bridging ligands // *Eur J Inorg Chem.* 2012. Vol. 26. P. 4210–4217.
123. Lach J., Perlt E., Kirchner B., Kersting B. Preparation and characterization of dinuclear nickel(II) complexes containing $\text{N}_3\text{Ni}(\mu_1,3\text{-SO}_3\text{R})_2(\mu\text{-RCN}_4)\text{NiN}_3$ cores: Crystal structures and magnetic properties // *Z Anorg Allg Chem.* 2013. Vol. 639. № 3–4. P. 524–532.
124. Lozan V., Voitekhovich S.V., Gaponik P.N., Ivashkevich O.A., Kersting B. CCDC 673547: Experimental Crystal Structure Determination. 2009.
125. Malviya N., Mandal P., Das M., Ganguly R., Mukhopadhyay S. Nickel tetrazolato complexes synthesized by microwave irradiation: Catecholase like activity and interaction with biomolecules // *J Coord Chem.* 2017. Vol. 70. № 2. P. 261–278.
126. Nasani R., Saha M., Mobin S.M., Mukhopadhyay S. Microwave synthesis of mono- and bis-tetrazolato complexes via 1,3-dipolar cycloaddition of organonitriles with nickel(II)-bound azides: Isolation of 5-substituted tetrazoles from parent complex // *Polyhedron.* 2013. Vol. 55. P. 24–36.
127. Saha M., Malviya N., Das M., Choudhuri I., Mobin S.M., Pathak B., Mukhopadhyay S. Effect on catecholase activity and interaction with biomolecules of metal complexes containing differently tuned 5-substituted ancillary tetrazolato ligands // *Polyhedron.* 2017. Vol. 121. P. 155–171.
128. Saha M., Nasani R., Das M., Mahata A., Pathak B., Mobin S.M., Carrella L.M., Rentschler E., Mukhopadhyay S. Limiting nuclearity in formation of polynuclear metal complexes through [2 + 3] cycloaddition: synthesis and magnetic properties of tri- and pentanuclear metal complexes // *Dalton Trans.* 2014. Vol. 43. № 21. P. 8083–93.

129. Shao Z.H., Luo J., Cai R.F., Zhou X.G., Weng L.H., Chen Z.X. Bis(μ -5-phenyltetrazolate- κ 2N2:N3)bis-[(2,2'-bipyridine- κ 2N,N')bis(5-phenyltetrazolate- κ N2)copper(II)] // *Acta Crystallogr Sect E Struct Rep.* 2004. Vol. 60. № 2. P. 225–227.
130. Mosalkova A.P., Voitekhovich S.V., Lyakhov A.S., Ivashkevich L.S., Gaponik P.N., Ivashkevich O.A. Direct synthesis and characterization of new copper(II) and zinc(II) 5-R-tetrazolato complexes [R = Me, Ph, 4-Py] with ethylenediamine and DMSO as coligands // *Z Anorg Allg Chem.* 2012. Vol. 638. № 1. P.103–110.
131. Smirnova K.S., Golubeva Y.A., Lider E.V. Structural Features of the Cu(II) Complex with 5-Phenyltetrazolate Anion and 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridine // *Crystallogr. Rep.* 2022. Vol. 67. № 4. P. 575–580.
132. He X., Lu C.Z., Wu C.D., Chen L.J. A series of one- to three-dimensional copper coordination polymers based on N-heterocyclic ligands // *Eur J Inorg Chem.* 2006 Vol. 12. P. 2491–2503.
133. Ye Q., Li Y.H., Song Y.M., Huang X.F., Xiong R.G., Xue Z. A second-order nonlinear optical material prepared through in situ hydrothermal ligand synthesis // *Inorg Chem.* 2005. Vol. 44. № 10. P. 3618–3625.
134. Song W.C., Li J.R., Song P.C., Tao Y., Yu Q., Tong X.L., Bu X. H. Tuning the framework topologies of Co(II)-doped Zn(II)-tetrazole-benzoate coordination polymers by ligand modifications: structures and spectral studies // *Inorg Chem.* 2009. Vol. 48. № 8. P. 3792–3799.
135. Liu D.S., Sui Y., Chen W.T., Feng P. Two New Nonlinear Optical and Ferroelectric Zn(II) Compounds Based on Nicotinic Acid and Tetrazole Derivative Ligands // *Cryst Growth Des.* 2015. Vol, 15. № 8. P. 4020–4025.
136. Li M.Y., Zhang H.X., Wang F., Zhang J. Synthesis of zeolitic tetrazolate-imidazolate frameworks (ZTIFs) in ethylene glycol // *Inorg Chem Front.* 2018. Vol. 5. № 3. P. 675–678.
137. Saha M., Nasani R., Mobin S.M., Pathak B., Mukhopadhyay S. The effect of remote substitution on formation of preferential geometrical isomer of cobalt(III)-tetrazolato complexes formed via [2 + 3] cycloaddition // *Inorg Chem Commun.* 2013. Vol. 34. P. 62–67.
138. Kumari J., Mobin S.M., Mukhopadhyay S., Vyas K.M. Efficient oxidation of benzene catalyzed by Cu(II) tetrazolato complexes under mild conditions // *Inorg Chem Commun.* 2019. Vol. 105. P. 217–220.
139. L.A. Summers. *Adv. Heterocycl. Chem.* Vol. 22. 1978.
140. Sammes P.G., Yahioğlu G. 1,10-Phenanthroline: a versatile ligand // *Chem Soc Rev.* 1994 Vol. 23. № 5. P. 327–334.

141. Luman C.R., Castellano F.N. Comprehensive Coordination Chemistry. Vol. 1. Elsevier, Oxford, UK, 2004.
142. Anderegg G. Pyridinderivate als Komplexbildner V. Die Metallkomplexe von 1,10-Phenanthrolin und α , α' -Dipyridyl // *Helv Chim Acta*. 1963. Vol. 46. № 6. P. 2397–2410.
143. Lüdtke C., Sobottka S., Heinrich J., Liebing P., Wedepohl S., Sarkar B., Kulak N. Forty Years after the Discovery of Its Nucleolytic Activity: [Cu(phen)₂]²⁺ Shows Unattended DNA Cleavage Activity upon Fluorination. *Chemistry // A European Journal*. 2021 Vol. 27. № 10. P. 3273–3277.
144. Sigman D.S., Mazumder A., Perrin D.M. Chemical nucleases // *Chem Rev*. 2002. Vol. 93. № 6. P. 2295–2316.
145. Sigman D.S., Bruice T.W., Mazumder A., Sutton C.L. Targeted chemical nucleases // *Acc Chem Res*. 2002. Vol. 26. № 3. P. 98–104.
146. De Vizcaya-Ruiz A., Rivero-Müller A., Ruiz-Ramirez L., Howarth J.A., Dobrota M. Hematotoxicity response in rats by the novel copper-based anticancer agent: casiopeina II // *Toxicology*. 2003. Vol. 194. № 1–2. P. 103–113.
147. Serment-Guerrero J., Bravo-Gomez M.E., Lara-Rivera E., Ruiz-Azuara L. Genotoxic assessment of the copper chelated compounds Casiopeinas: Clues about their mechanisms of action // *J Inorg Biochem*. 2017. Vol. 166. P. 68–75.
148. Leal-García M., García-Ortuño L., Ruiz-Azuara L., Gracia-Mora I., Luna-Delvillar J., Sumano H. Assessment of acute respiratory and cardiovascular toxicity of casiopeinas in anaesthetized dogs // *Basic Clin Pharmacol Toxicol*. 2007. Vol. 101. № 3. P. 151–158.
149. Bruker Apex3 software suite: Apex3, SADABS-2016/2 and SAINT, version 2018.7-2; Bruker AXS Inc.: Madison, WI, 2017.
150. Sheldrick G.M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Cryst*. 2015. A71. P. 3–8.
151. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallogr C Struct Chem*. 2015. Vol. 71. № 1. P. 3–8.
152. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program // *J Appl Crystallogr*. 2009. Vol. 42. № 2. P. 339–341.
153. Pinsky M., Avnir D. Continuous symmetry measures. 5. The classical polyhedral // *Inorg Chem*. 1998. Vol. 37. № 21. P. 5575–5582.
154. Stoll S., Schweiger A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR // *J. Magn. Reson*. 2006. Vol. 178. № 1. P. 42–55.

155. Tseng T.W., Luo T.T., Chen S.Y., Su C.C., Chi K.M., Lu K.L. Porous metal-organic frameworks with multiple cages based on tetrazolate ligands: Synthesis, structures, photoluminescence, and gas adsorption properties // *Cryst Growth Des.* 2013. Vol. 13. № 2. P. 510–517.
156. Yang G.W., Li Q.Y., Zhou Y., Sha P., Ma Y.S., Yuan R.X. Mn and Cu-Na coordination compounds containing the tetrazole-5-acetato anion (tza) ligands // *Inorg Chem Commun.* 2008. Vol. 11. № 7. P. 723–726.
157. Zhang Z., Xiang S., Zheng Q., Rao X., Mondal J.U., Arman H.D., Qian B., Chen B. A rare uninodal 9-connected metal-organic framework with permanent porosity // *Cryst Growth Des.* 2010 Vol. 10. № 5. P. 2372–2375.
158. Wu M.F., Zheng F.K., Wu A.Q., Li Y., Wang M.S., Zhou W.W., Chen F., Guo G.C., Huang J.S.. Hydrothermal syntheses, crystal structures and luminescent properties of zinc(II) coordination polymers constructed by bifunctional tetrazolate-5-carboxylate ligands // *CrystEngComm.* 2010. Vol. 12. № 1. P. 260–269.
159. Ermakova E.A., Golubeva Y.A., Smirnova K.S., Klyushova L.S., Sheven' D.G., Lider E.V. Synthesis, structural characterization, and cytotoxicity of nickel(II) complexes with 1H-tetrazole-5-acetic acid and oligopyridines // *Transition Met. Chem.* 2024. Vol. 49. № 3. P. 183–193.
160. Ermakova E.A., Golubeva Y.A., Smirnova K.S., Klyushova L.S., Berezin A.S., Fetisov L.N., Svyatogorova A.E., Andros N.O., Zubenko A.A., Lider E.V. Cytotoxic mixed-ligand copper(II) complexes with 1H-tetrazole-5-acetic acid and oligopyridine derivatives // *New Journal of Chemistry.* 2023. Vol. 47. № 19. P. 9472–9482.
161. Bhaskar Rao T., Narayana M.A. Quantitative Estimation of the Admixture in the Ground State Wave Function of Cu^{2+} in Low-Symmetry Crystal Fields // *Zeitschrift für Naturforschung A.* 1981. Vol. 106. № 2. P. 601–606.
162. Ermakova E.A., Golubeva J.A., Smirnova K.S., Klyushova L.S., Eltsov I.V., Zubenko A.A., Fetisov L.N., Svyatogorova A.E., Lider E.V. Bioactive mixed-ligand zinc(II) complexes with 1H-tetrazole-5-acetic acid and oligopyridine derivatives // *Polyhedron.* 2023. Vol. 230. 116213.
163. Ermakova E.A., Golubeva Y.A., Smirnova K.S., Klyushova L.S., Eltsov I.V., Sheven' D.G., Fetisov L.N., Svyatogorova A.E., Zubenko A.A., Lider E.V. Synthesis, structure and biological properties of the zinc(II) complexes with 5-(4-chlorophenyl)-1H-tetrazole and oligopyridine derivatives // *Inorganica Chim Acta.* 2024. Vol. 571. 122217.
164. Ghosh S., Reddy C.M., Desiraju G.R. Hexaiodobenzene: A redetermination at 100 K // *Acta Crystallogr Sect E Struct Rep.* 2007. Vol. 63. № 2. P. 910–911.

165. Bosch E., Barnes C.L. Triangular Halogen-Halogen-Halogen Interactions as a Cohesive Force in the Structures of Trihalomesitylenes // *Cryst Growth Des.* 2002. Vol. 2. № 4. P. 299–302.
166. Steer R.J., Watkins S.F., Woodward P. Crystal and molecular structure of hexaiodobenzene // *J. Chem. Soc. C.* 1970. Vol. 0. № 2. P. 403–408.
167. Varadwaj P.R., Varadwaj A., Marques H.M. Halogen Bonding: A Halogen-Centered Noncovalent Interaction Yet to Be Understood // *Inorganics.* 2019. Vol. 7. P. 40.
168. Ali I., Wani W.A., Saleem K. Empirical Formulae to Molecular Structures of Metal Complexes by Molar Conductance. *Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met. Chem.* 2013. Vol. 43. № 9. P. 1162–1170.
169. Eremina J.A., Ermakova E.A., Smirnova K.S., Klyushova L.S., Berezin A.S., Sukhikh T.S., Zubenko A.A., Fetisov L.N., Kononenko K.N., Lider E.V. Cu(II), Co(II), Mn(II) complexes with 5-phenyltetrazole and polypyridyl ligands: Synthesis, characterization and evaluation of the cytotoxicity and antimicrobial activity // *Polyhedron.* 2021. Vol. 206. 115352.
170. Eremina J.A., Lider E.V., Samsonenko D.G., Sheludyakova L.A., Berezin A.S., Klyushova L.S., Trifonov R.E., Ostrovskii V.A. Mixed-ligand copper(II) complexes with tetrazole derivatives and 2,2'-bipyridine, 1,10-phenanthroline: Synthesis, structure and cytotoxic activity // *Inorganica Chim Acta.* 2019. Vol. 487. P. 138–144.
171. Bravo-Gómez M.E., García-Ramos J.C., Gracia-Mora I., Ruiz-Azuara L. Antiproliferative activity and QSAR study of copper(II) mixed chelate [Cu(N-N)(acetylacetonato)]NO₃ and [Cu(N-N)(glycinato)]NO₃ complexes, (Casiopéínas) // *J Inorg Biochem.* 2009. Vol. 103. № 2. P. 299–309.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П1. Кристаллографические данные и детали рентгеноструктурного эксперимента

Соединение	1a	2	3a	7a
Брутто-формула	C ₃₅ H ₄₂ N ₈ NiO ₆	C ₂₇ H ₁₉ N ₈ NiO _{2,5}	C ₃₁ H ₃₈ N ₈ NiO ₄	C ₃₂ H ₃₀ Cl ₂ Cu ₂ N ₁₂ O ₈ S
М, г/моль	729,47	554,18	645,38	940,72
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Триклинная	Моноклинная
Пр, группа	P2 ₁ /n	P-1	P-1	P2 ₁ /c
a, Å	11,5478(4)	9,9312(2)	11,1932(4)	19,0581(7)
b, Å	10,8419(3)	10,5412(2)	11,3435(4)	9,1854(4)
c, Å	27,8588(10)	12,3255(3)	14,4244(6)	21,4525(9)
α , °	90	78,0050(10)	104,7780(10)	90
β , °	90,6910(10)	74,4900(10)	102,398(2)	101,2310(10)
γ , °	90	73,0250(10)	109,2450(10)	90
V, Å ³	3487,7(2)	1177,31	1579,84(10)	3683,5(3)
Z	4	2	2	4
$\rho_{\text{вычис.}}$, г/см ³	1,389	1,538	1,163	1,696
μ , мм ⁻¹	0,614	0,869	0,648	1,426
Размер кристалла, мм ³	0,175×0,125×0,1	0,144×0,101×0,084	0,095×0,07×0,043	0,08×0,06×0,03
Диапазон сканирования по 2 θ , °	4,762 – 55,082	4,396 – 66,382	4,148 – 53,528	4,06 – 56,65
Диапазон индексов hkl	-14 ≤ h ≤ 14 -14 ≤ k ≤ 14 -36 ≤ l ≤ 36	-15 ≤ h ≤ 15 -16 ≤ k ≤ 16 -18 ≤ l ≤ 18	-14 ≤ h ≤ 13 -14 ≤ k ≤ 14 -18 ≤ l ≤ 18	-16 ≤ h ≤ 25 -12 ≤ k ≤ 12 -28 ≤ l ≤ 28
Число отражений измеренных / независимых	36430 / 8006	35221 / 8969	15485 / 6685	50153 / 9177
R _{int} и R _{sigma}	R _{int} = 0,0563 R _{sigma} = 0,0511	R _{int} = 0,0420 R _{sigma} = 0,0392	R _{int} = 0,0413 R _{sigma} = 0,0665	R _{int} = 0,0626 R _{sigma} = 0,0675
Количество ограничений / параметров	1 / 469	0 / 343	0 / 347	0 / 525
Добротность по F ²	1,033	1,041	1,063	1,156
R-факторы [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0,0434, wR ₂ = 0,0979	R ₁ = 0,0372, wR ₂ = 0,0878	R ₁ = 0,0465, wR ₂ = 0,1129	R ₁ = 0,0899, wR ₂ = 0,1948
R-факторы (для всех отражений)	R ₁ = 0,0664, wR ₂ = 0,1071	R ₁ = 0,0448, wR ₂ = 0,0930	R ₁ = 0,0679, wR ₂ = 0,1209	R ₁ = 0,1192, wR ₂ = 0,2078
Остаточная электронная плотность (max/min), e Å ⁻³	0,36 / -0,38	0,48 / -0,41	0,29 / -0,41	2,34 / -1,30
CCDC номер	2298875	2298874	2298873	2223376

Таблица III. Кристаллографические данные и детали рентгеноструктурного эксперимента

Соединение	8 ·2,5nH ₂ O	8a	9	9a
Брутто-формула	C ₁₅ H ₁₅ CuN ₆ O _{4,5}	C ₃₆ H ₃₆ Cu ₃ N ₂₀ O ₁	C ₁₅ H ₁₄ CuN ₆ O ₂	C ₁₈ H ₁₈ CuN ₁₀ O ₄
М, г/моль	414,87	1179,43	373,86	501,96
Сингония	<i>Моноклинная</i>	<i>Моноклинная</i>	<i>Моноклинная</i>	<i>Моноклинная</i>
Пр, группа	<i>P2₁/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
a, Å	9,1842(2)	12,9458(4)	11,1628(6)	11,5059(5)
b, Å	17,3175(5)	19,8921(6)	18,0968(10)	21,8114(9)
c, Å	20,4838(7)	17,8258(5)	7,7861(4)	8,6454(4)
α, °	90	90	90	90
β, °	96,1010(10)	96,840(1)	106,210(2)	110,5490(10)
γ, °	90	90	90	90
V, Å ³	3239,44(16)	4557,8(2)	1510,35(14)	2031,60(15)
Z	4	4	4	4
ρ _{вычис.} , г/см ³	1,701	1,672	1,644	1,641
μ, мм ⁻¹	1,389	1,474	1,468	1,127
Размер кристалла, мм ³	0,15×0,1×0,01	0,1×0,05×0,03	0,14×0,09×0,05	0,1×0,05×0,03
Диапазон сканирования по 2θ, °	4,00 – 56,59	3,77 – 51,38	4,42 – 54,25	3,78 – 51,37
Диапазон индексов hkl	-11 ≤ h ≤ 12 -23 ≤ k ≤ 19 -27 ≤ l ≤ 25	-15 ≤ h ≤ 15 -24 ≤ k ≤ 24 -21 ≤ l ≤ 21	-13 ≤ h ≤ 14 -23 ≤ k ≤ 23 -9 ≤ l ≤ 9	-14 ≤ h ≤ 14 -26 ≤ k ≤ 26 -10 ≤ l ≤ 10
Число отражений измеренных / независимых	19262 / 8000	21633 / 4347	16480 / 3319	20793 / 3856
R _{int} и R _{sigma}	R _{int} = 0,0476 R _{sigma} = 0,0701	R _{int} = 0,0725 R _{sigma} = 0,0579	R _{int} = 0,0517 R _{sigma} = 0,0405	R _{int} = 0,0960 R _{sigma} = 0,0761
Количество ограничений / параметров	0 / 493	2 / 351	0 / 219	0 / 300
Добротность по F ²	1,034	1,056	1,043	1,040
R-факторы [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0,0475 wR ₂ = 0,0991	R ₁ = 0,0471 wR ₂ = 0,1151	R ₁ = 0,0411 wR ₂ = 0,0847	R ₁ = 0,0604 wR ₂ = 0,1285
R-факторы (для всех отражений)	R ₁ = 0,0747 wR ₂ = 0,1120	R ₁ = 0,0733 wR ₂ = 0,1287	R ₁ = 0,0524 wR ₂ = 0,0890	R ₁ = 0,0978 wR ₂ = 0,1435
Остаточная электронная плотность (max/min), e Å ⁻³	0,50 / -0,69	0,75/-0,52	0,44/-0,45	1,17 / -0,48
CCDC номер	2221803	2221804	2221807	2221806

Таблица III. Кристаллографические данные и детали рентгеноструктурного эксперимента

Соединение	9b	10	10a	11a
Брутто-формула	C ₄₀ H ₄₈ Cu ₃ N ₂₀ O ₁₂	C ₁₃ H ₁₀ CuN ₆ O ₂	C ₁₃ H ₁₂ CuN ₆ O ₃	C ₁₇ H ₂₂ N ₆ O ₆ Zn
М, г/моль	1193,60	345,81	363,83	471,77
Сингония	<i>Моноклинная</i>	<i>Ромбическая</i>	<i>Триклинная</i>	<i>Моноклинная</i>
Пр, группа	<i>P2₁/n</i>	<i>Pbca</i>	<i>P-1</i>	<i>P2₁/n</i>
a, Å	13,6079(4)	8,6431(2)	7,3702(2)	16,8919(8)
b, Å	9,0225(2)	16,2056(3)	10,2412(2)	6,6363(3)
c, Å	19,8301(5)	18,2899(4)	10,3398(3)	17,1584(7)
α , °	90	90	71,3900(10)	90
β , °	93,8720(10)	90	70,1300(10)	100,837(2)
γ , °	90	90	73,8830(10)	90
V, Å ³	2429,13(11)	2561,80(9)	682,97(3)	1889,15(15)
Z	2	8	2	4
$\rho_{\text{вычис.}}$, г/см ³	1,629	1,793	1,769	1,659
μ , мм ⁻¹	1,384	1,723	1,626	1,351
Размер кристалла, мм ³	0,14×0,1×0,04	0,2×0,08×0,04	0,15×0,15×0,04	0,15×0,05×0,05
Диапазон сканирования по 2 θ , °	4,12 – 61,02	4,45 – 69,96	4,27 – 66,44	3,754 – 61,108
Диапазон индексов hkl	-19 ≤ h ≤ 16 -12 ≤ k ≤ 12 -28 ≤ l ≤ 28	-13 ≤ h ≤ 13 -26 ≤ k ≤ 26 -29 ≤ l ≤ 29	-11 ≤ h ≤ 11 -14 ≤ k ≤ 15 -15 ≤ l ≤ 15	-24 ≤ h ≤ 24 -8 ≤ k ≤ 9 -24 ≤ l ≤ 20
Число отражений измеренных / независимых	31733 / 7411	37498 / 5634	14229 / 5222	24946 / 5776
R _{int} и R _{sigma}	R _{int} = 0,0483 R _{sigma} = 0,0445	R _{int} = 0,0645 R _{sigma} = 0,0405	R _{int} = 0,0347 R _{sigma} = 0,0408	R _{int} = 0,0736 R _{sigma} = 0,0793
Количество ограничений / параметров	2 / 333	0 / 199	0 / 209	0 / 281
Добротность по F ²	1,049	1,161	0,852	1,041
R-факторы [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0,0542 wR ₂ = 0,1469	R ₁ = 0,0929 wR ₂ = 0,1870	R ₁ = 0,0340 wR ₂ = 0,0840	R ₁ = 0,0446 wR ₂ = 0,0959
R-факторы (для всех отражений)	R ₁ = 0,00763 wR ₂ = 0,1642	R ₁ = 0,1067 wR ₂ = 0,1933	R ₁ = 0,0403 wR ₂ = 0,0894	R ₁ = 0,0832 wR ₂ = 0,1137
Остаточная электронная плотность (max/min), e Å ⁻³	1,92 / -0,90	2,48/-1,45	0,67/-0,40	0,85 / -0,52
CCDC номер	2221808	2221809	2221805	2110410

Таблица III. Кристаллографические данные и детали рентгеноструктурного эксперимента

Соединение	14	16	17	18
Брутто-формула	C ₁₅ H ₁₆ N ₆ O ₃ Zn	C ₂₆ H ₂₂ Cl ₂ MnN ₁₀ O ₆	C ₂₈ H ₂₈ Cl ₂ MnN ₁₀ O ₄	C ₅₂ H ₄₄ Cl ₆ Mn ₂ N ₂₀ O ₈
М, г/моль	393,71	696,37	694,44	1399,65
Сингония	<i>Моноклинная</i>	<i>Триклинная</i>	<i>Триклинная</i>	<i>Триклинная</i>
Пр, группа	<i>Cc</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>
a, Å	7,4093(3)	9,3229(8)	7,9066(2)	7,4958(2)
b, Å	19,9209(7)	9,5493(9)	9,7965(2)	20,8550(5)
c, Å	11,0014(4)	18,0896(16)	20,6417(4)	20,8872(5)
α, °	90	82,888(3)	80,3090(10)	110,0150(10)
β, °	102,6540(10)	79,824(3)	79,1440(10)	94,4450(10)
γ, °	90	67,944(3)	84,7520(10)	98,0600(10)
V, Å ³	1584,36(10)	1466,2(2)	1544,87(6)	3009,91(13)
Z	4	2	2	2
ρ _{вычис.} , г/см ³	1,651	1,577	1,493	1,544
μ, мм ⁻¹	1,580	0,693	0,653	0,757
Размер кристалла, мм ³	0,144×0,088×0,036	0,152×0,114×0,074	0,12×0,08×0,03	0,3×0,05×0,02
Диапазон сканирования по 2θ, °	4,09 – 60,988	4,584 – 63,036	4,226 – 61,192	3,466 – 52,842
Диапазон индексов hkl	-10 ≤ h ≤ 10 -28 ≤ k ≤ 28 -15 ≤ l ≤ 15	-13 ≤ h ≤ 13 -14 ≤ k ≤ 14 -26 ≤ l ≤ 26	-11 ≤ h ≤ 11 -14 ≤ k ≤ 13 -29 ≤ l ≤ 29	-9 ≤ h ≤ 9 -26 ≤ k ≤ 26 -26 ≤ l ≤ 25
Число отражений измеренных / независимых	11940 / 4276	30513 / 9744	29033 / 9448	30503 / 12299
R _{int} и R _{sigma}	R _{int} = 0,0346 R _{sigma} = 0,0489	R _{int} = 0,0351 R _{sigma} = 0,0366	R _{int} = 0,0491 R _{sigma} = 0,0575	R _{int} = 0,0380 R _{sigma} = 0,0558
Количество ограничений / параметров	2 / 232	0 / 412	2 / 418	3 / 835
Добротность по F ²	1,030	1,056	1,026	1,022
R-факторы [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0,0328 wR ₂ = 0,0632	R ₁ = 0,0346, wR ₂ = 0,0898	R ₁ = 0,0458, wR ₂ = 0,0984	R ₁ = 0,0567, wR ₂ = 0,1198
R-факторы (для всех отражений)	R ₁ = 0,0363 wR ₂ = 0,0668	R ₁ = 0,0421, wR ₂ = 0,0951	R ₁ = 0,0661, wR ₂ = 0,1118	R ₁ = 0,0788, wR ₂ = 0,1302
Остаточная электронная плотность (max/min), e Å ⁻³	0,49 / -0,34	0,56 / -0,65	0,42 / -0,49	1,04 / -0,47
CCDC номер	2110411	—	—	—

Таблица П1. Кристаллографические данные и детали рентгеноструктурного эксперимента

Соединение	19	20	21	22
Брутто-формула	$C_{26}H_{22}Cl_2MnN_{10}O_3$	$C_{28}H_{34}Cl_2MnN_{10}O_5S$	$C_{48}H_{44}Cl_4Mn_2N_{20}O_6$	$C_{38}H_{32}Cl_4MnN_{12}O_5$
М, г/моль	648,37	748,55	1248,71	933,49
Сингония	<i>Моноклинная</i>	<i>Моноклинная</i>	<i>Триклинная</i>	<i>Моноклинная</i>
Пр, группа	<i>P2₁/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>P1</i>	<i>P2₁/n</i>
a, Å	7,4882(3)	46,5651(10)	7,3832(15)	13,5789(3)
b, Å	38,7811(12)	7,63300(10)	9,7791(19)	13,3825(3)
c, Å	10,0550(3)	20,0579(4)	21,135(5)	22,5554(7)
α , °	90	90	93,186(7)	90
β , °	106,7030(10)	103,4790(10)	98,992(7)	101,039(3)
γ , °	90	90	111,897(5)	90
V, Å ³	2796,78(16)	6932,8(2)	1387,6(5)	4022,92(18)
Z	4	8	1	4
$\rho_{\text{вычис.}}$, г/см ³	1,540	1,434	1,494	1,541
μ , мм ⁻¹	0,713	0,647	0,715	0,655
Размер кристалла, мм ³	0,12×0,05×0,05	0,157×0,095×0,052	0,2×0,1×0,01	0,12×0,1×0,055
Диапазон сканирования по 2 θ , °	4,358 – 63,046	4,144 – 52,758	4,524 – 48,808	3,68 – 57,478
Диапазон индексов hkl	-11 ≤ h ≤ 11 -57 ≤ k ≤ 52 -14 ≤ l ≤ 14	-52 ≤ h ≤ 58, -9 ≤ k ≤ 9, -25 ≤ l ≤ 24	-8 ≤ h ≤ 8 -11 ≤ k ≤ 11 -24 ≤ l ≤ 24	-18 ≤ h ≤ 11 -15 ≤ k ≤ 16 -30 ≤ l ≤ 30
Число отражений измеренных / независимых	71304 / 9294	36383 / 7100	13085 / 8199	17229 / 9146
R _{int} и R _{sigma}	R _{int} = 0,0352 R _{sigma} = 0,0203	R _{int} = 0,0518 R _{sigma} = 0,0383	R _{int} = 0,0691 R _{sigma} = 0,1339	R _{int} = 0,0174 R _{sigma} = 0,0295
Количество ограничений / параметров	1 / 384	2 / 440	441 / 731	2 / 556
Добротность по F ²	1,029	1,035	1,042	1,094
R-факторы [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0,0336, wR ₂ = 0,0850	R ₁ = 0,0373, wR ₂ = 0,0893	R ₁ = 0,0933, wR ₂ = 0,2139	R ₁ = 0,0814, wR ₂ = 0,2279
R-факторы (для всех отражений)	R ₁ = 0,0423, wR ₂ = 0,0901	R ₁ = 0,0499, wR ₂ = 0,0987	R ₁ = 0,1178, wR ₂ = 0,2346	R ₁ = 0,0975, wR ₂ = 0,2408
Остаточная электронная плотность (max/min), e Å ⁻³	0,48 / -0,51	0,73 / -0,43	2,21 / -0,59	2,29 / -1,06
CCDC номер	—	—	—	—

Таблица П1. Кристаллографические данные и детали рентгеноструктурного эксперимента

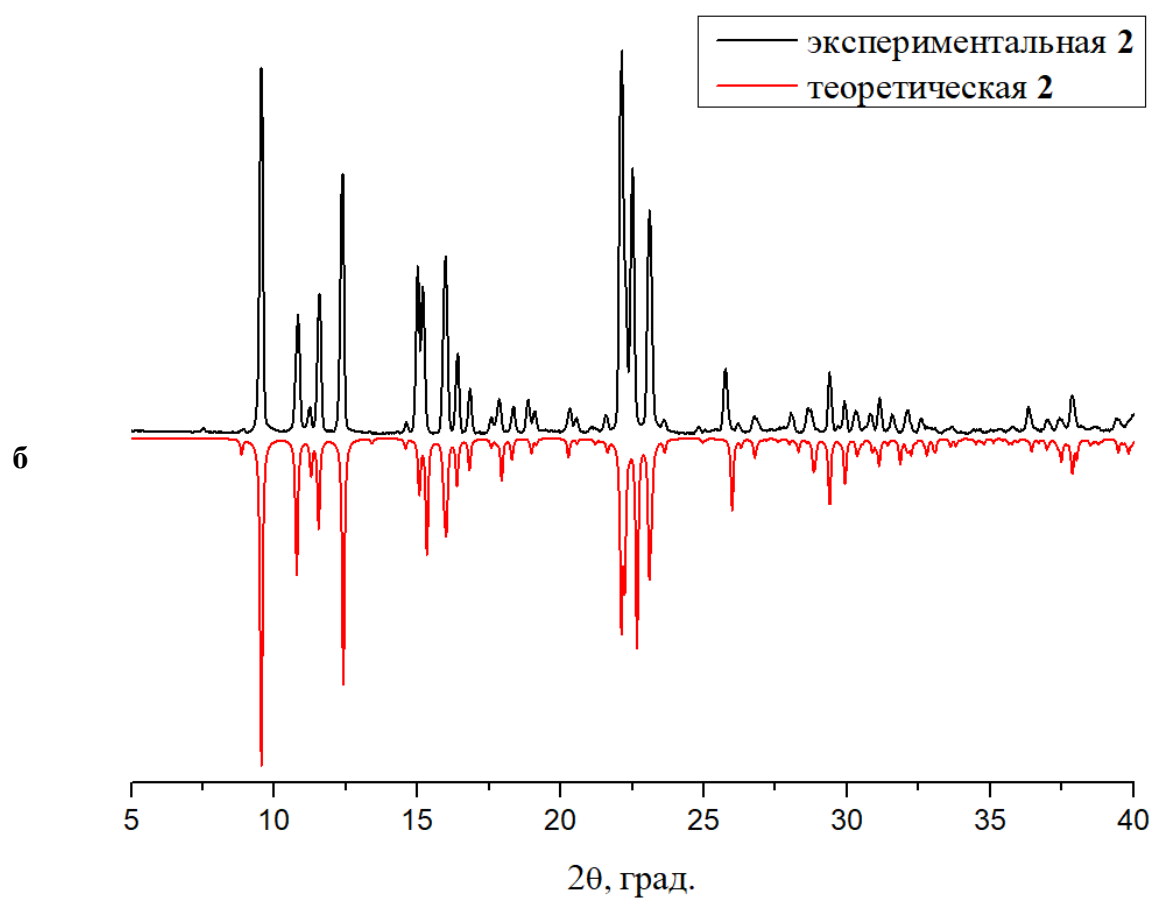
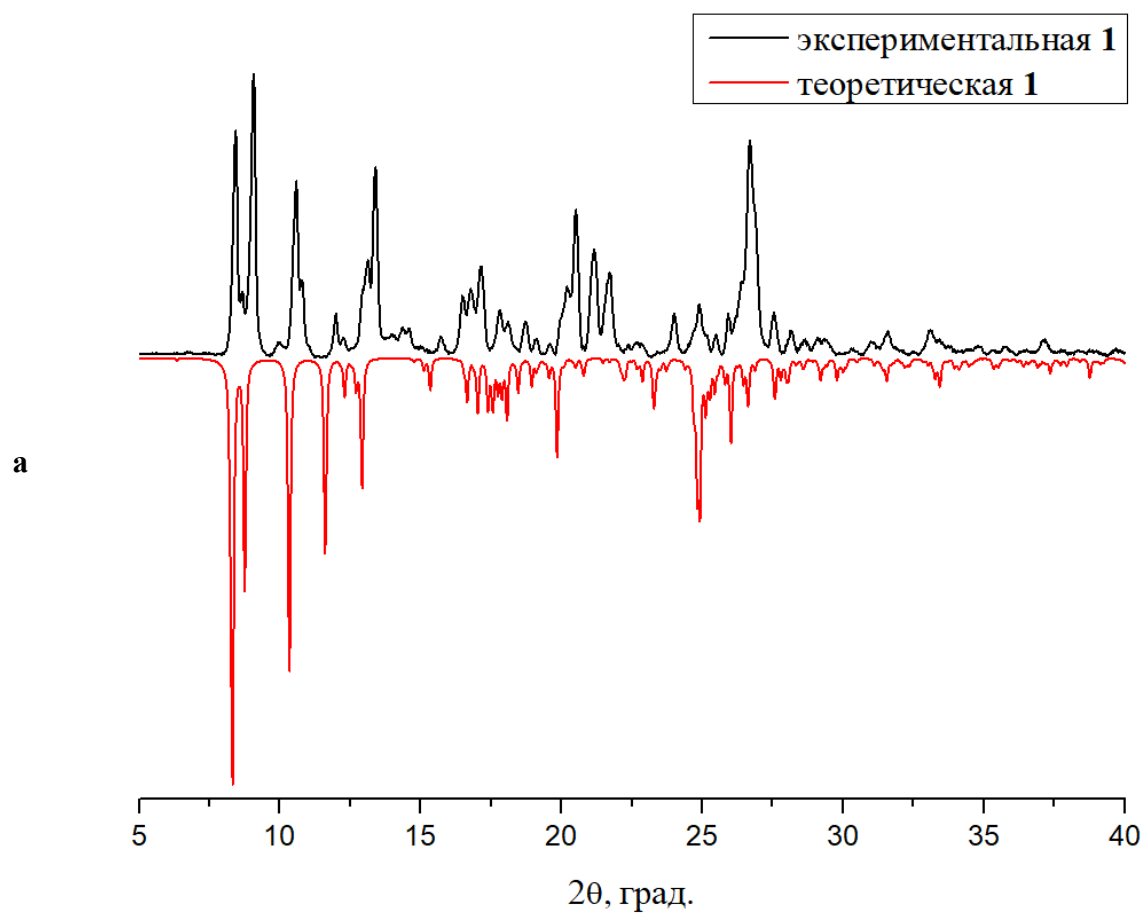
Соединение	23	24	25	26a
Брутто-формула	$C_{38}H_{26}Cl_2MnN_{12}O_7$	$C_{42}H_{32,48}Cl_2MnN_{12}O_{0,24}$	$C_{38}H_{24}Cl_2MnN_{12}$	$C_{60}H_{52}Cl_4N_{20}O_2Zn_2$
М, г/моль	888,55	835,00	774,53	1357,8
Сингония	<i>Триклинная</i>	<i>Моноклиная</i>	<i>Триклинная</i>	<i>Моноклиная</i>
Пр, группа	<i>P-1</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P-1</i>	<i>P2₁/c</i>
a, Å	10,1780(8)	14,6937(16)	10,4254(2)	14,3315(8)
b, Å	12,0133(9)	23,550(3)	13,7006(2)	17,7388(10)
c, Å	15,9053(14)	11,1081(12)	14,3237(2)	11,8714(6)
α , °	81,314(3)	90	102,5980(10)	90
β , °	75,147(3)	94,494(4)	109,9000(10)	98,354(2)
γ , °	76,554(2)	90	106,6120(10)	90
V, Å ³	1819,6(3)	3832,1(7)	1726,81(5)	2986,0(3)
Z	2	4	2	2
$\rho_{\text{вычис.}}$, г/см ³	1,622	1,447	1,490	1,510
μ , мм ⁻¹	0,582	0,535	0,586	1,046
Размер кристалла, мм ³	0,11×0,07×0,045	0,104×0,062×0,013	0,16×0,12×0,07	0,28×0,18×0,08
Диапазон сканирования по 2 θ , °	3,502 – 52,76	3,458 – 49,548	3,228 – 66,342	4,16 – 56,62
Диапазон индексов hkl	-11 ≤ h ≤ 12 -13 ≤ k ≤ 15 -19 ≤ l ≤ 19	-17 ≤ h ≤ 17 -27 ≤ k ≤ 27 -12 ≤ l ≤ 13	-16 ≤ h ≤ 15 -21 ≤ k ≤ 21 -22 ≤ l ≤ 22	-19 ≤ h ≤ 19 -23 ≤ k ≤ 23 -15 ≤ l ≤ 15
Число отражений измеренных / независимых	15682 / 7346	31630 / 6552	38120 / 13136	50332 / 7409
R _{int} и R _{sigma}	R _{int} = 0,0555 R _{sigma} = 0,0928	R _{int} = 0,0789 R _{sigma} = 0,0829	R _{int} = 0,0388 R _{sigma} = 0,0481	R _{int} = 0,0569 R _{sigma} = 0,0393
Количество ограничений / параметров	2 / 550	0 / 531	0 / 478	0 / 401
Добротность по F ²	0,977	1,016	1,041	1,023
R-факторы [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0,0532, wR ₂ = 0,1083	R ₁ = 0,0537, wR ₂ = 0,1190	R ₁ = 0,0479, wR ₂ = 0,1162	R ₁ = 0,0345 wR ₂ = 0,0778
R-факторы (для всех отражений)	R ₁ = 0,0933, wR ₂ = 0,1272	R ₁ = 0,1009, wR ₂ = 0,1419	R ₁ = 0,0666, wR ₂ = 0,1282	R ₁ = 0,0551 wR ₂ = 0,0855
Остаточная электронная плотность (max/min), e Å ⁻³	0,44 / -0,41	0,55 / -0,30	1,43 / -0,50	0,84 / -0,32
CCDC номер	—	—	—	2322264

Таблица П1. Кристаллографические данные и детали рентгеноструктурного эксперимента

Соединение	26б	26в	27а	28
Брутто-формула	$C_{32}H_{32}Cl_2N_{10}O_2S_2Zn$	$C_{89}H_{83}Cl_4N_{24}O_{4,5}S_{2,5}Zn_2$	$C_{56}H_{44}Cl_4N_{20}O_2Zn_2$	$C_{52}H_{40}Cl_4N_{20}Zn_2$
М, г/моль	789,1	1913,5	1301,7	1217,6
Сингония	<i>Тригональная</i>	<i>Моноклинная</i>	<i>Моноклинная</i>	<i>Моноклинная</i>
Пр, группа	<i>R-3</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
a, Å	31,5734(7)	18,4646(10)	14,320(3)	17,0002(9)
b, Å	31,5734(7)	29,9346(17)	16,928(3)	10,2524(5)
c, Å	18,5233(12)	18,3370(11)	11,646(2)	30,5853(16)
α , °	90	90	90	90
β , °	90	90	96,366(7)	96,261(2)
γ , °	120	90	90	90
V, Å ³	15991,6(13)	10135,4(10)	2805,6(9)	5299,0(5)
Z	18	4	2	4
$\rho_{\text{вычис.}}$, г/см ³	1,329	1,254	1,541	1,526
μ , мм ⁻¹	0,938	0,689	1,109	1,166
Размер кристалла, мм ³	0,09×0,06×0,025	0,08×0,07×0,02	0,12×0,06×0,02	0,11×0,05×0,05
Диапазон сканирования по 2 θ , °	3,70 – 63,03	2,604 – 59,156	3,74 – 49,61	3,40 – 63,08
Диапазон индексов hkl	- 38 ≤ h ≤ 44 - 46 ≤ k ≤ 40 - 22 ≤ l ≤ 23	- 23 ≤ h ≤ 25 - 41 ≤ k ≤ 41 - 25 ≤ l ≤ 21	- 16 ≤ h ≤ 16 - 19 ≤ k ≤ 19 - 13 ≤ l ≤ 13	24 ≤ h ≤ 24 - 15 ≤ k ≤ 14 - 41 ≤ l ≤ 42
Число отражений измеренных / независимых	47188 / 10524	119630 / 28395	22861 / 4801	113244 / 16883
R _{int} и R _{sigma}	R _{int} = 0,0541 R _{sigma} = 0,0535	R _{int} = 0,1290 R _{sigma} = 0,1503	R _{int} = 0,1132 R _{sigma} = 0,0963	R _{int} = 0,0410 R _{sigma} = 0,0341
Количество ограничений / параметров	0 / 410	0 / 1225	0 / 381	0 / 707
Добротность по F ²	1,020	2,034	0,999	1,036
R-факторы [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0,0378, wR ₂ = 0,0828	R ₁ = 0,2377 wR ₂ = 0,5855	R ₁ = 0,0659 wR ₂ = 0,1633	R ₁ = 0,0378 wR ₂ = 0,0944
R-факторы (для всех отражений)	R ₁ = 0,0702, wR ₂ = 0,0920	R ₁ = 0,3102 wR ₂ = 0,6085	R ₁ = 0,0986 wR ₂ = 0,1876	R ₁ = 0,0647 wR ₂ = 0,1059
Остаточная электронная плотность (max/min), e Å ⁻³	0,32 / -0,47	2,71 / -1,60	1,69 / -1,15	0,53 / -0,76
CCDC номер	2322265	–	2322263	2322267

Таблица III. Кристаллографические данные и детали рентгеноструктурного эксперимента

Соединение	29a	30	31
Брутто-формула	C ₂₄ H ₂₂ Cl ₂ N ₁₀ O ₃ Zn	C ₃₈ H ₃₂ Cl ₂ N ₁₂ O ₄ Zn	C ₃₄ H ₃₀ Cl ₂ N ₁₂ O ₃ Zn
М, г/моль	634,8	857,0	790,9
Сингония	<i>Триклинная</i>	<i>Триклинная</i>	<i>Моноклинная</i>
Пр, группа	<i>P1</i>	<i>P-1</i>	<i>P2₁/n</i>
a, Å	7,3481(10)	12,2075(14)	11,9919(9)
b, Å	9,7328(14)	12,4024(14)	15,9529(14)
c, Å	21,037(3)	13,4534(17)	19,0831(14)
α, °	80,440(5)	84,422(5)	90
β, °	81,163(5)	66,738(4)	91,219(3)
γ, °	67,854(5)	89,376(4)	90
V, Å ³	1367,3(3)	1861,6(4)	3649,9(5)
Z	2	2	4
ρ _{вычис.} , г/см ³	1,542	1,525	1,439
μ, мм ⁻¹	1,141	0,863	0,872
Размер кристалла, мм ³	0,12 × 0,1 × 0,02	0,15 × 0,05 × 0,04	0,12 × 0,065 × 0,04
Диапазон сканирования по 2θ, °	4,55 – 54,43	3,30 – 63,17	3,97 – 56,60
Диапазон индексов hkl	-9 ≤ h ≤ 9 -12 ≤ k ≤ 12 -26 ≤ l ≤ 26	-17 ≤ h ≤ 17 -17 ≤ k ≤ 18 -19 ≤ l ≤ 19	-15 ≤ h ≤ 15 -21 ≤ k ≤ 21 -25 ≤ l ≤ 25
Число отражений измеренных / независимых	11094 / 11094	12449 / 12449	45354 / 9071
R _{int} и R _{sigma}	R _{int} = 0,1992 R _{sigma} = 0,0916	R _{int} = 0,0419 R _{sigma} = 0,0763	R _{int} = 0,0791 R _{sigma} = 0,0627
Количество ограничений / параметров	3 / 732	0 / 523	0 / 478
Добротность по F ²	1,022	1,063	1,032
R-факторы [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0,0490 wR ₂ = 0,0915	R ₁ = 0,0588 wR ₂ = 0,1003	R ₁ = 0,0491 wR ₂ = 0,1029
R-факторы (для всех отражений)	R ₁ = 0,0675 wR ₂ = 0,0986	R ₁ = 0,0937 wR ₂ = 0,1103	R ₁ = 0,0724 wR ₂ = 0,1168
Остаточная электронная плотность (max/min), e Å ⁻³	0,38 / -0,66	0,67 / -0,63	0,52 / -0,50
CCDC номер	2322262	2322261	2322266



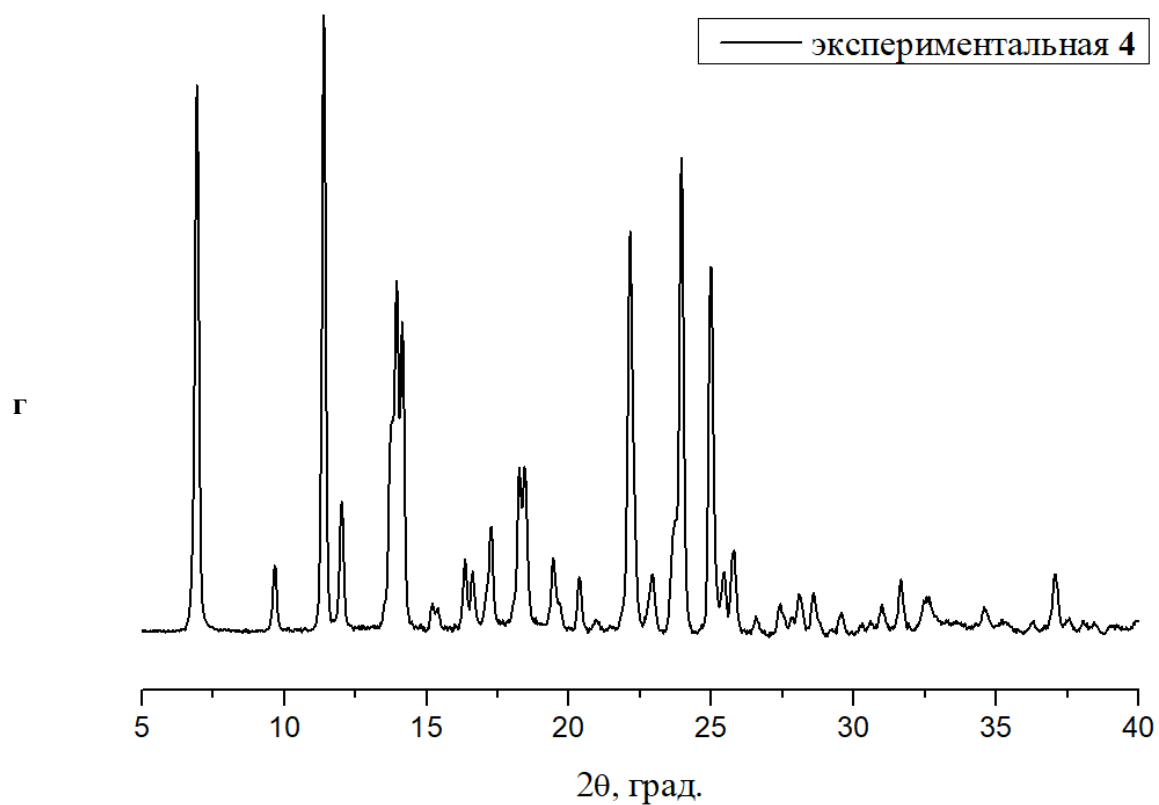
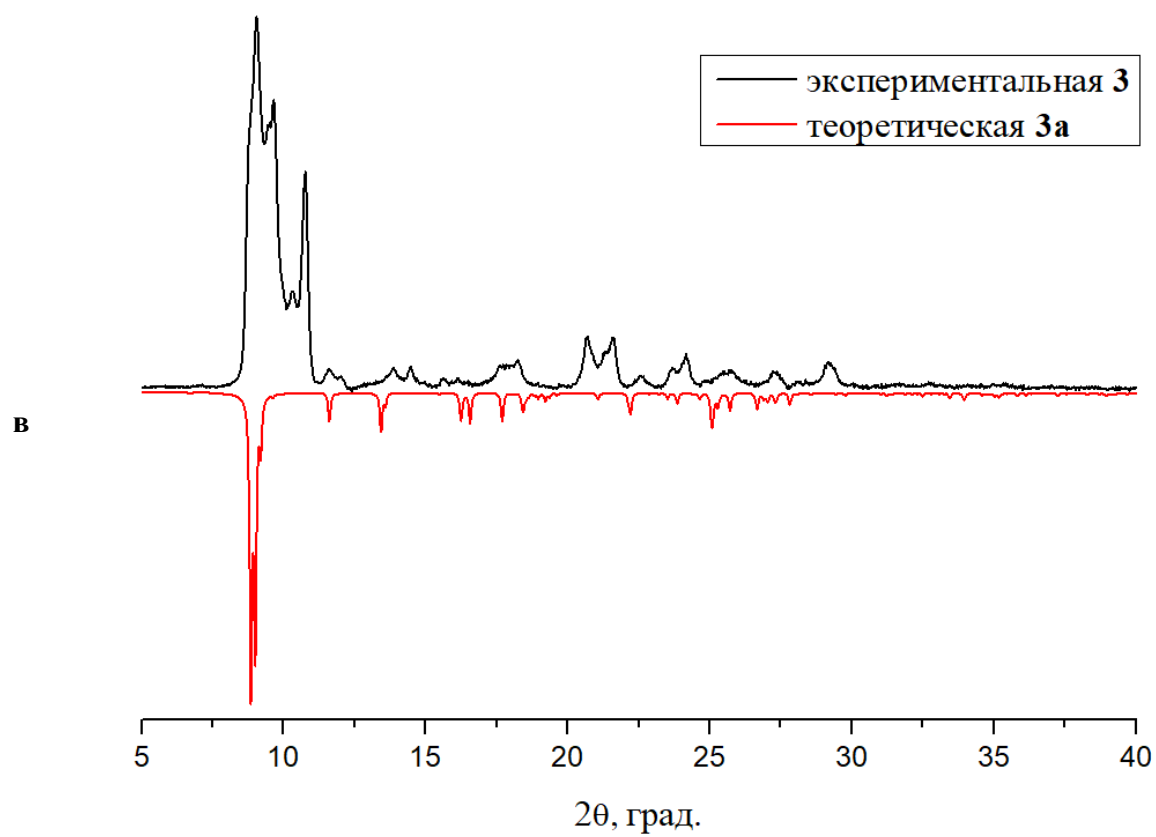


Рис. П1. Теоретические и экспериментальные порошковые дифрактограммы комплексов никеля(II) с 1*H*-тетразол-5-ил-уксусной кислотой и производными 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина.

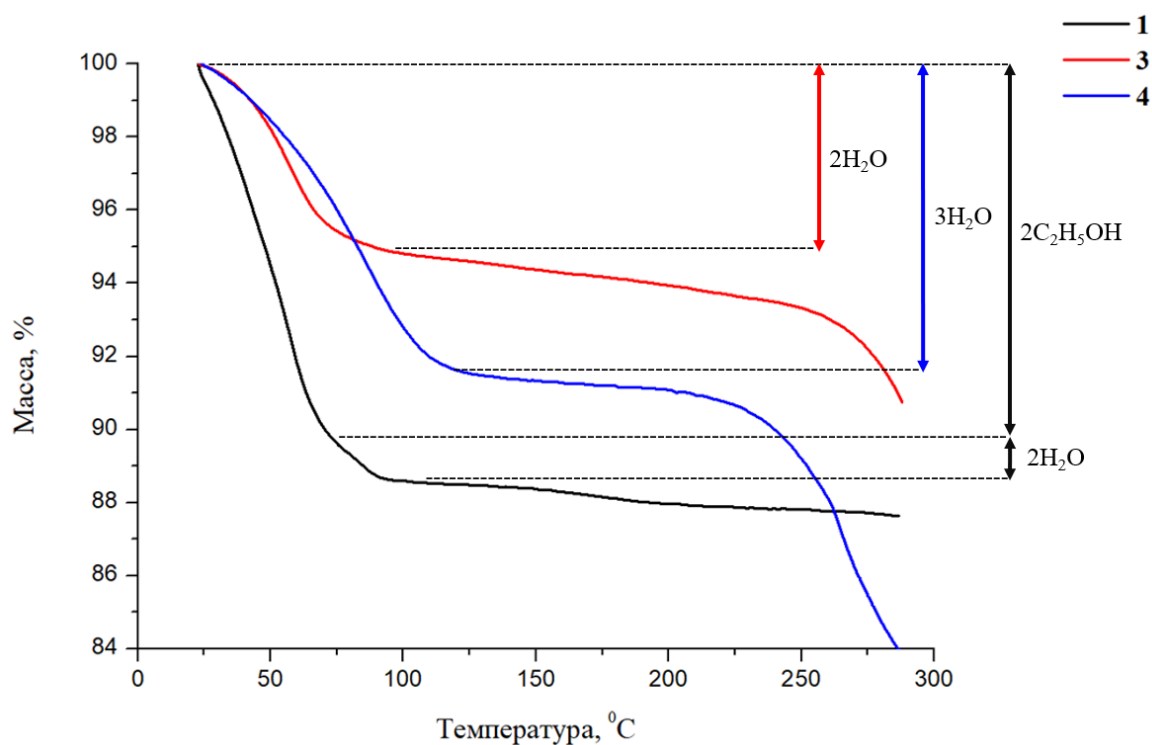
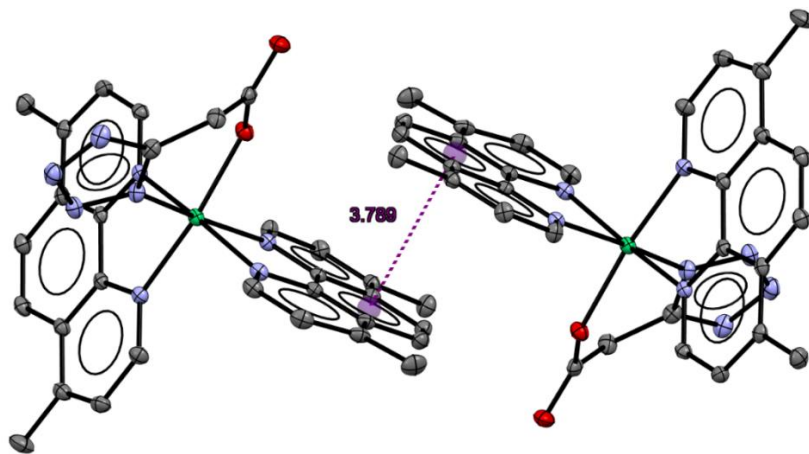


Рис. П2. Термогравиметрические кривые комплексов никеля(II) с 1*H*-тетразол-5-илуксусной кислотой и производными 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина.

а



б

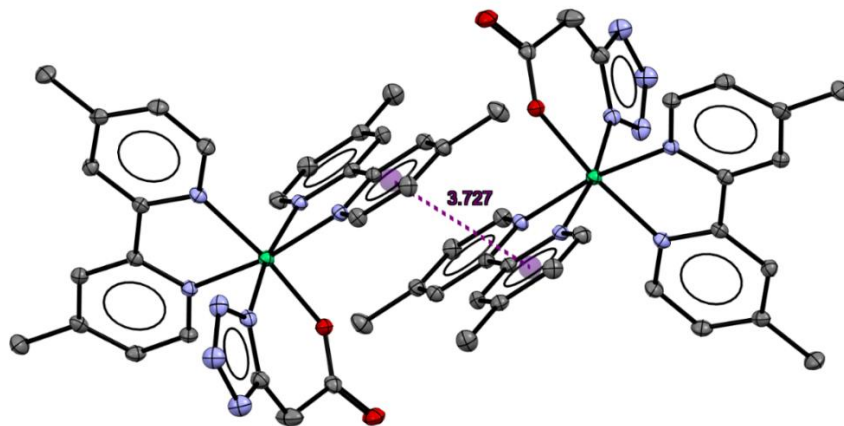
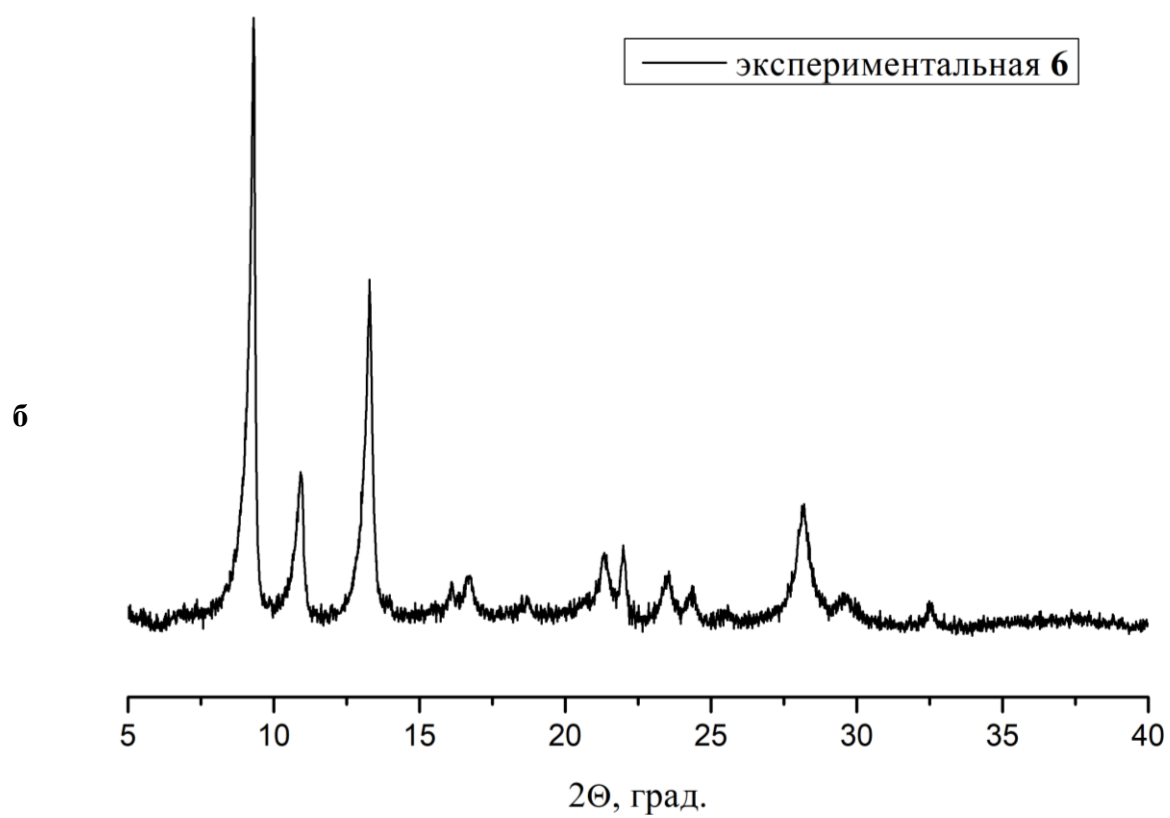
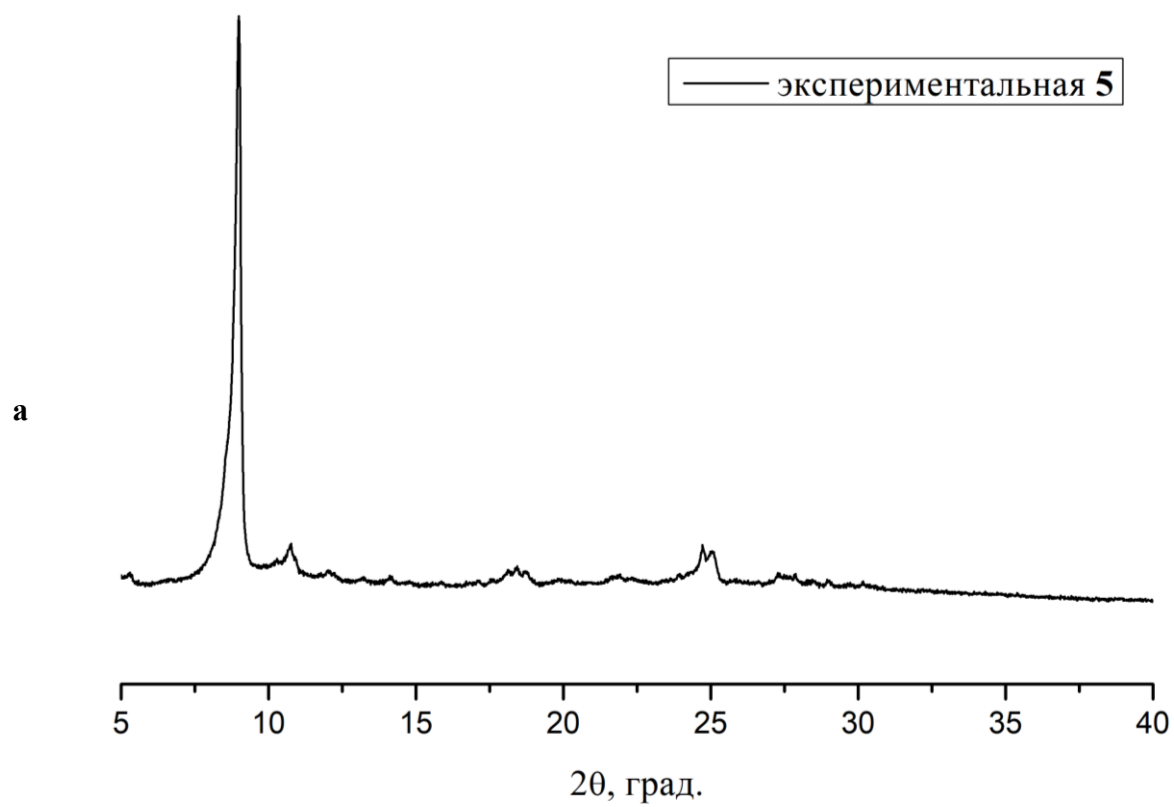
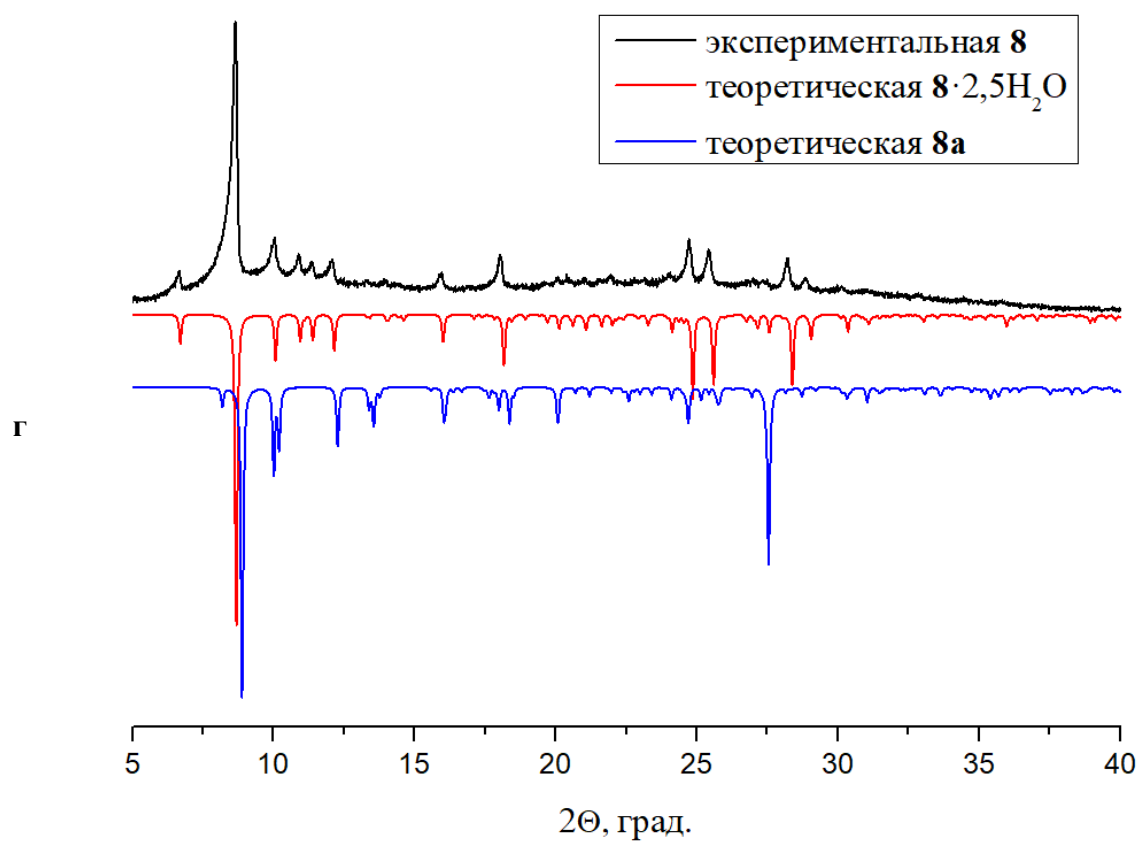
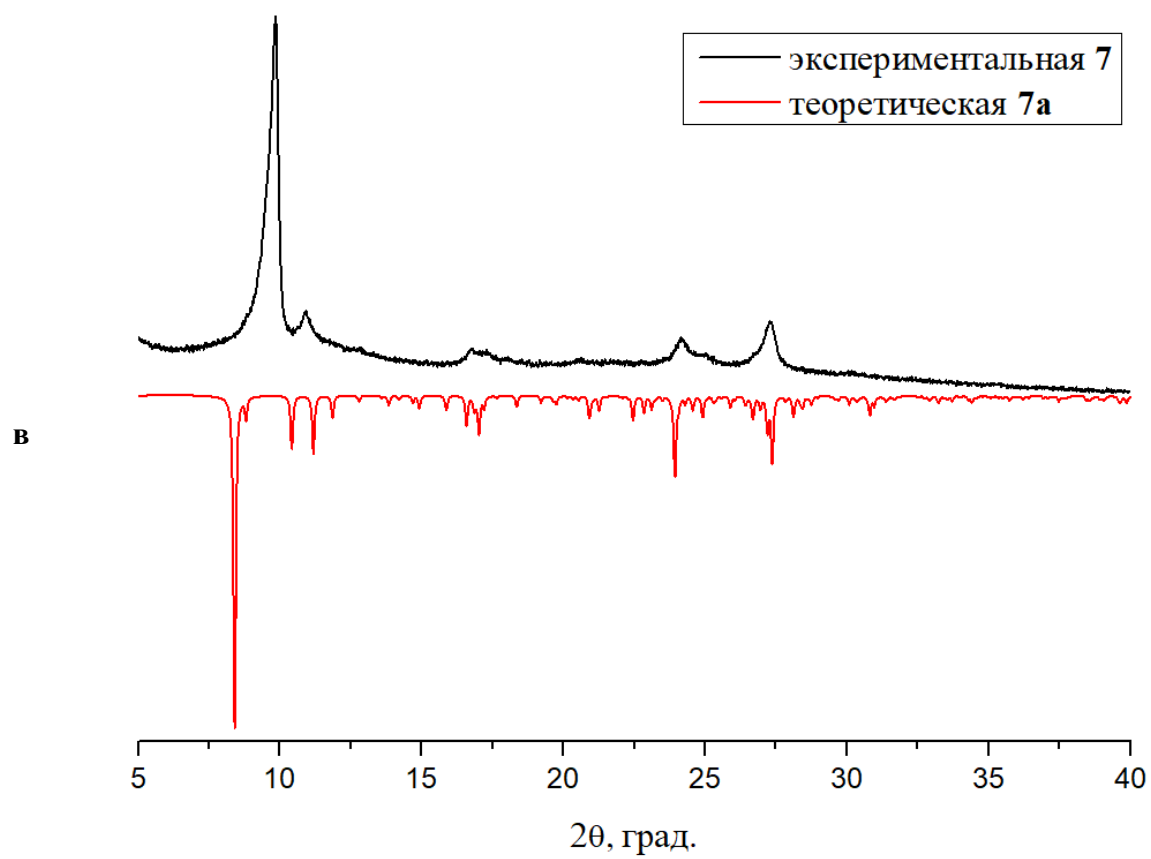


Рис. П3. π -Стэкинг в структурах комплексов: а) $[\text{Ni}(\text{dmphen})_2\text{L}] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1а**), б) $[\text{Ni}(\text{dmbipy})_2\text{L}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3а**).





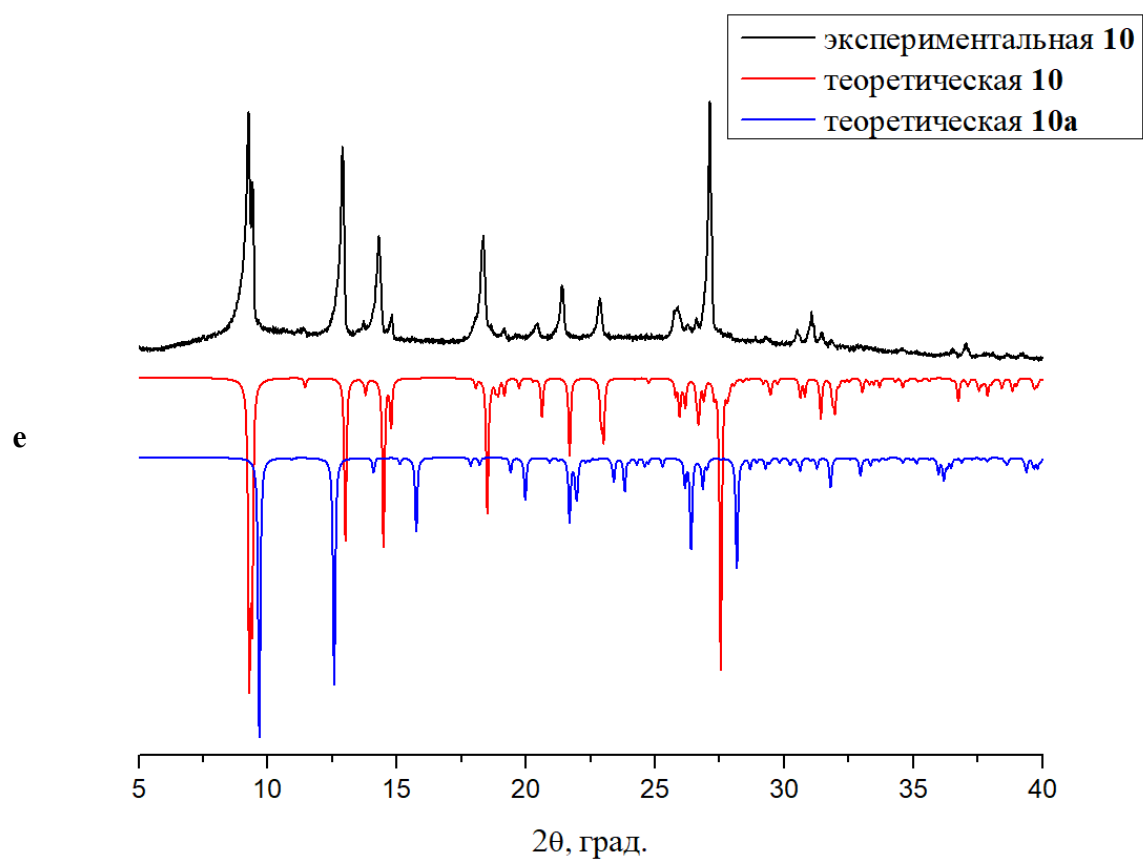
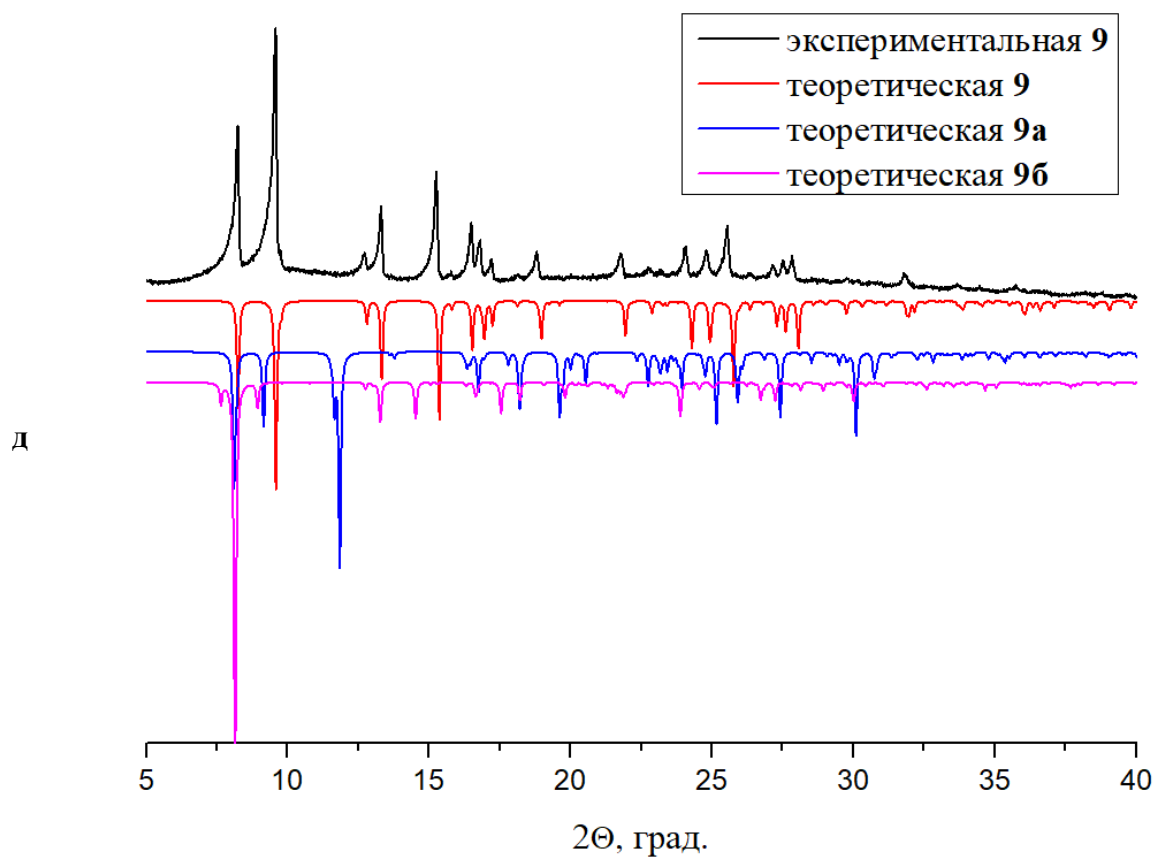


Рис. П4. Теоретические и экспериментальные порошковые дифрактограммы комплексов меди(II) с 1*H*-тетразол-5-ил-уксусной кислотой и производными 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина.

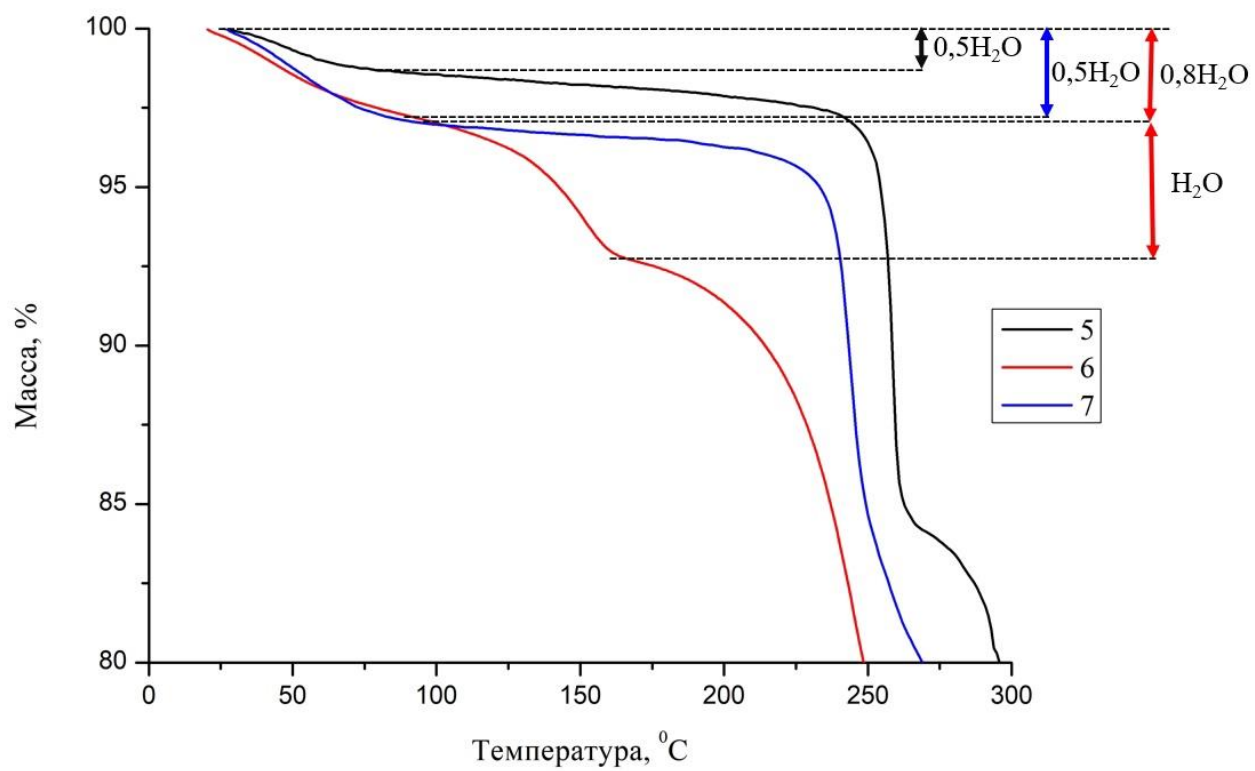
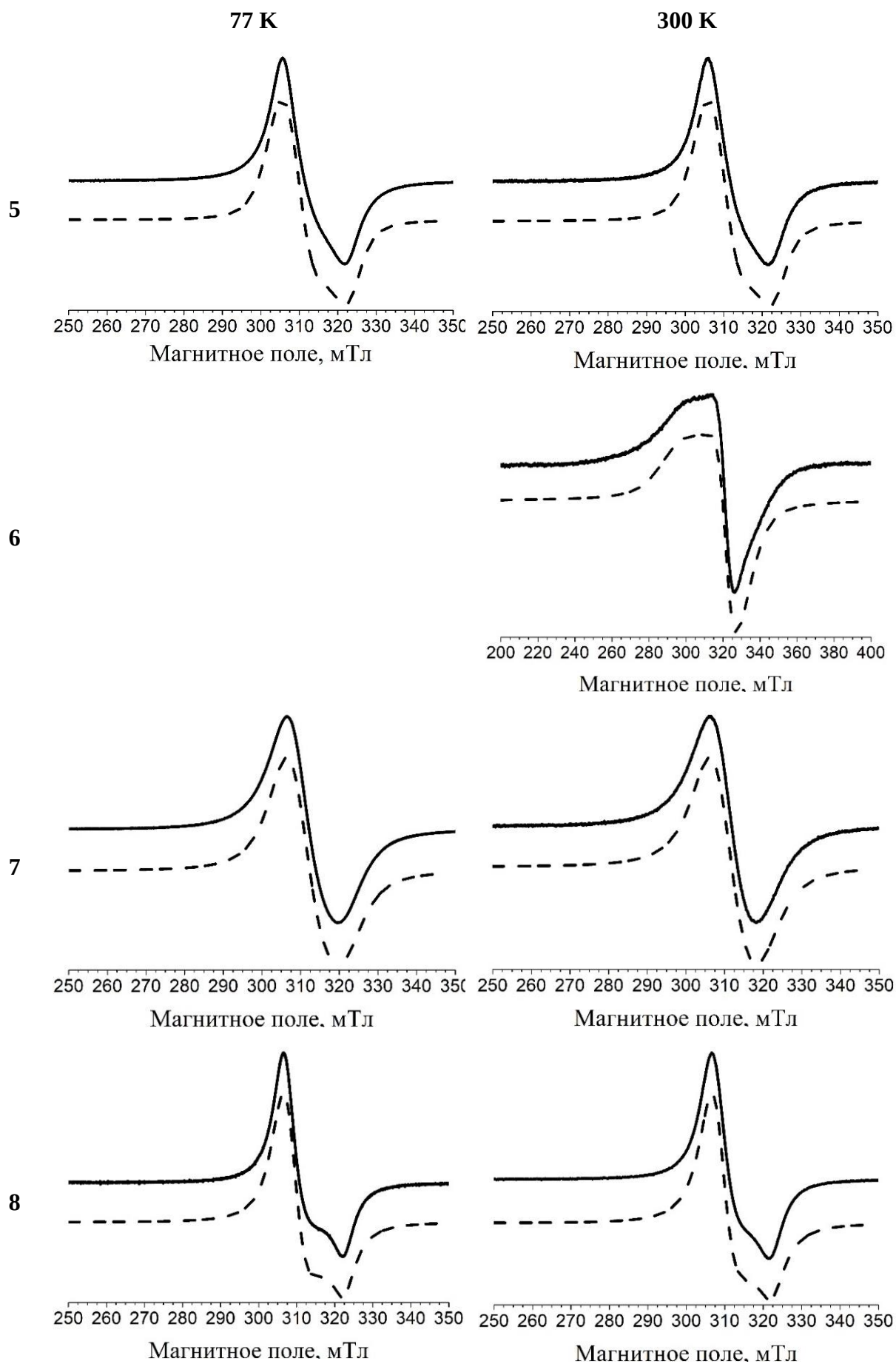


Рис. П5. Термогравиметрические кривые комплексов меди(II) с 1H-тетразол-5-ил-уксусной кислотой и производными 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина.



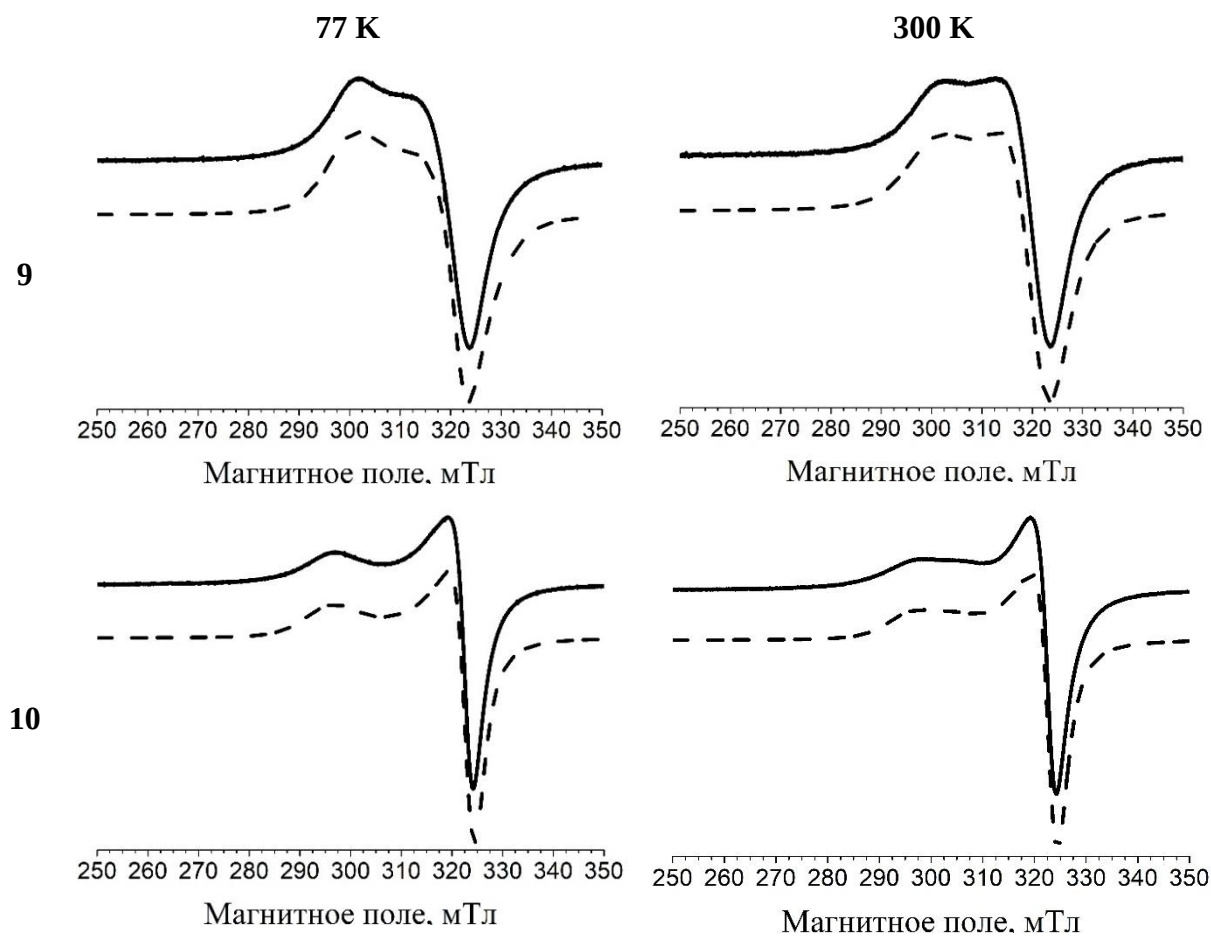


Рис. П6. Спектры ЭПР комплексов 5-10 в X-диапазоне, сплошная линия – эксперимент, пунктирная линия – моделированный спектр. Эксперименты проводились при 77 К и 300 К.

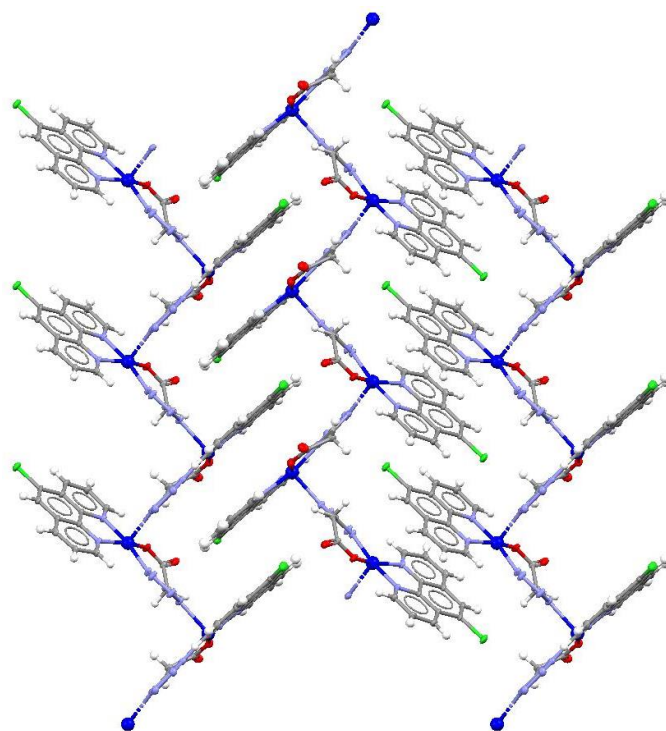


Рис. П7. Слоистая структура в комплексе $\{[\text{Cu}(\text{Cl-phen})\text{L}] \cdot 0.5\text{DMSO} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**7a**), образованная за счет π -стэкинга. Молекулы растворителя не показаны.

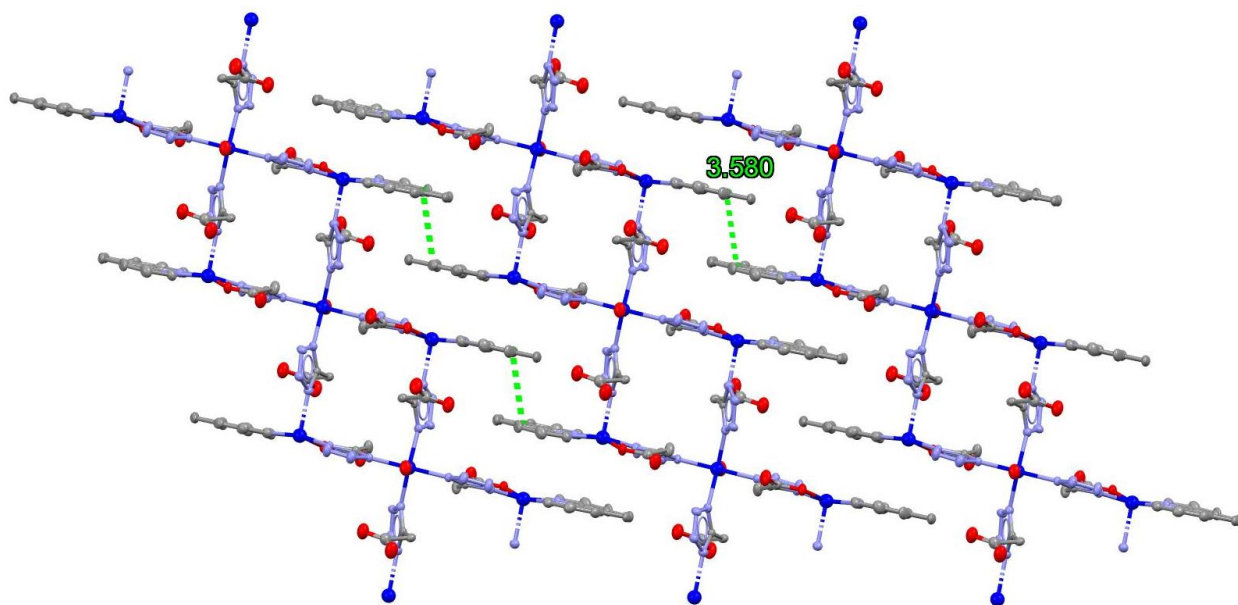


Рис. П8. Слоистая структура в комплексе $\{[\text{Cu}_3(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HL}^1)_2\text{L}^1_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**8a**), образованная за счет π -стэкинга. Молекулы растворителя не показаны.

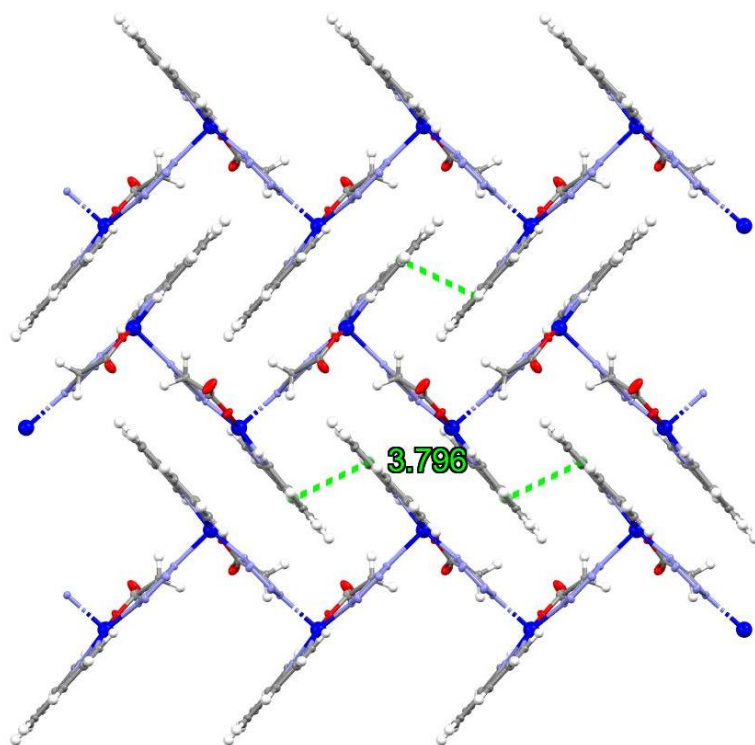


Рис. П9. Слоистая структура в комплексе $\{[\text{Cu}(\text{phen})\text{L}^1] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($8 \cdot 2,5n\text{H}_2\text{O}$), образованная за счет π -стэкинга. Молекулы растворителя не показаны.

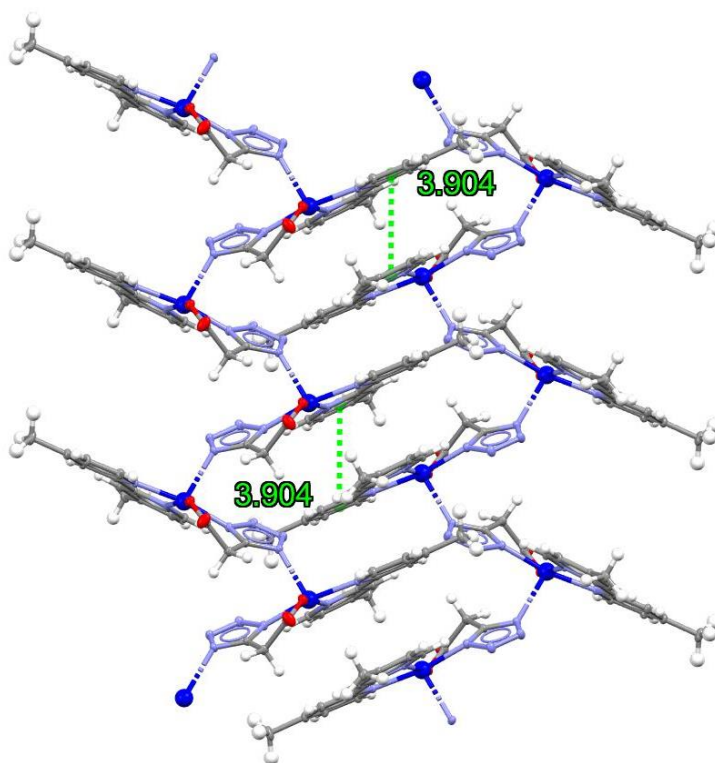


Рис. П10. Слоистая структура в комплексе $[\text{Cu}(\text{dmbipy})\text{L}]_n$ (**9**), образованная за счет π -стэкинга.

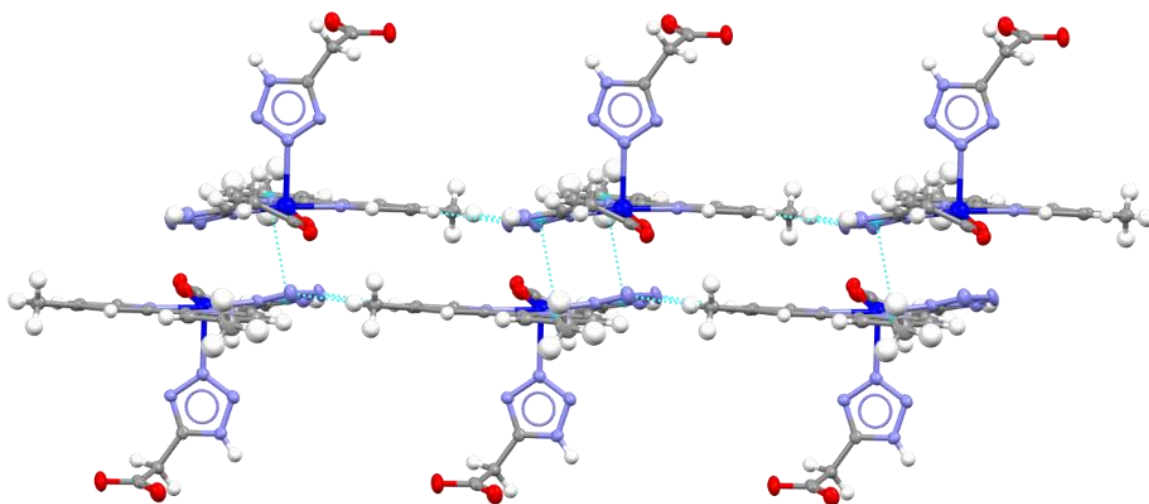


Рис. П11. Слоистая структура в комплексе $[\text{Cu}(\text{dmbipy})(\text{HL})_2]$ (**9a**), образованная за счет π -стэкинга и $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$ контактов.

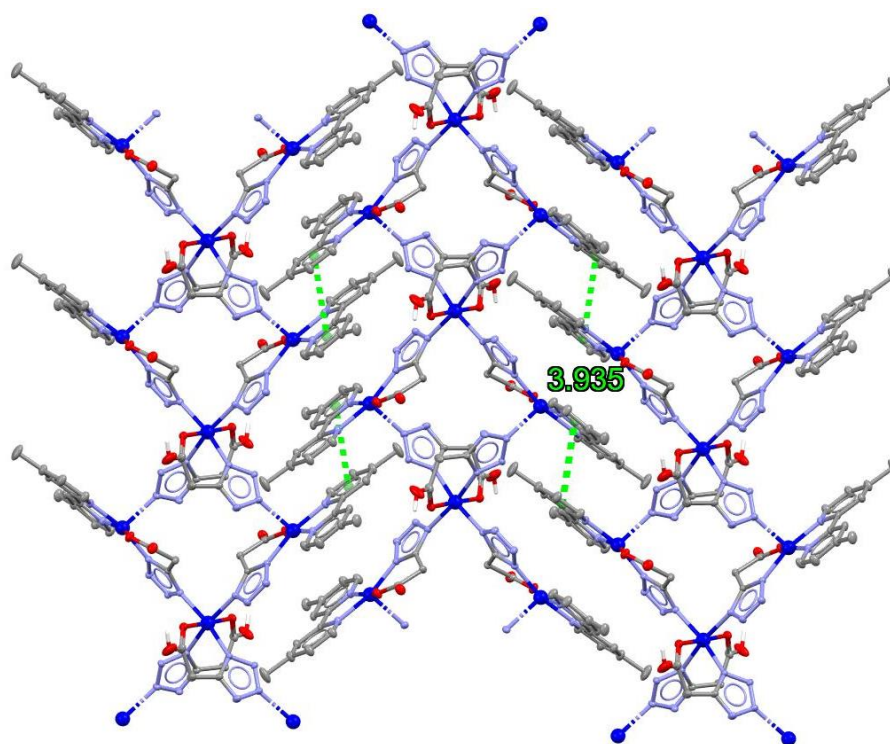


Рис. П12. Слоистая структура в комплексе $\{[\text{Cu}_3(\text{dmpiby})_2(\text{HL})_2\text{L}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\}_n$ (**96**), образованная за счет π -стэкинга. Молекулы растворителя не показаны.

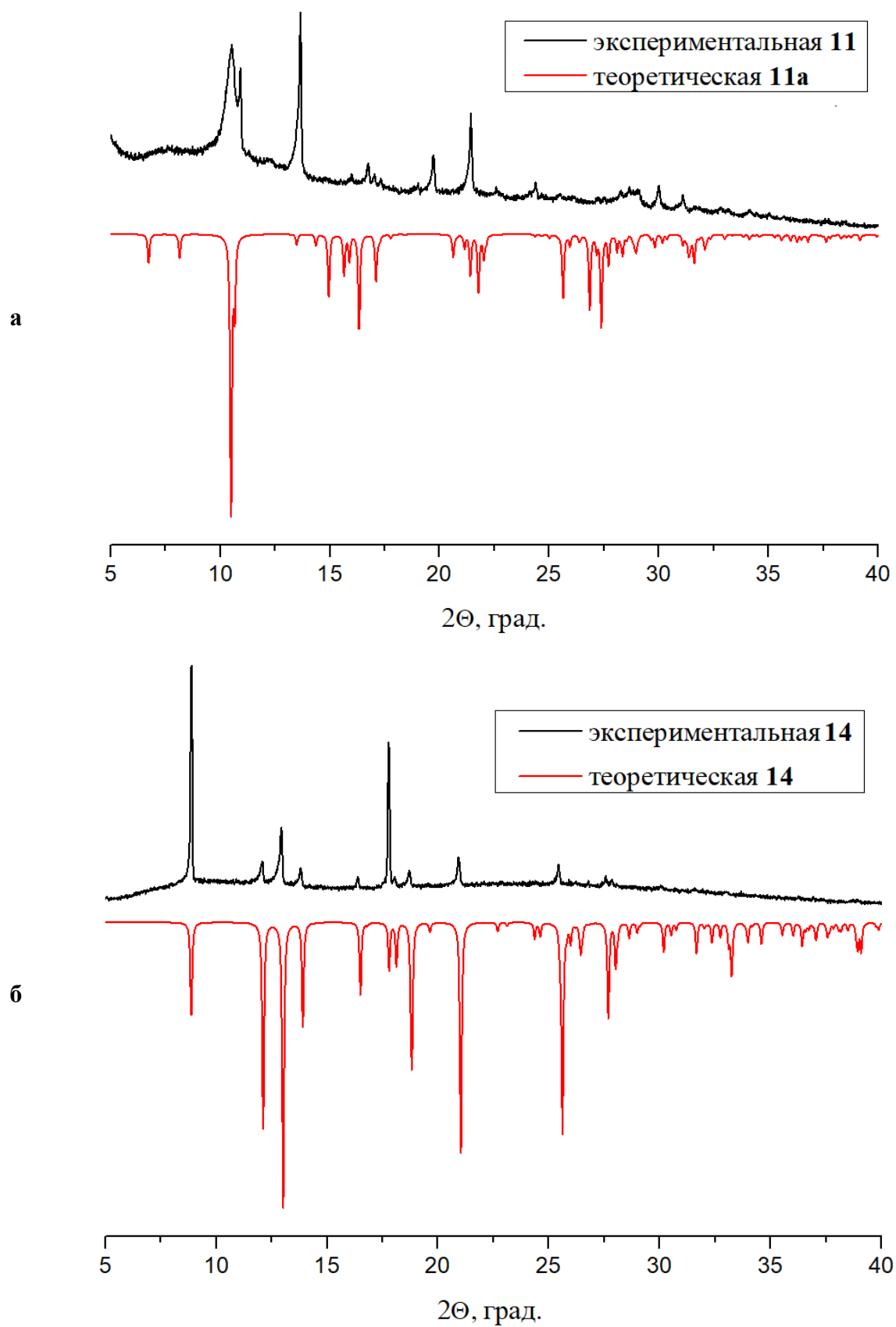


Рис. П13. Теоретические и экспериментальные порошковые дифрактограммы комплексов цинка(II) с 1*H*-тетразол-5-ил-уксусной кислотой и производными 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина.

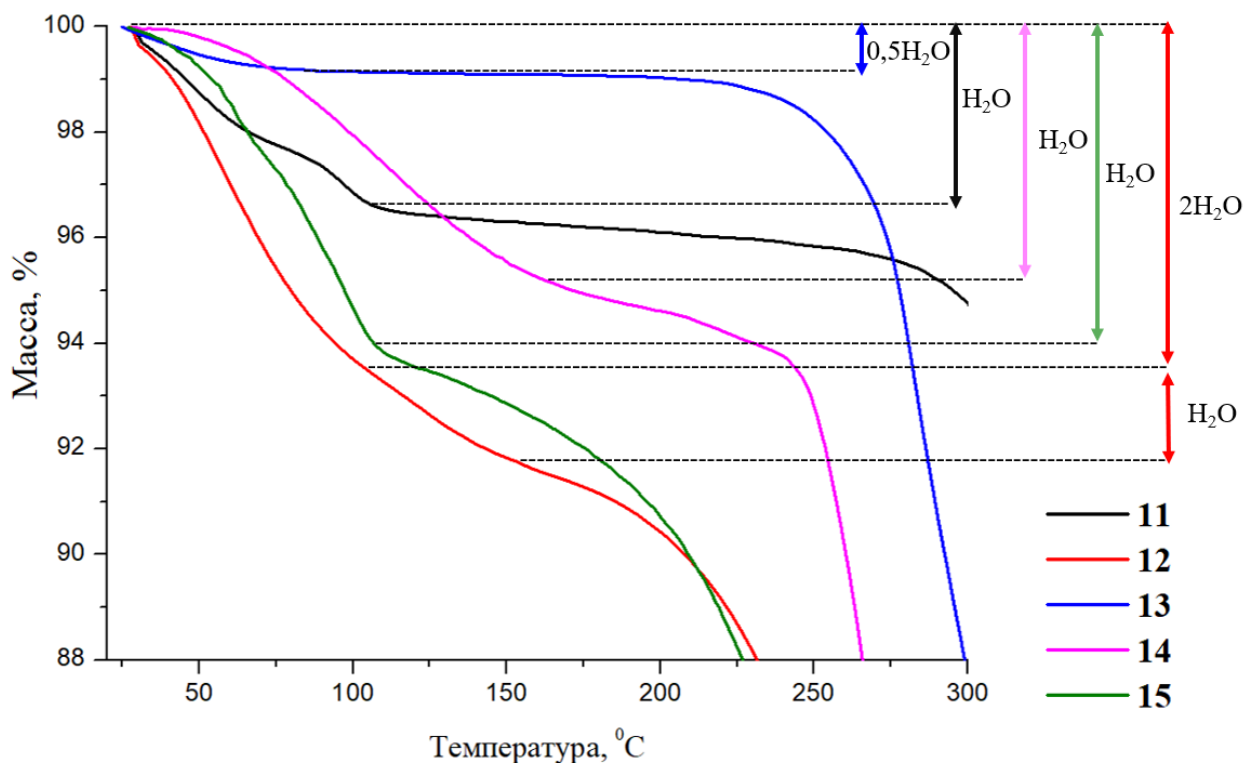


Рис. П14. Термогравиметрические кривые для комплексов цинка(II) с 1*H*-тетразол-5-ил-уксусной кислотой и производными 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина.

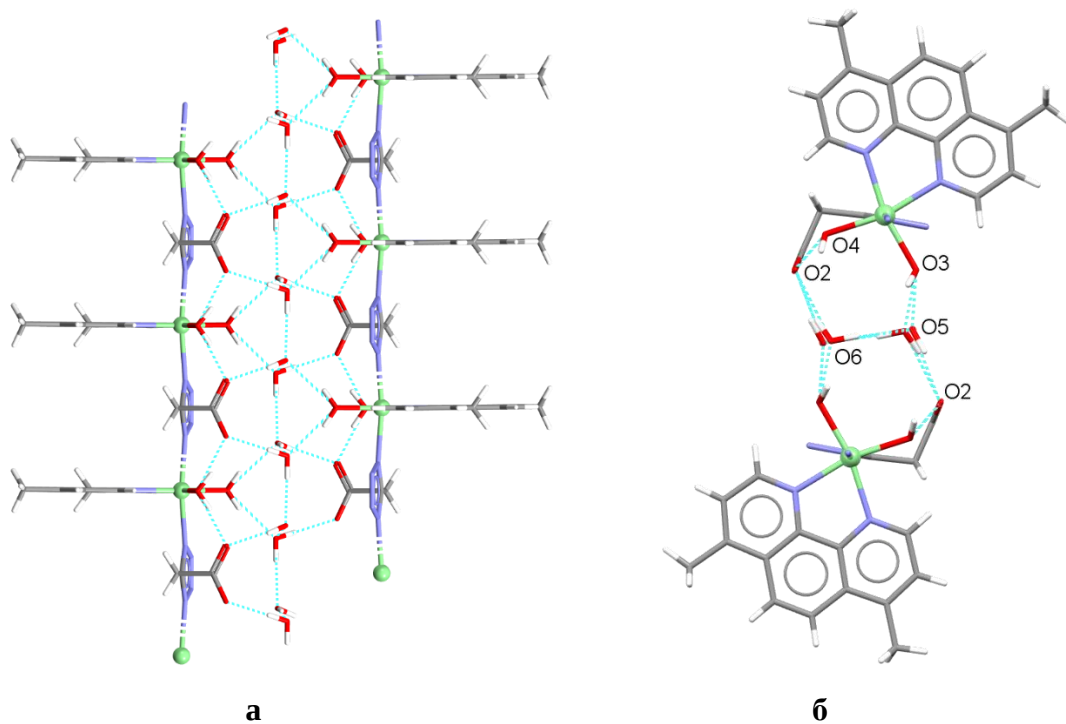


Рис. П15. Водородные связи между двумя соседними полимерными цепями вдоль оси *c* элементарной ячейки (а) и вдоль оси *b* (б) в комплексе $\{[\text{Zn}(\text{dmphen})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}^1)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (11а).

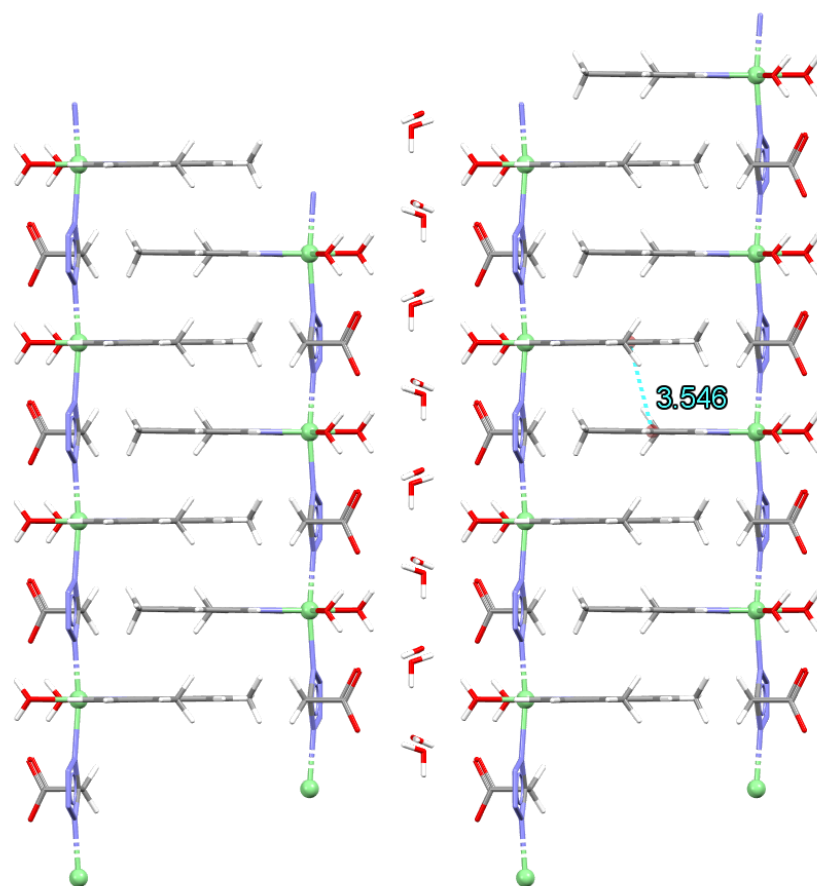


Рис. П16. Супрамолекулярная структура в комплексе $\{[\text{Zn}(\text{dmphen})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}^1)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**11a**), образованная π -стэкингом и водородными связями.

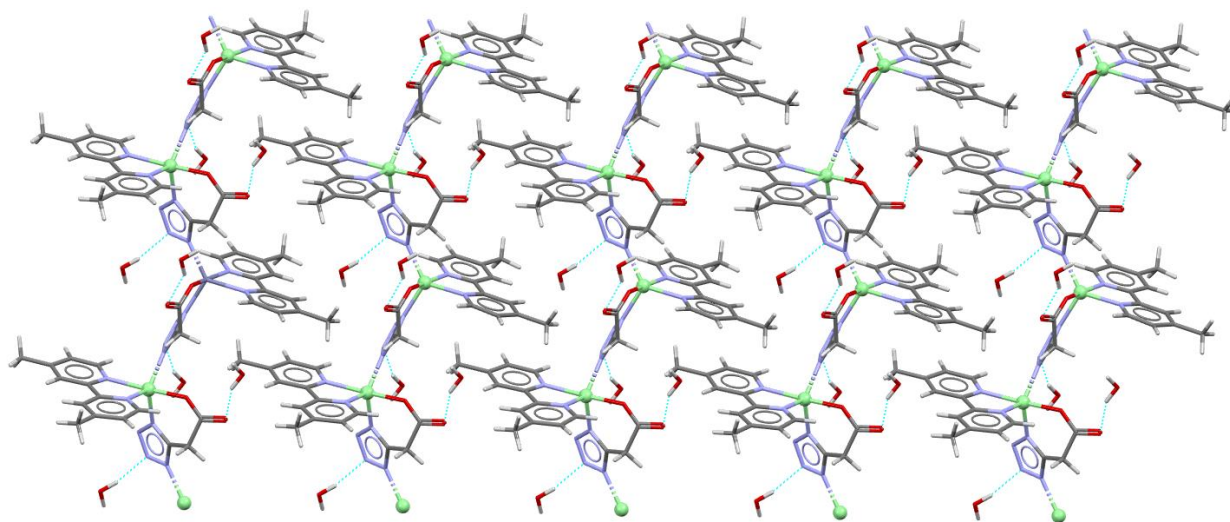
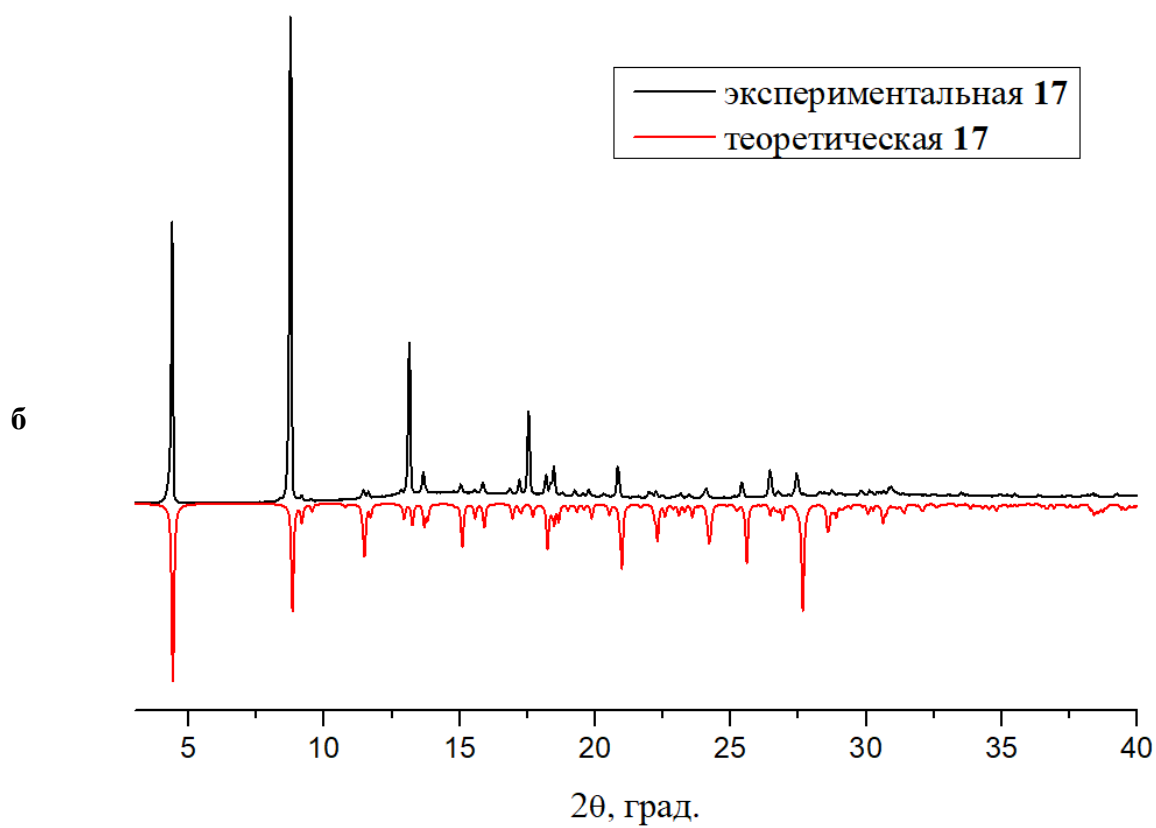
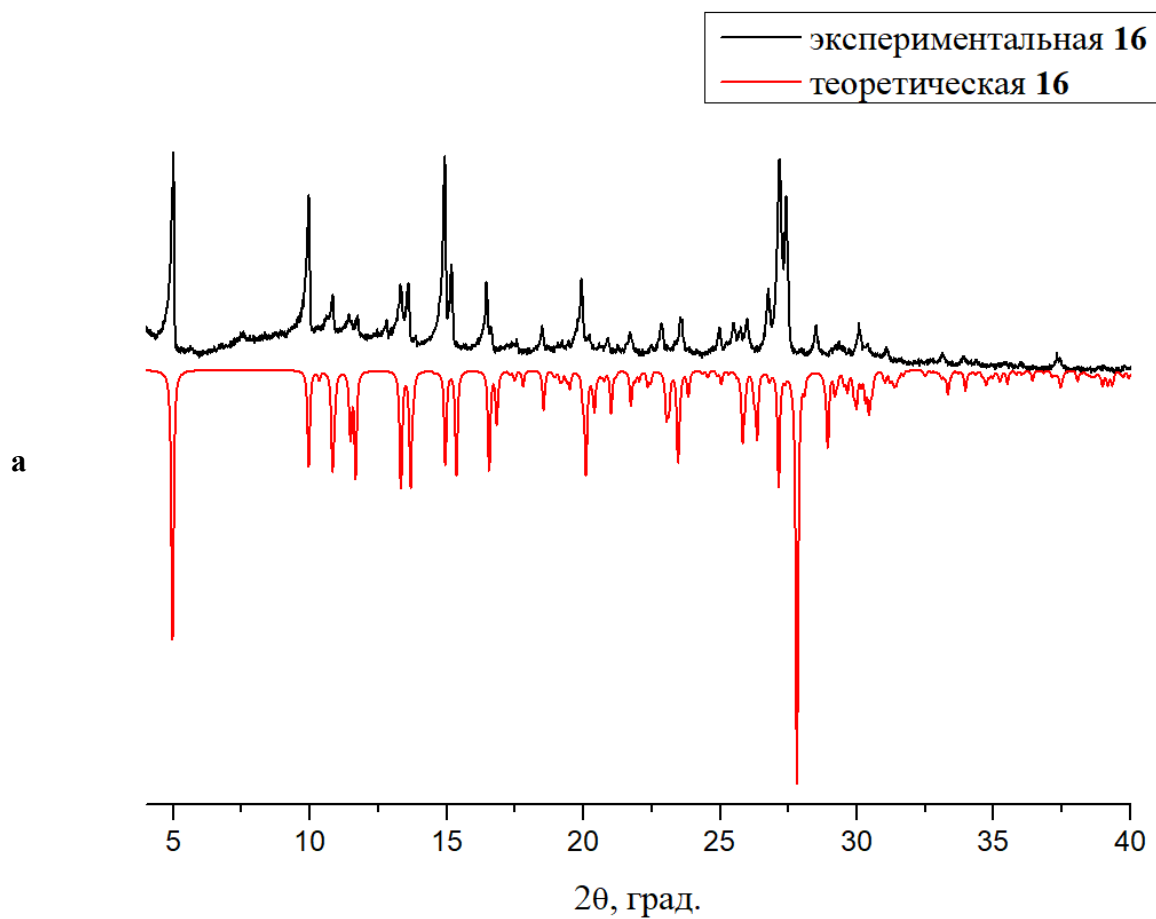
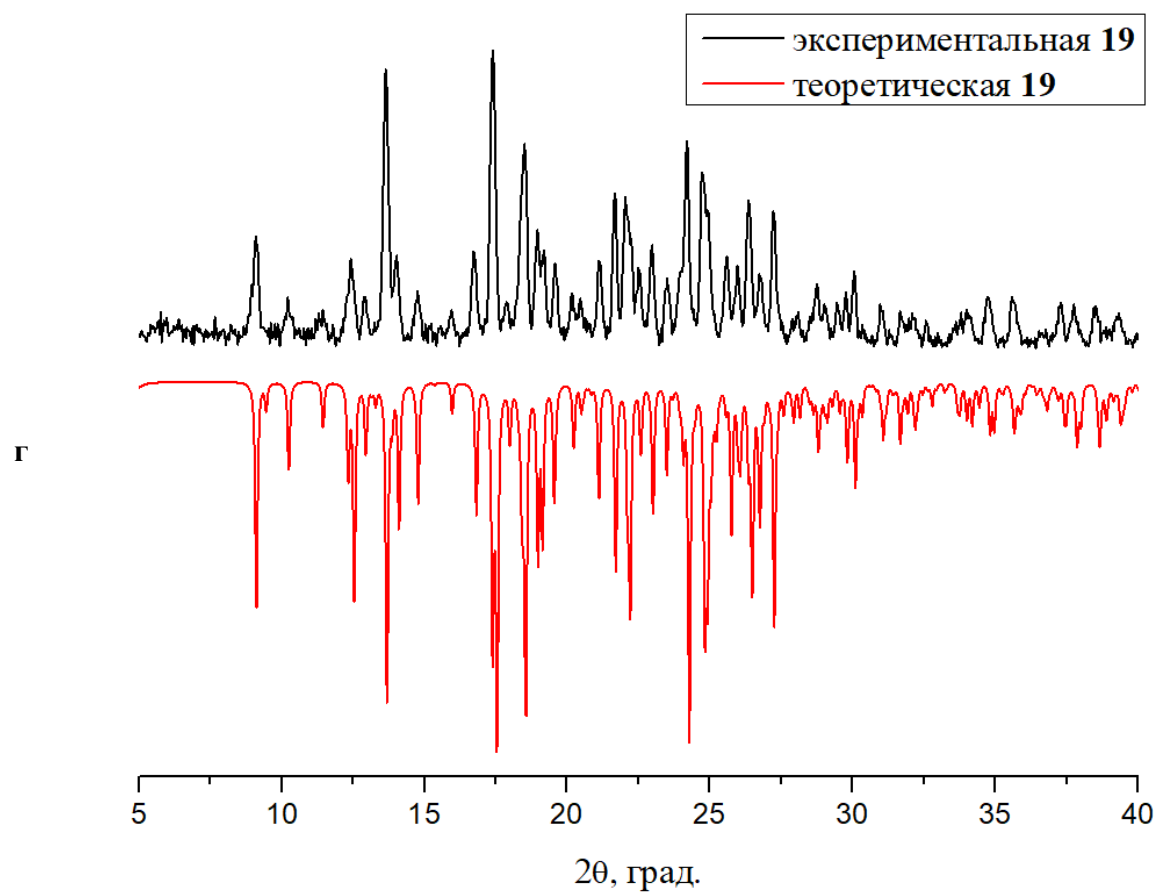
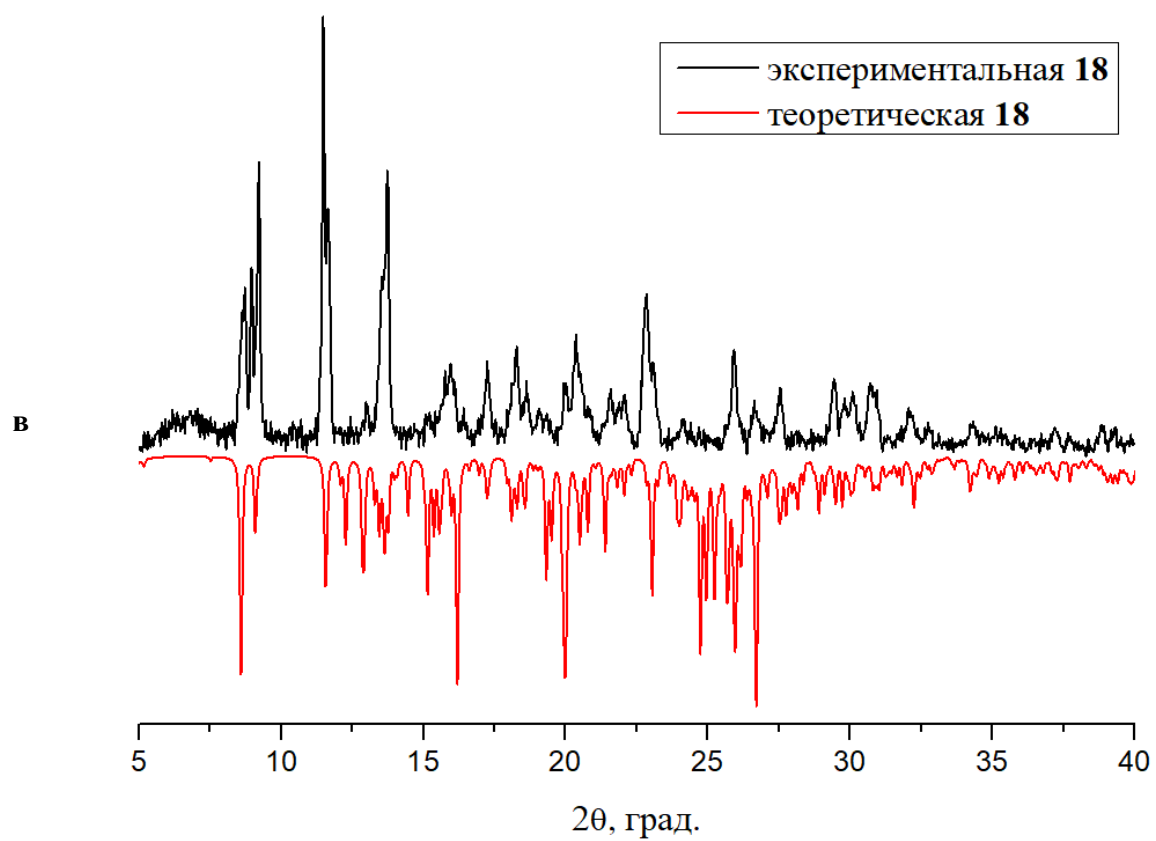
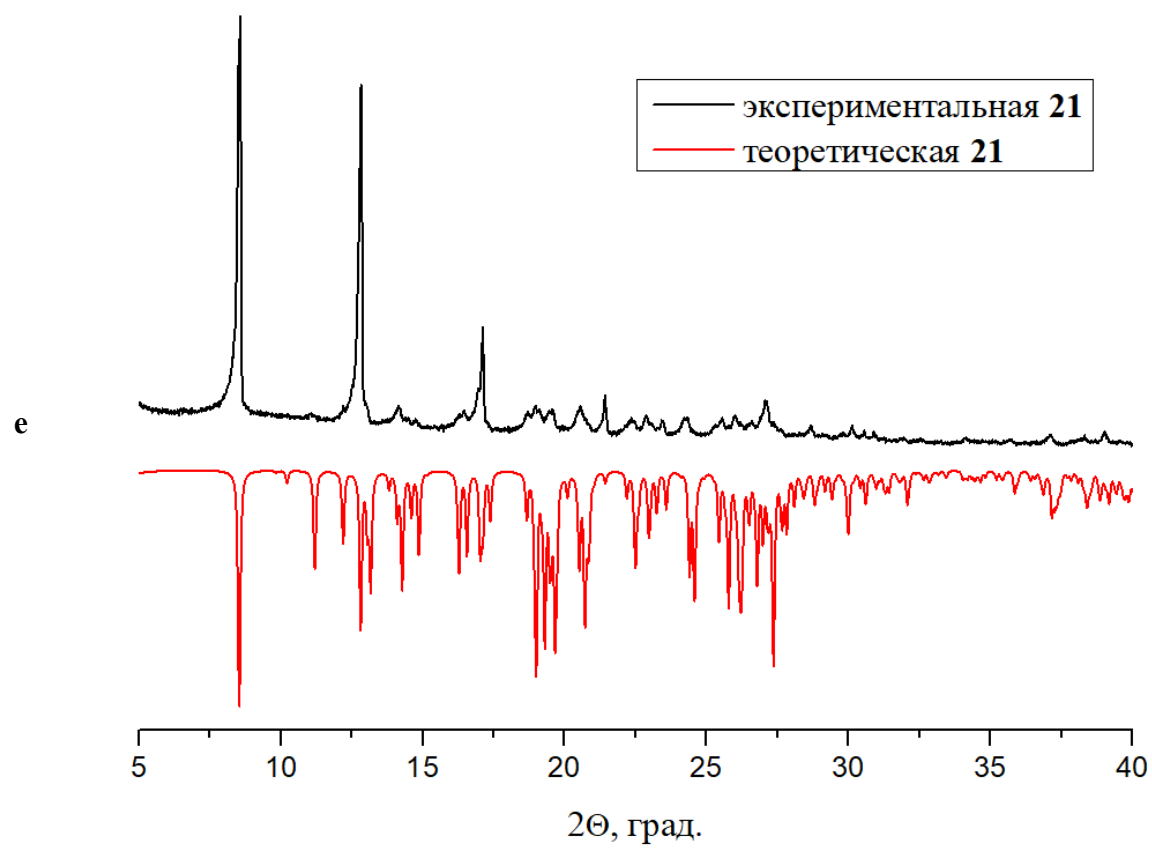
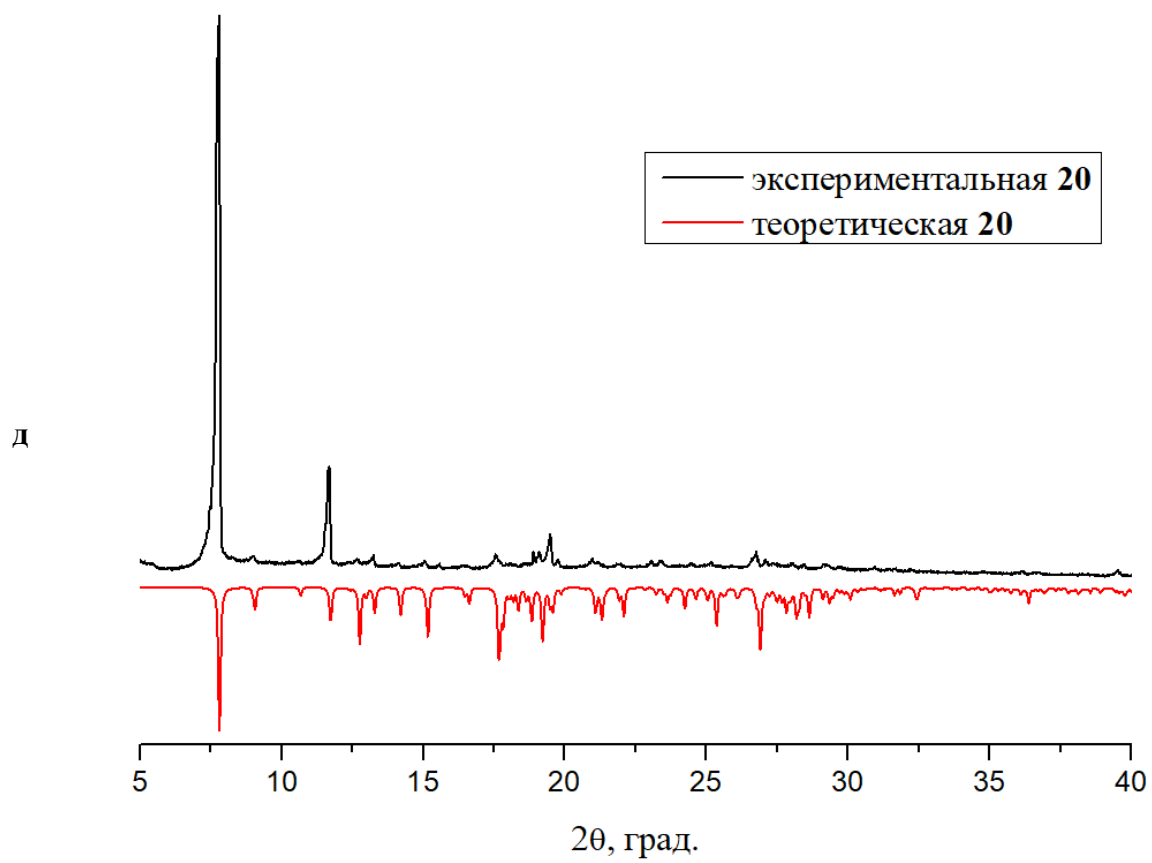
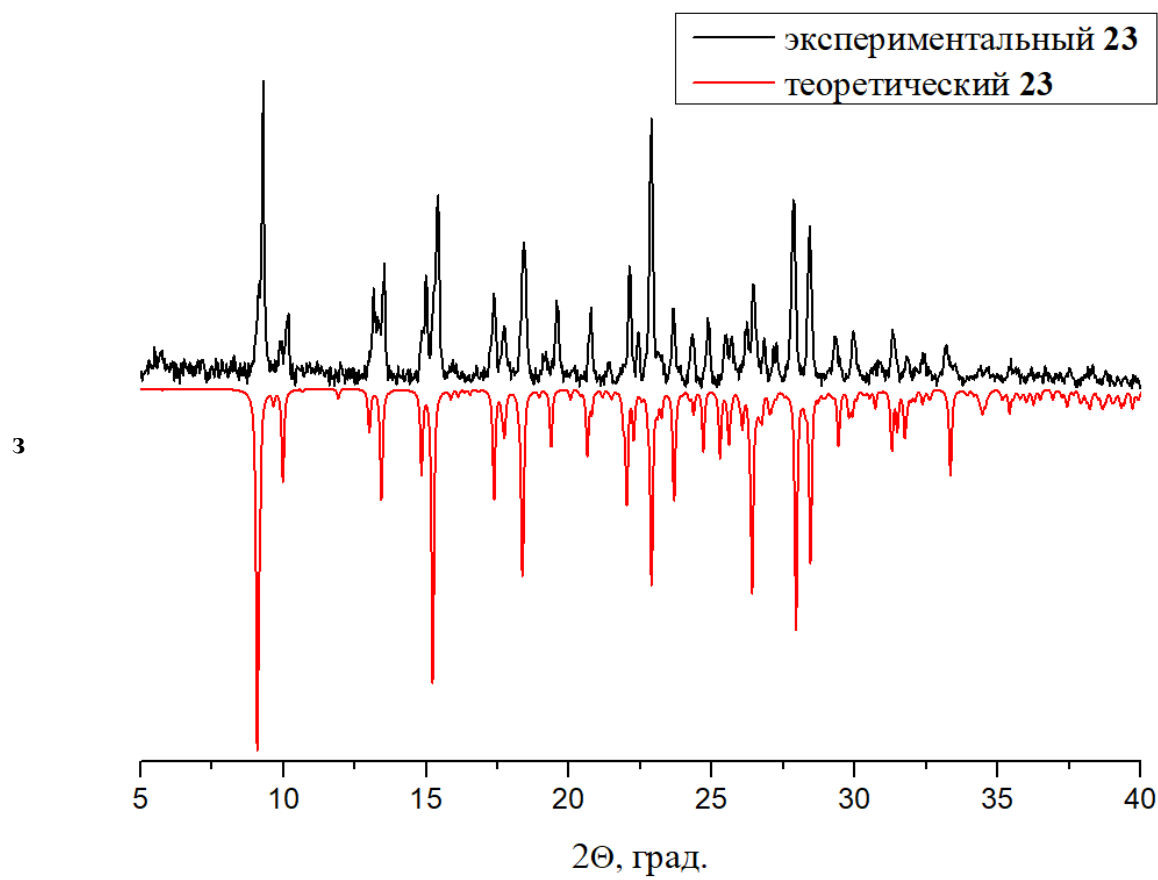
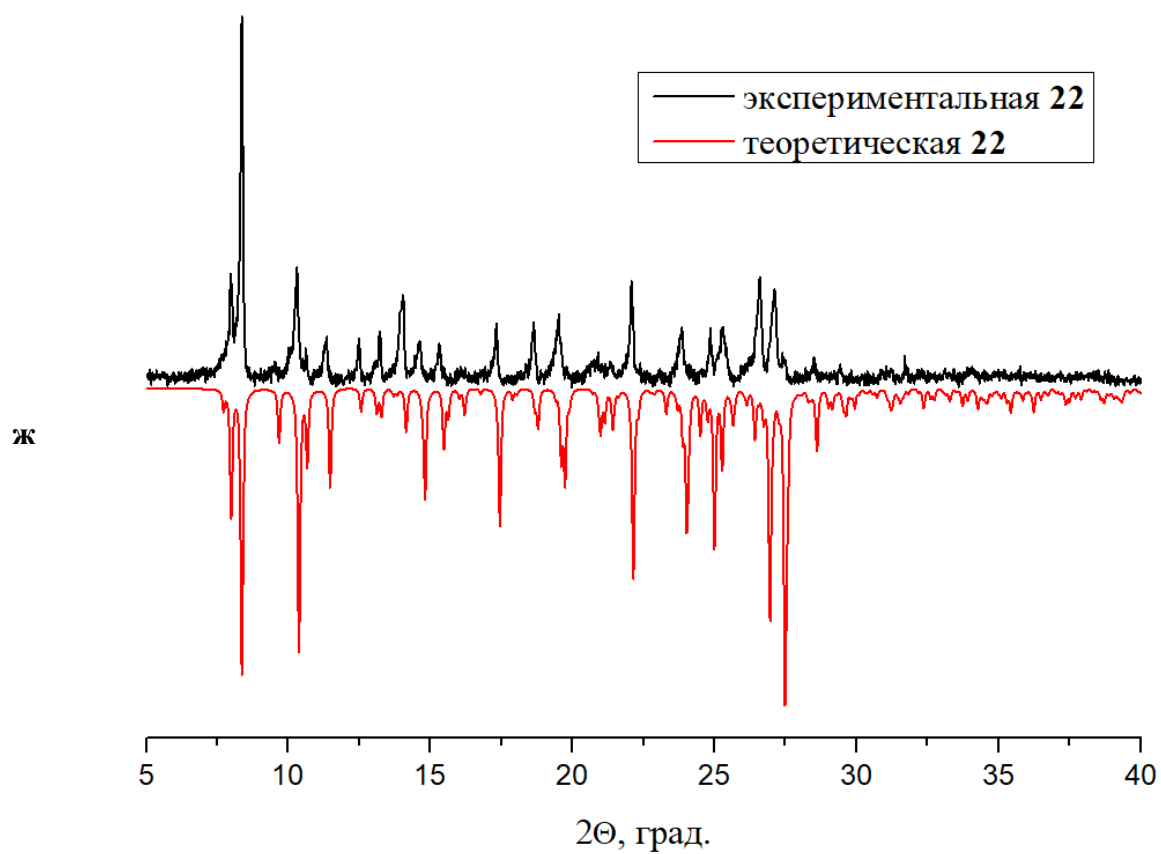


Рис. П17. Упаковка зигзагообразных полимерных цепей в структуре комплекса $\{[\text{Zn}(\text{dmbipy})(\text{L}^1)] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**14**).









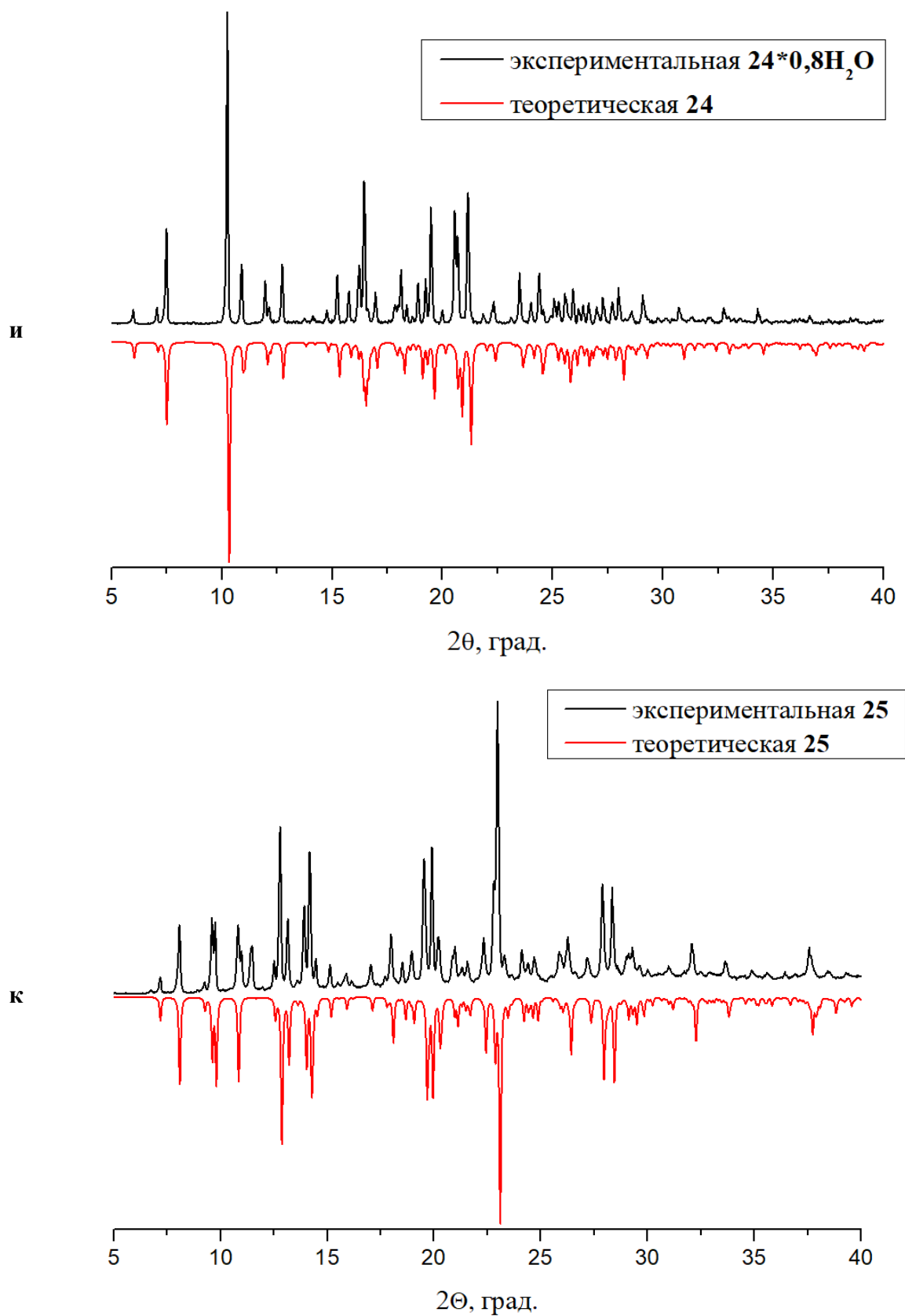


Рис. П18. Теоретические и экспериментальные порошковые дифрактограммы комплексов марганца(II) с 5-(4-хлорфенил)-1*H*-тетразолом и производными 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина.

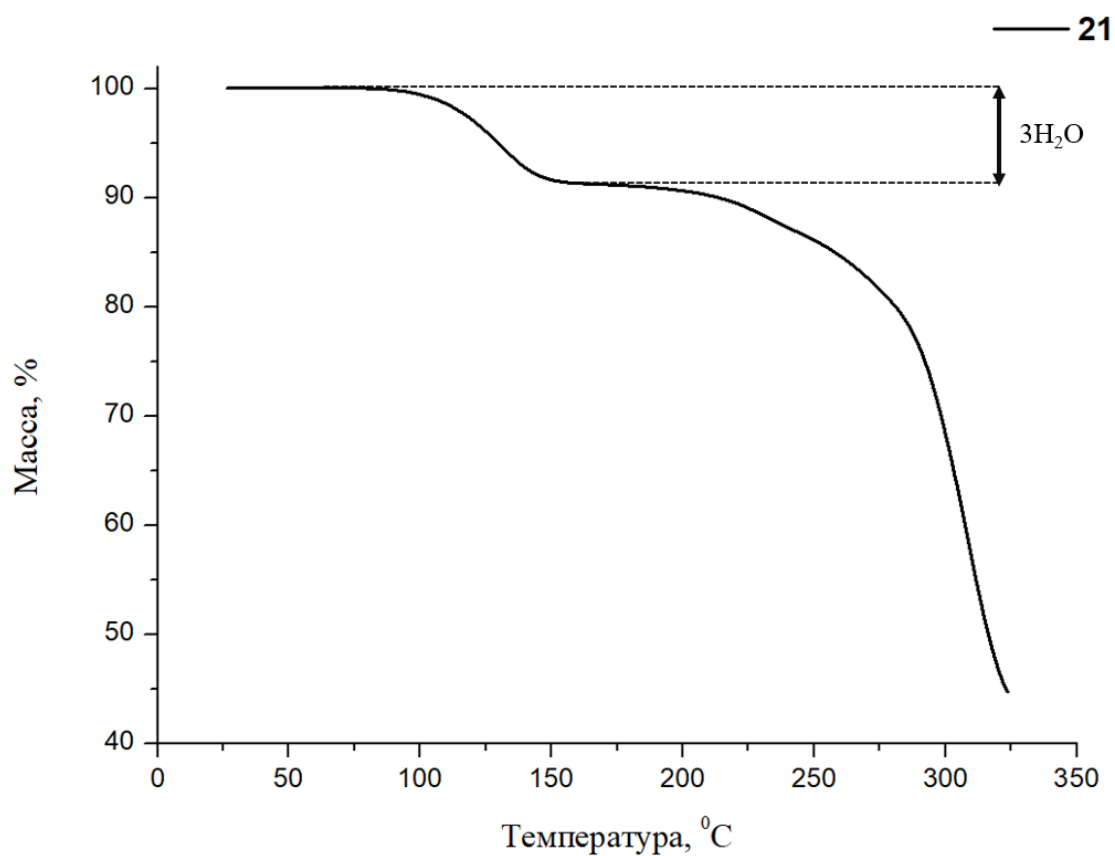


Рис. П19. Термогравиметрическая кривая комплекса $[\text{Mn}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{L}^2)]\text{L}^2$ (**21**).

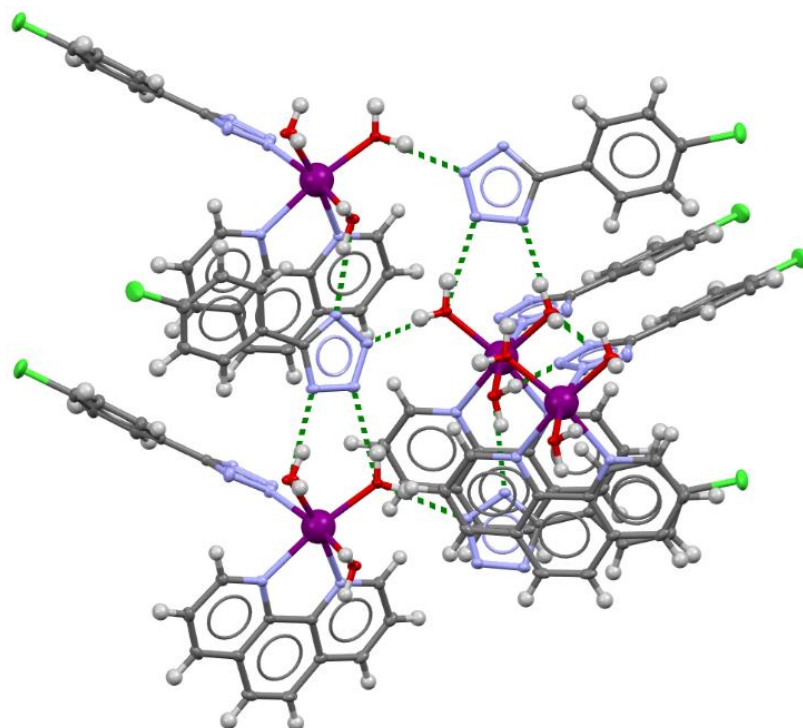


Рис. П20. Водородные связи в комплексах с общей формулой $[\text{Mn}(\text{L}^{\text{N-N}})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{L}^2)]\text{L}^2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ на примере комплекса $[\text{Mn}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{L}^2)]\text{L}^2$ (**19**).

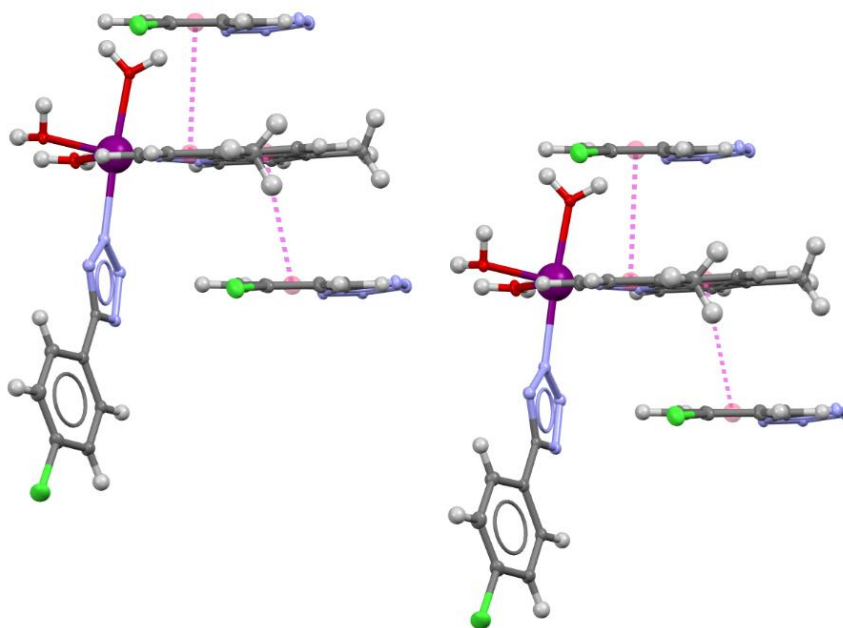


Рис. П21. π - π Взаимодействия в комплексах с общей формулой $[\text{Mn}(\text{L}^{\text{N-N}})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{L}^2)]\text{L}^2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ на примере комплекса $[\text{Mn}(\text{dmphen})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{L}^2)]\text{L}^2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**17**). Молекулы растворителя не показаны.

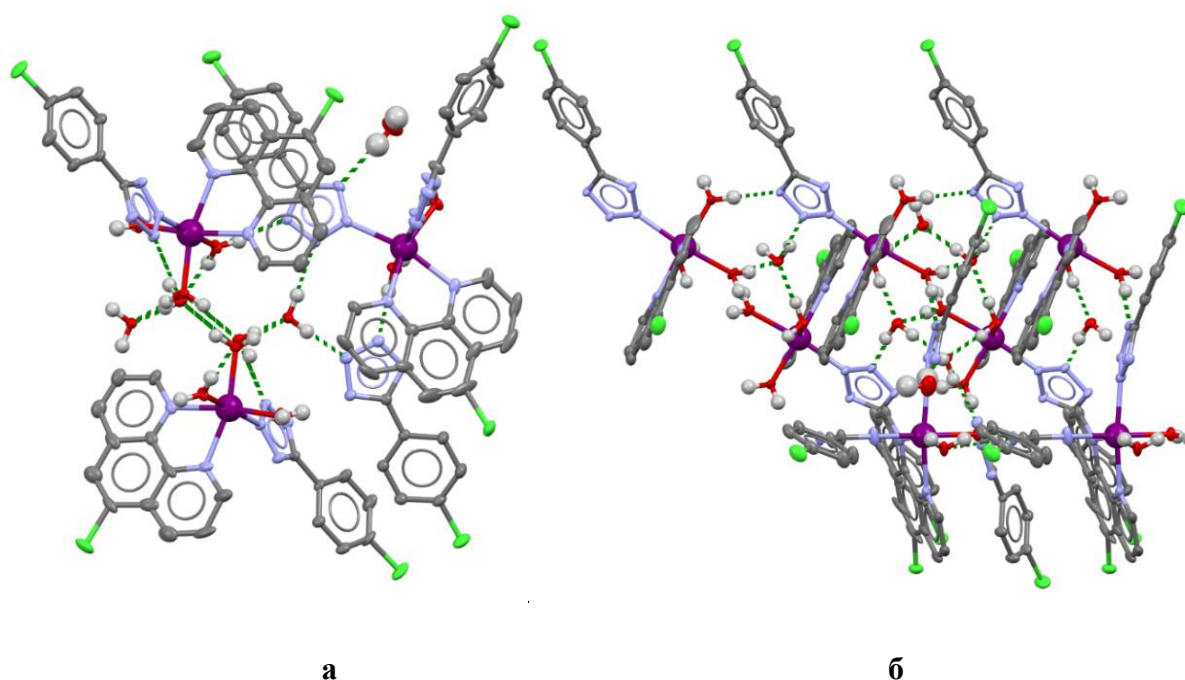


Рис. П22. Водородные связи в $[\text{Mn}(\text{Cl-phen})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{L}^2)][\text{Mn}(\text{Cl-phen})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}^2)_2]\text{L}^2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**18**): вид вдоль кристаллографических осей a (а) и c (б).

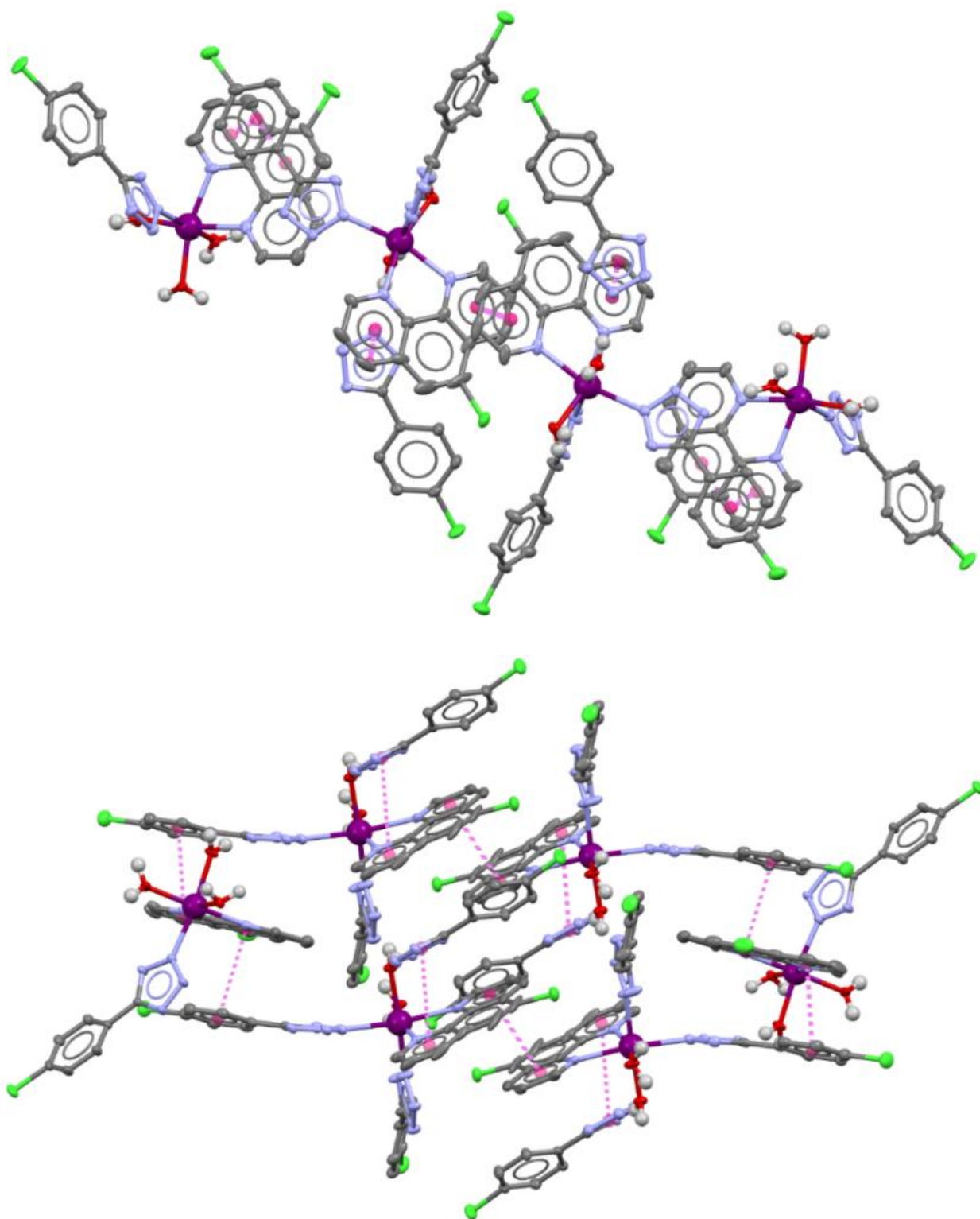


Рис. П23. π - π Взаимодействия в $[\text{Mn}(\text{Cl-phen})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{L}^2)][\text{Mn}(\text{Cl-phen})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}^2)_2]\text{L}^2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**18**) вдоль кристаллографических осей a (сверху) и c (снизу). Некоординированные молекулы воды и большинство атомов водорода не показаны.

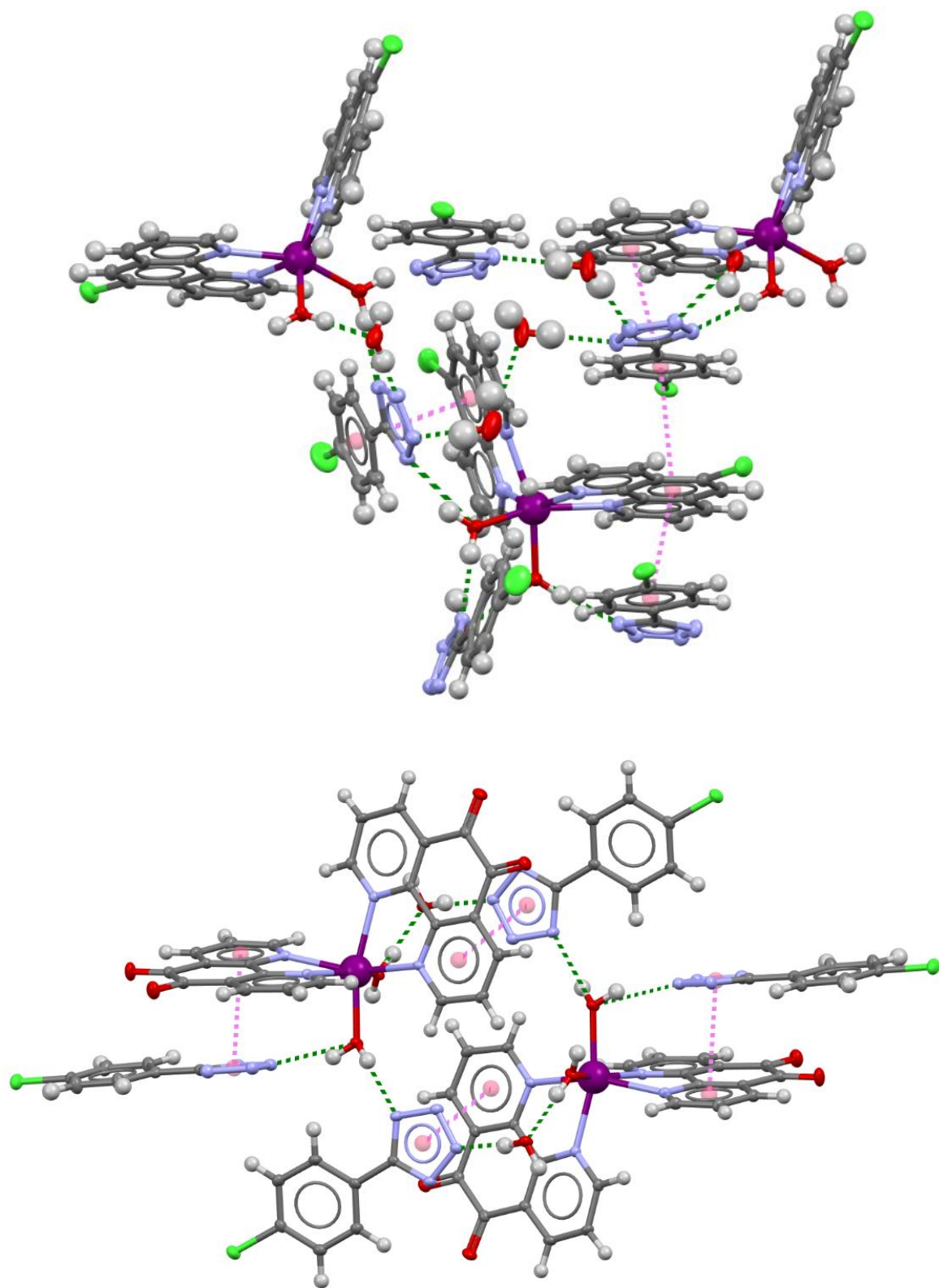


Рис. П24. Водородные связи (зеленые пунктирные линии) и π - π взаимодействия (розовые пунктирные линии) в структурах комплексов $[\text{Mn}(\text{Cl-phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{L}^2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (22, сверху) и $[\text{Mn}(\text{phendione})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{L}^2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (23, снизу).

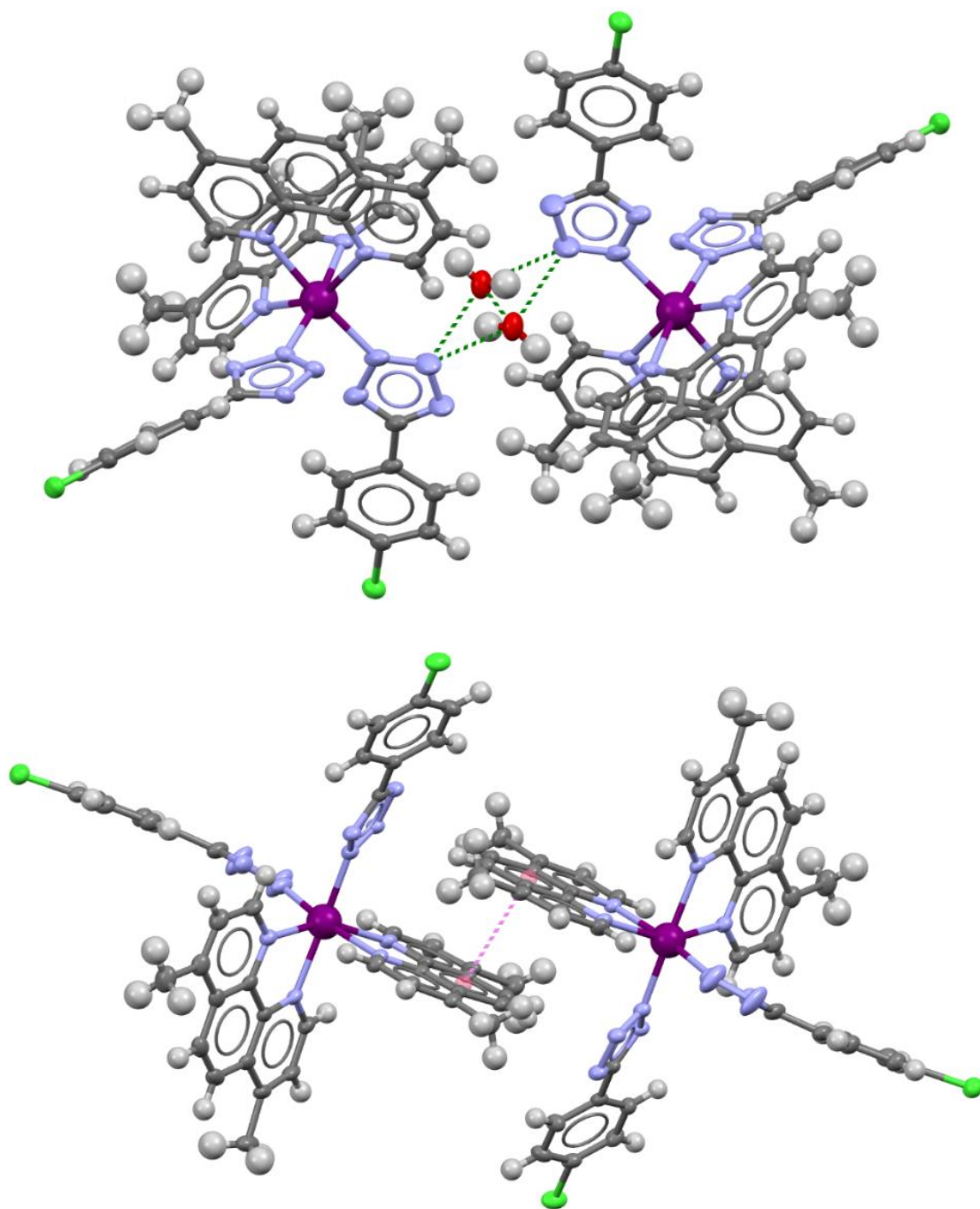
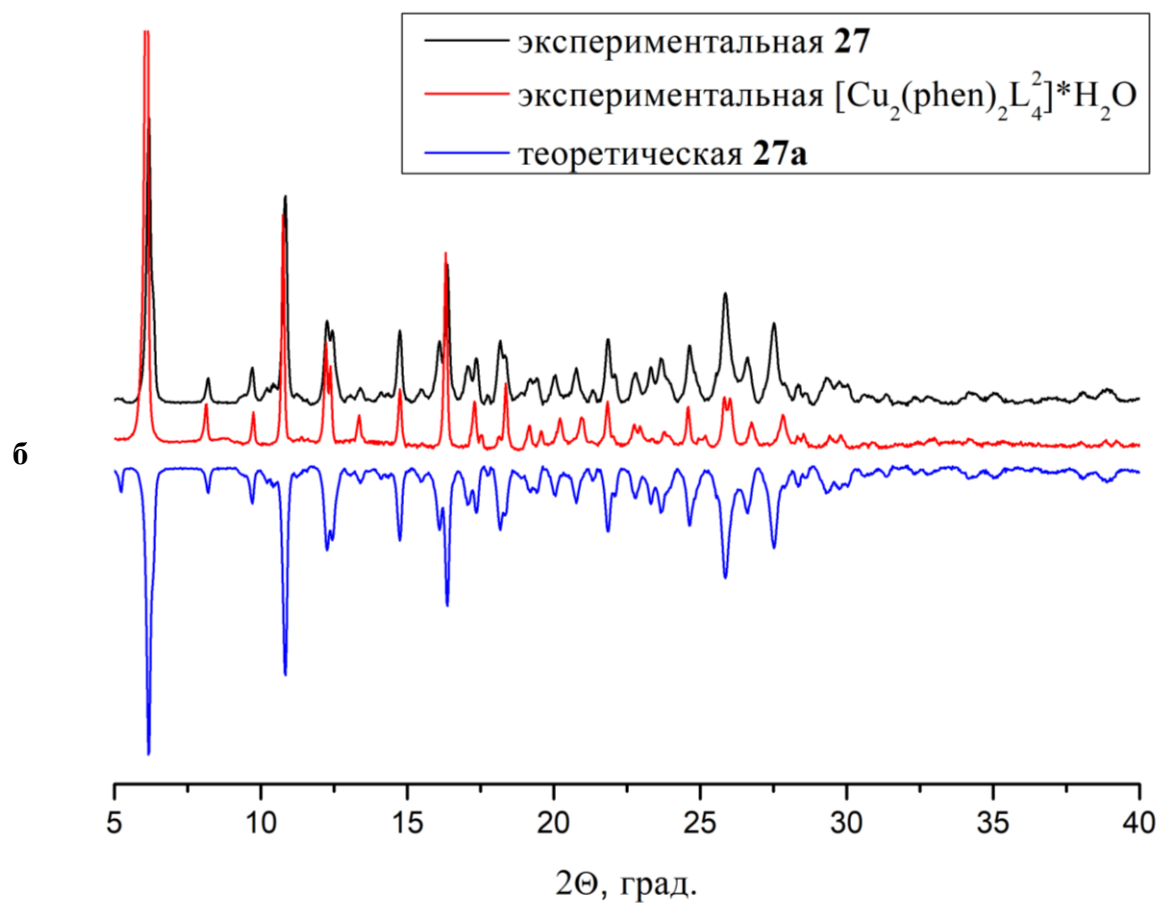
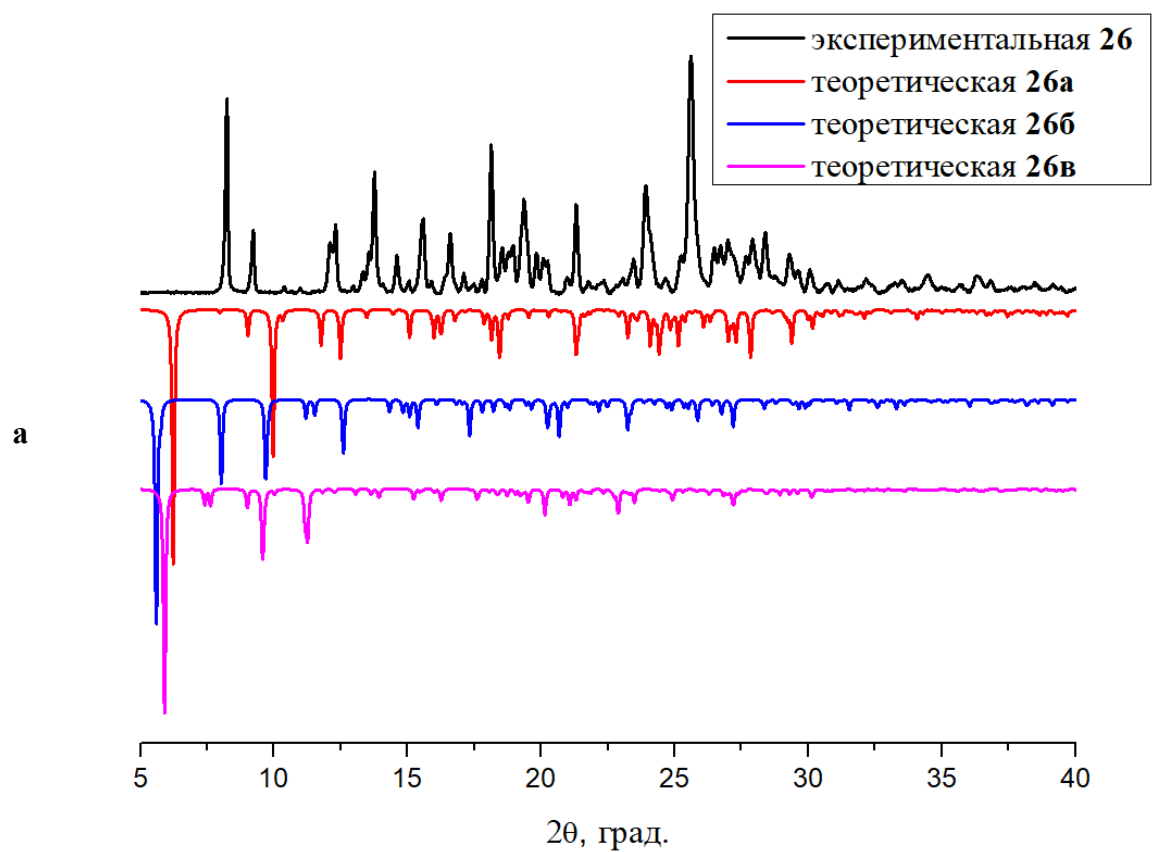
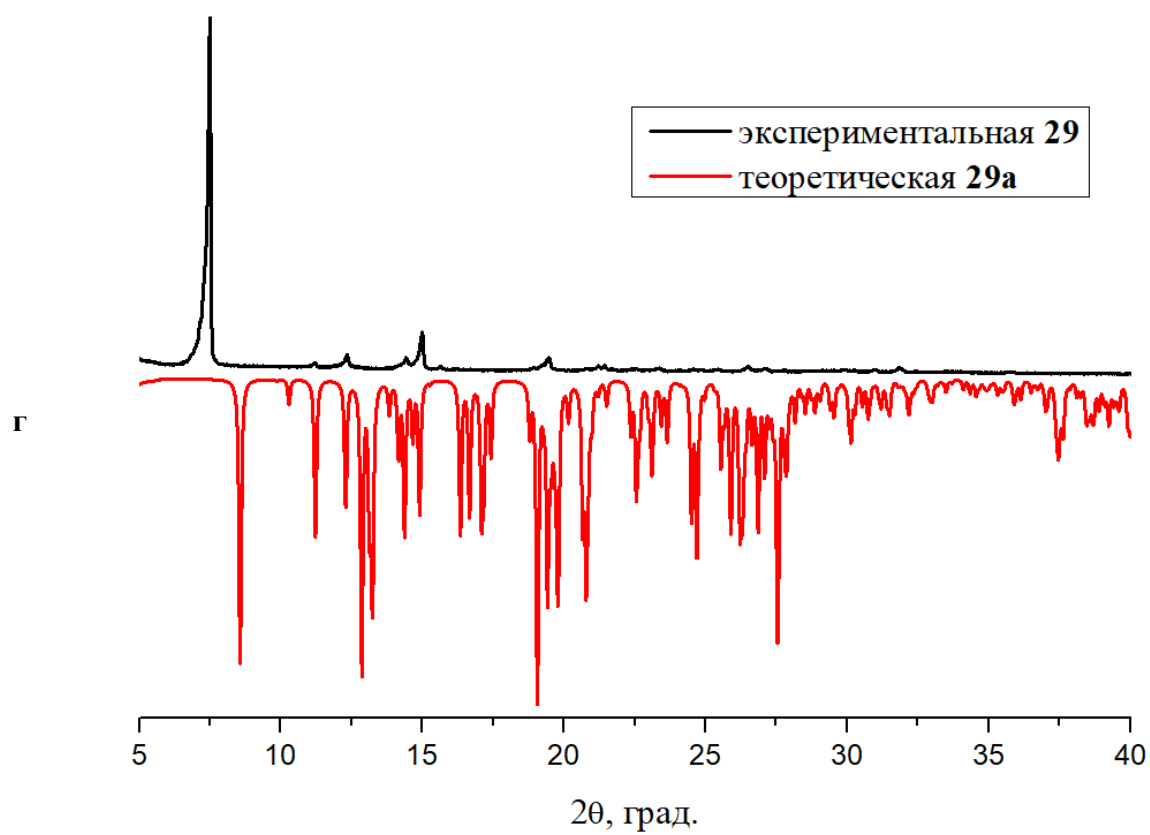
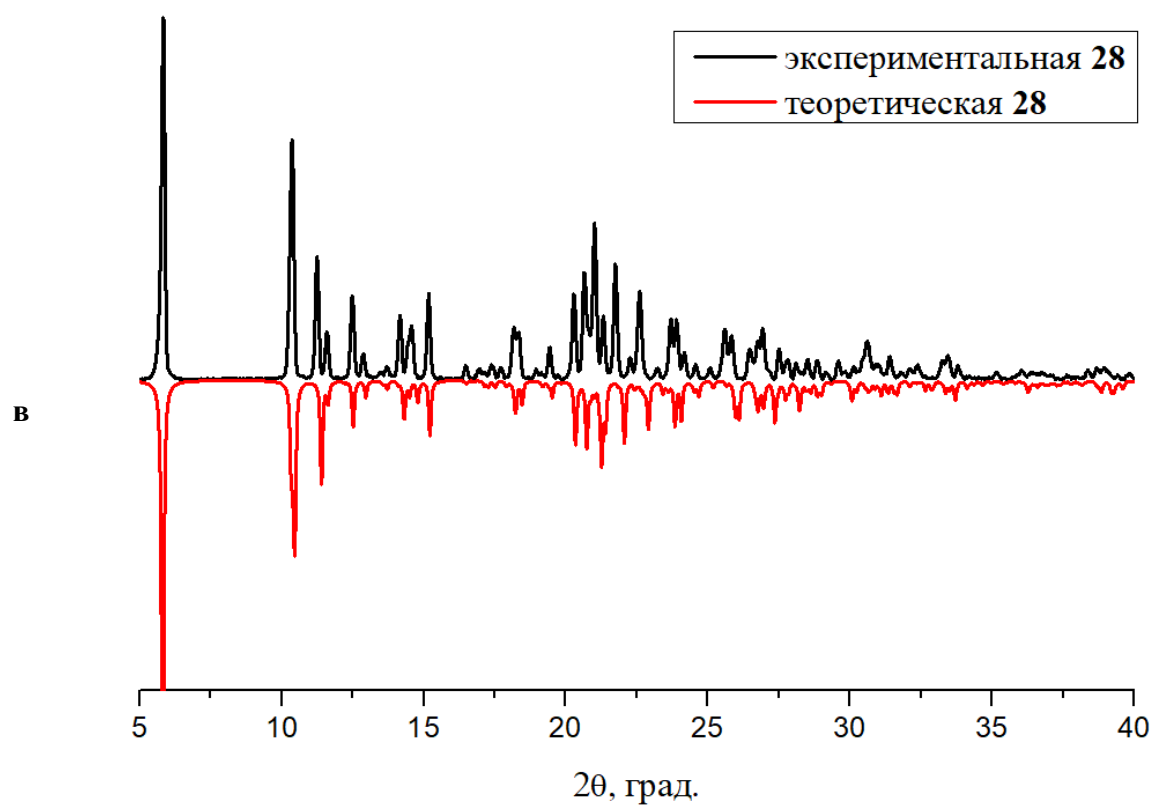


Рис. П25. Водородные связи (зеленые пунктирные линии) и π - π взаимодействия (розовые пунктирные линии) в структуре комплекса $[\text{Mn}(\text{dmphen})_2(\text{L}^2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**24**).





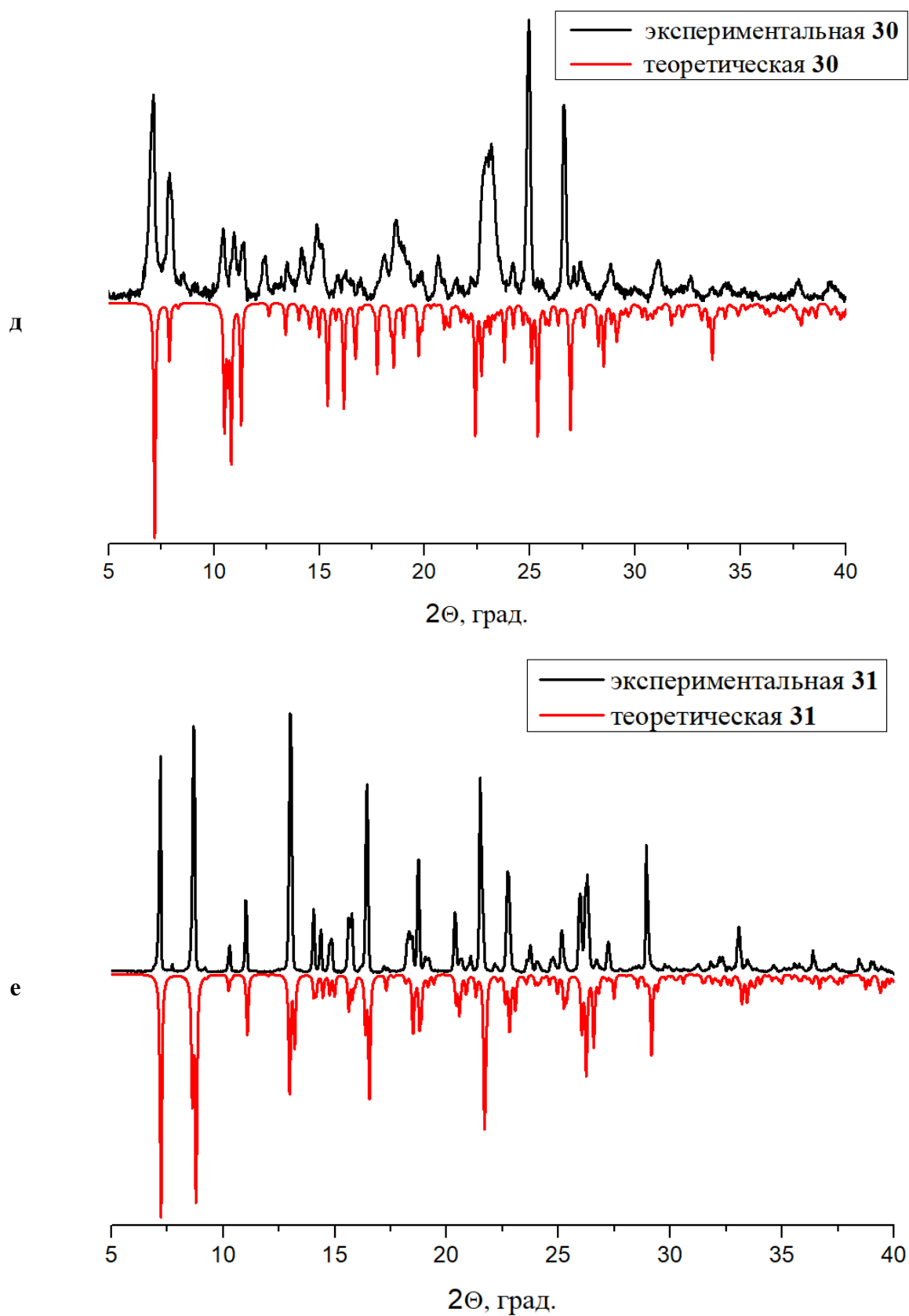


Рис. П26. Теоретические и экспериментальные порошковые дифрактограммы комплексов цинка(II) с 5-(4-хлорфенил)-1*H*-тетразолом и производными 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина.

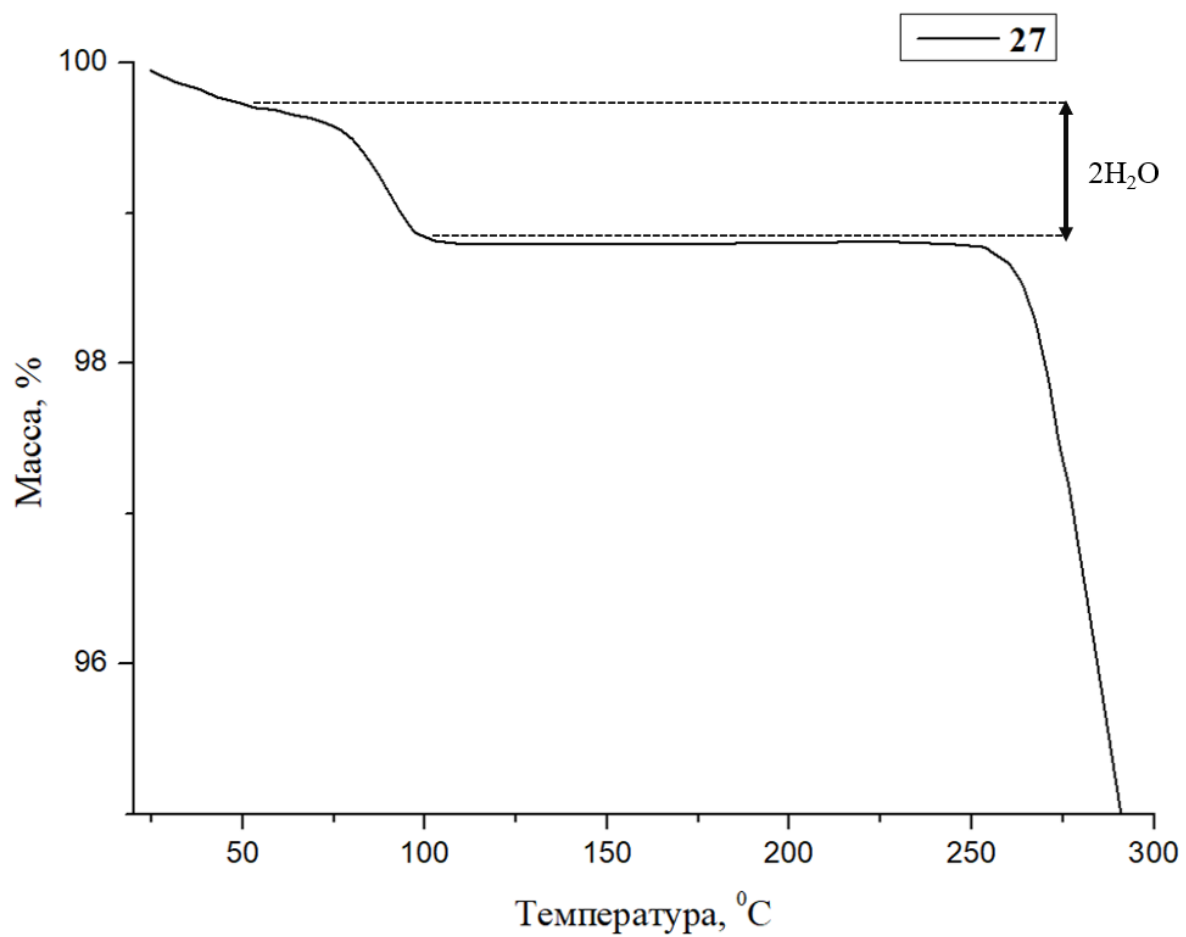


Рис. П27. Термогравиметрическая кривая комплекса $[\text{Zn}_2(\text{phen})_2(\text{L}^2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (27).

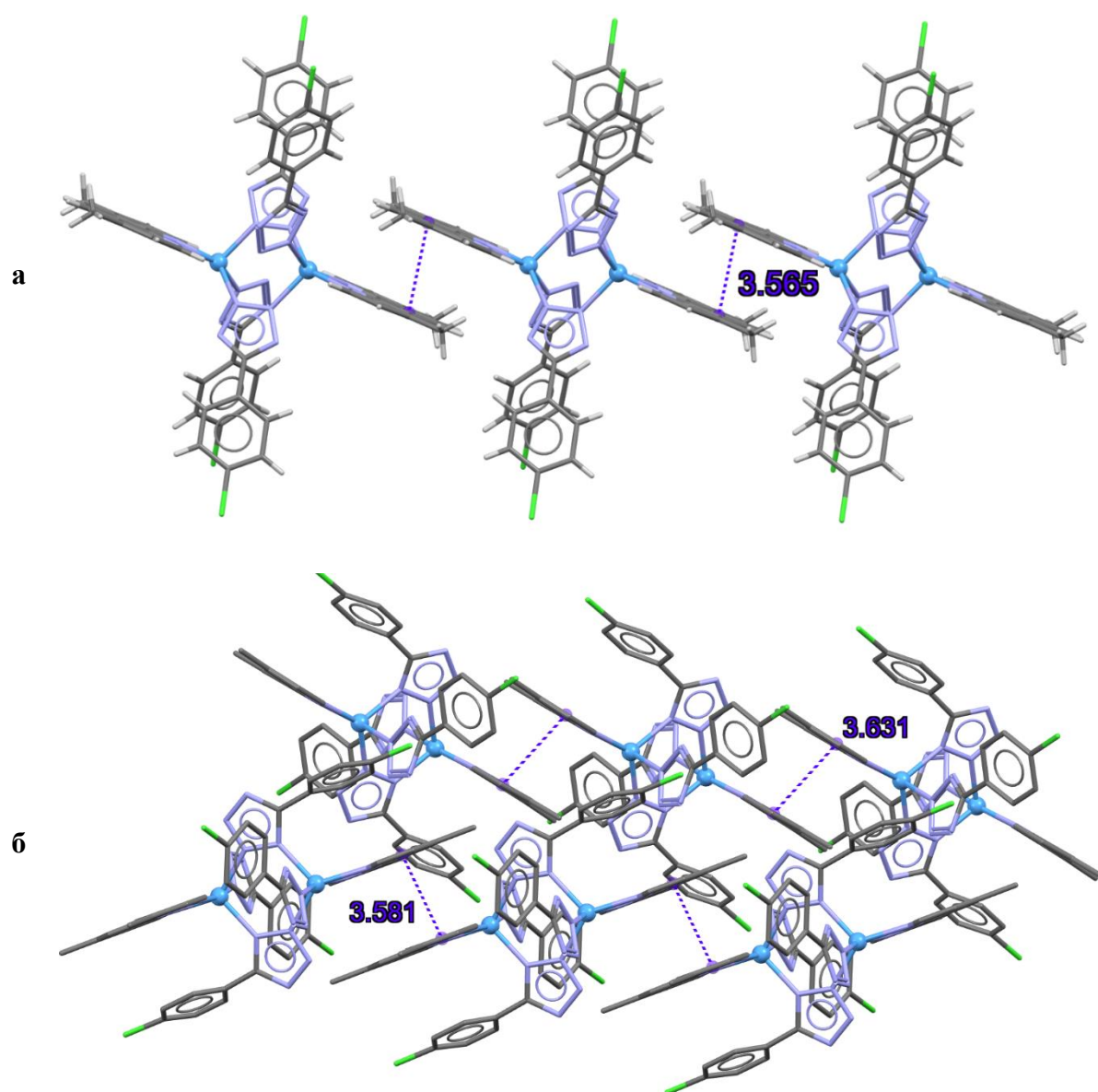


Рис. П28. Межмолекулярные π - π -взаимодействия в комплексах $[\text{Zn}_2(\text{dmphen})_2(\text{L}^2)_2] \cdot \text{EtOH}$ (**26a**, а) и $[\text{Zn}_2(\text{dmbipy})_2(\text{L}^2)_4]$ (**28**, б). Молекулы растворителя не показаны.

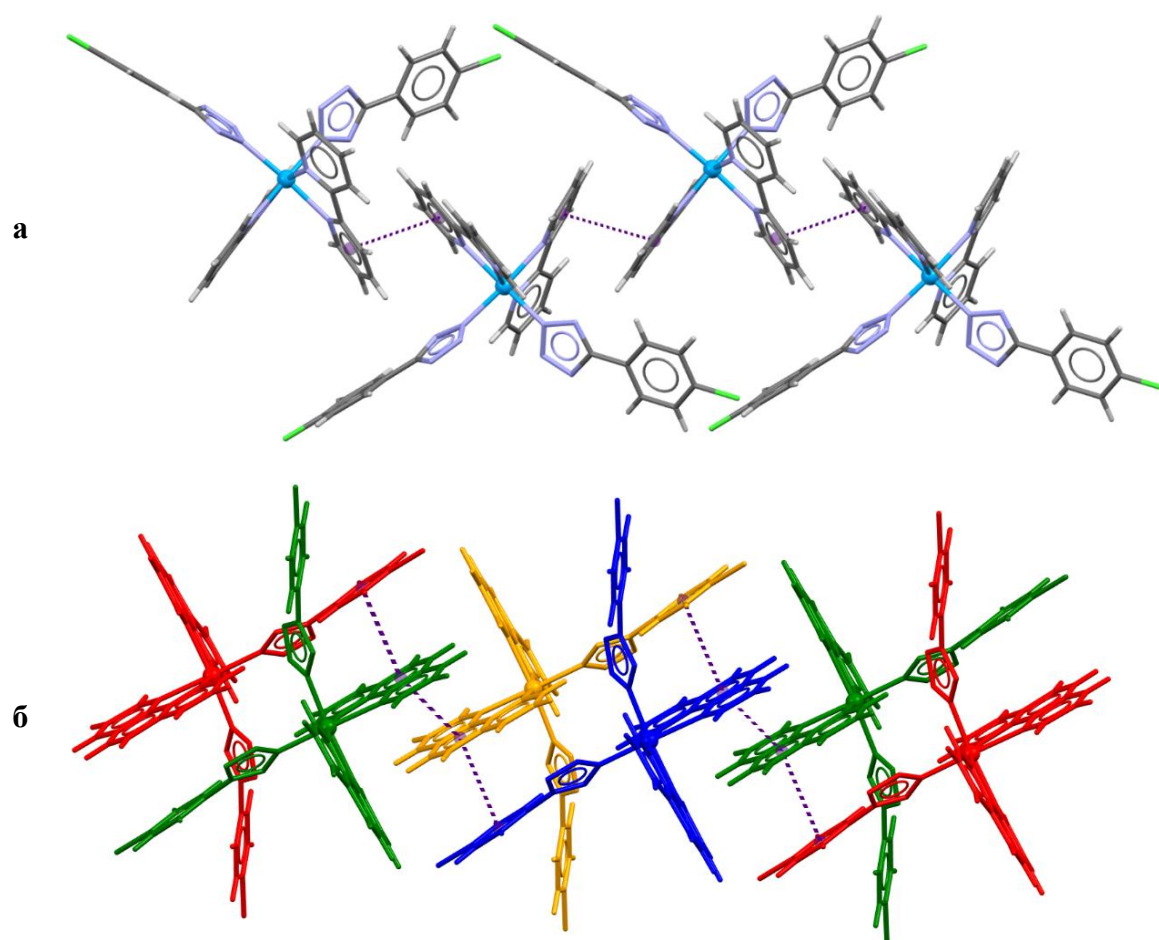


Рис. П29. Зигзагообразные полимерные цепочки, образованные за счет межмолекулярных π - π взаимодействий в комплексах $[\text{Zn}(\text{bipy})_2(\text{L}^2)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**31**, а) и $[\text{Zn}(\text{phen})_2(\text{L}^2)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**30**, б), разными цветами отмечены одиночные молекулы.

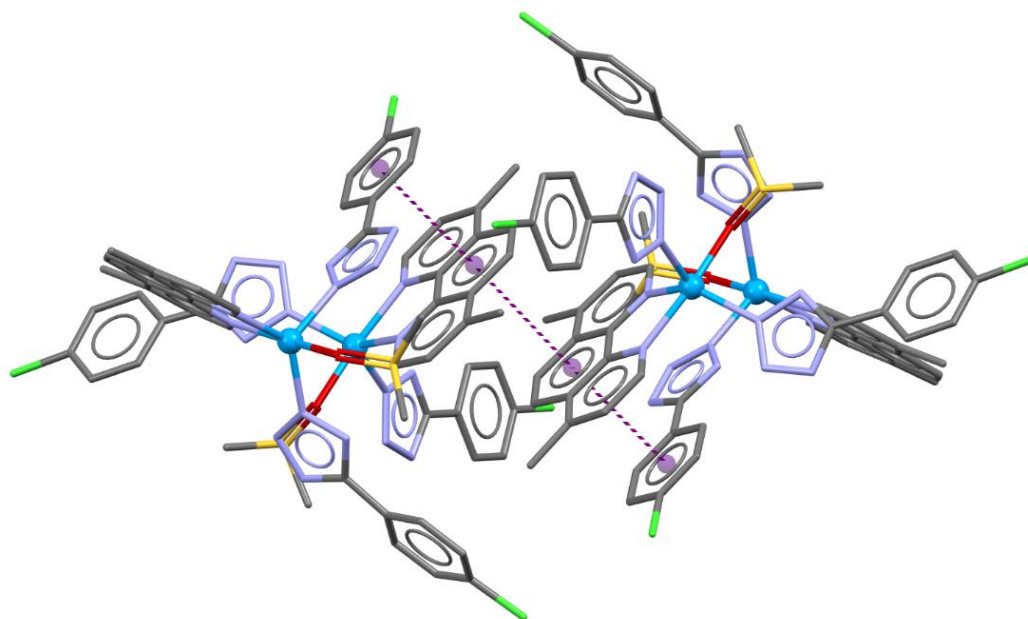
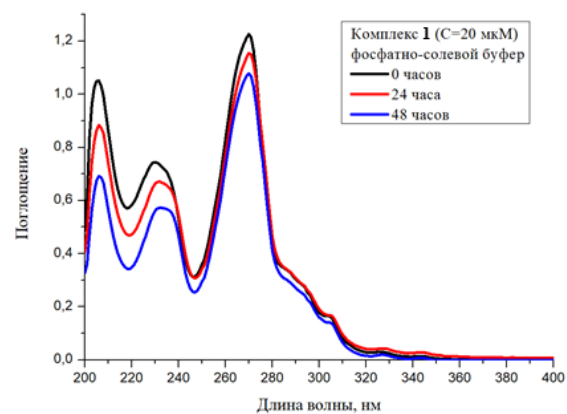
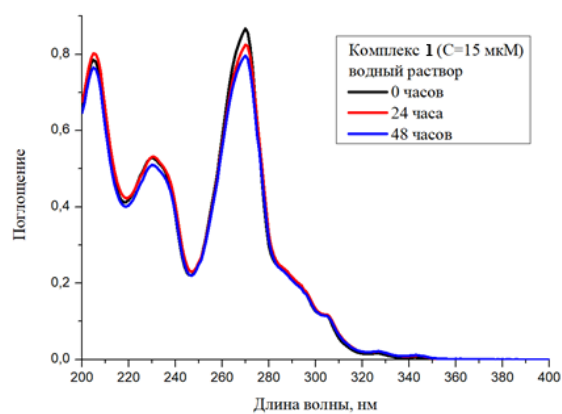
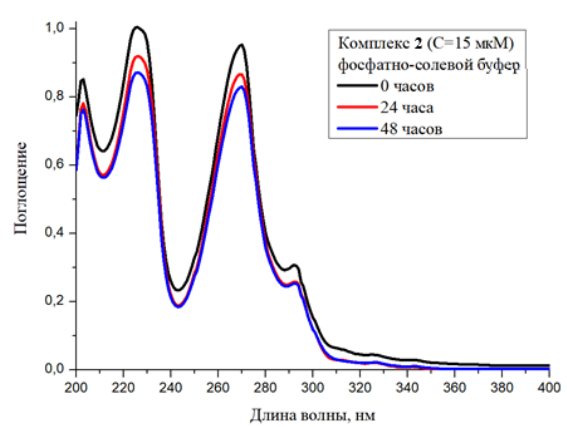
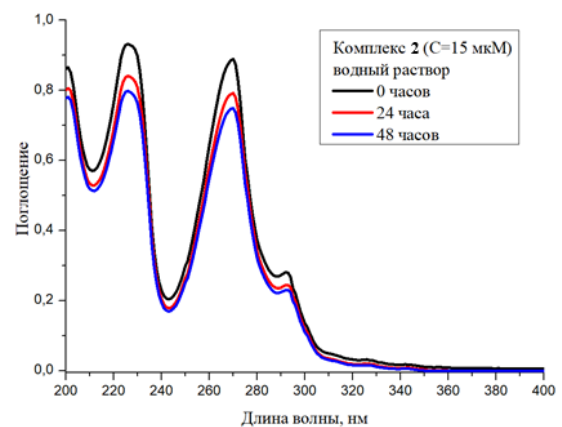


Рис. П30. Межмолекулярные π - π взаимодействия в структуре комплекса $[\text{Zn}(\text{dmphen})(\text{DMSO})(\text{L}^2)_2] \cdot \text{DMSO}$ (**266**). Атомы водорода не показаны.

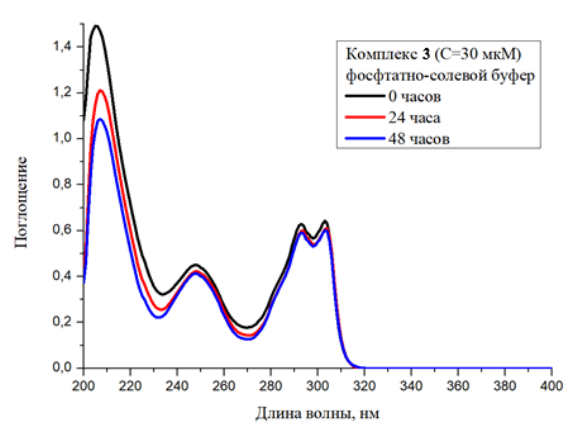
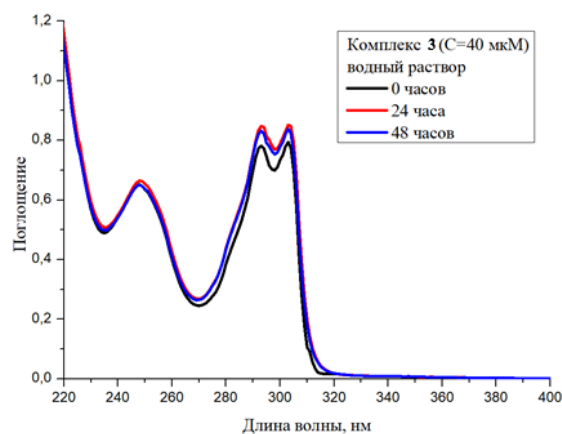
1



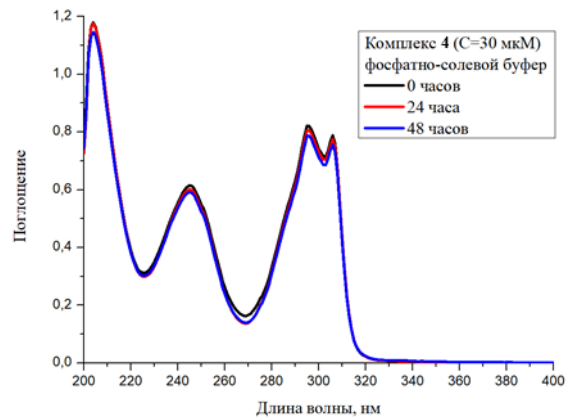
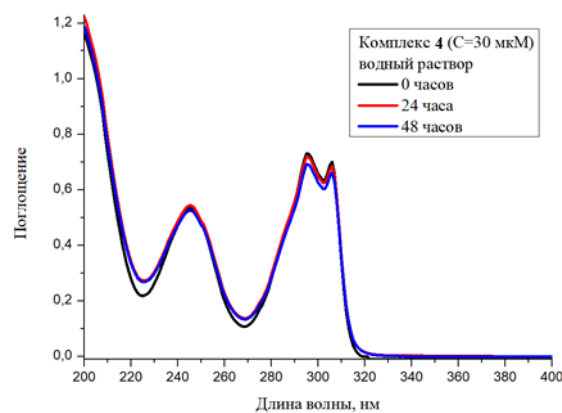
2



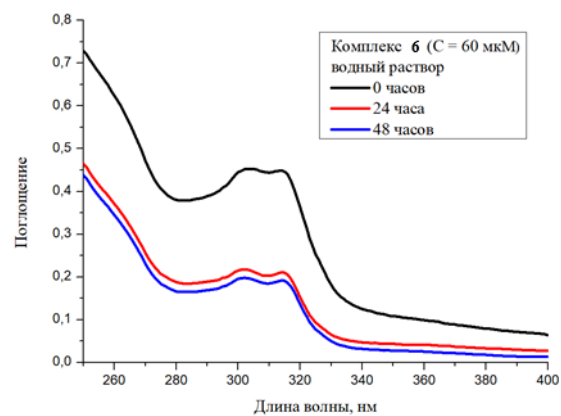
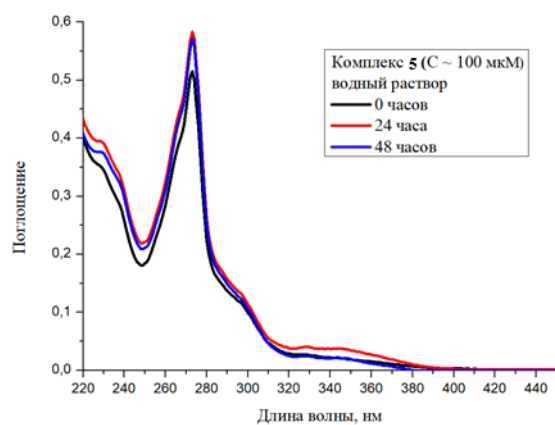
3



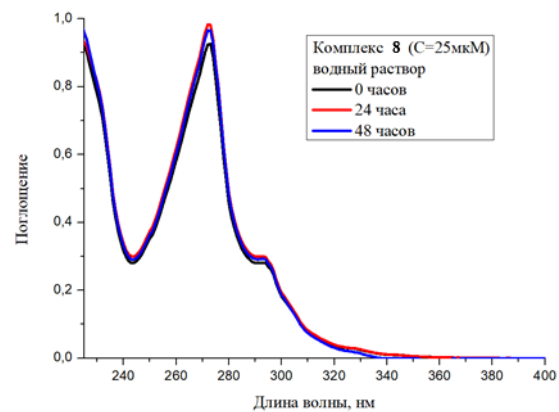
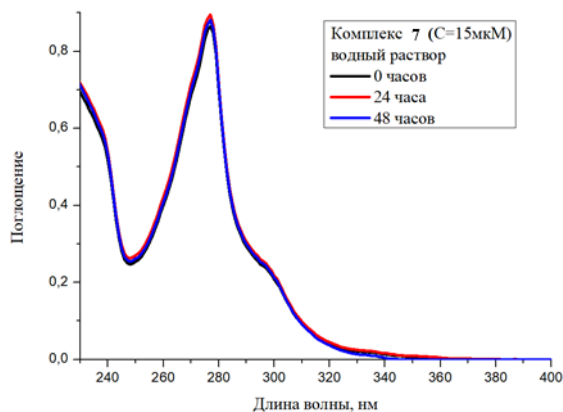
4



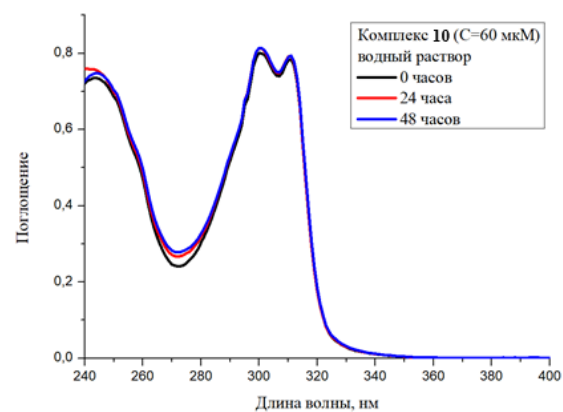
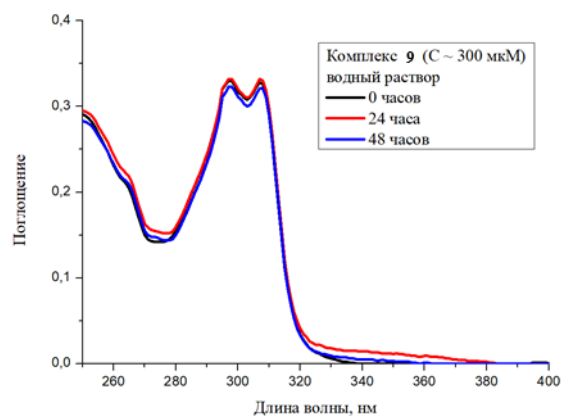
5, 6



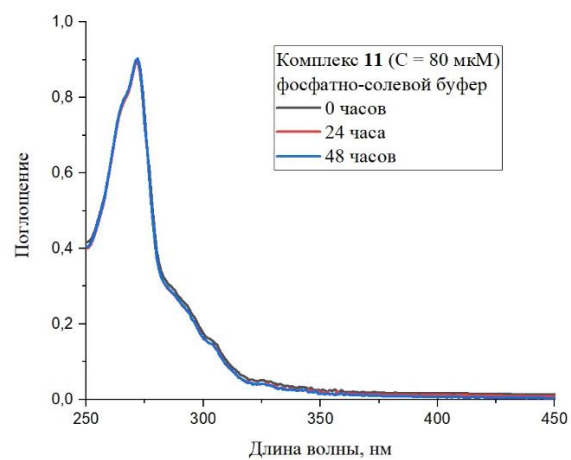
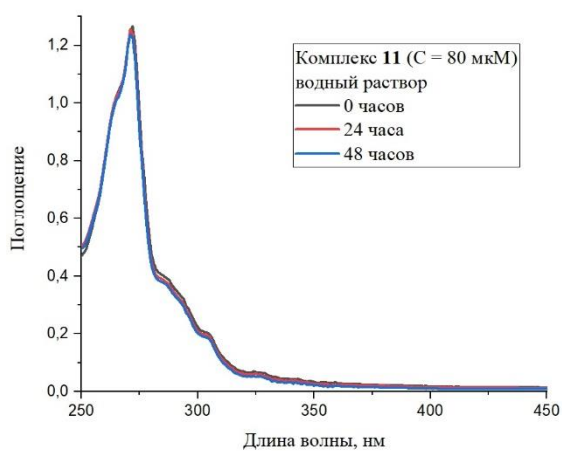
7, 8



9, 10



11



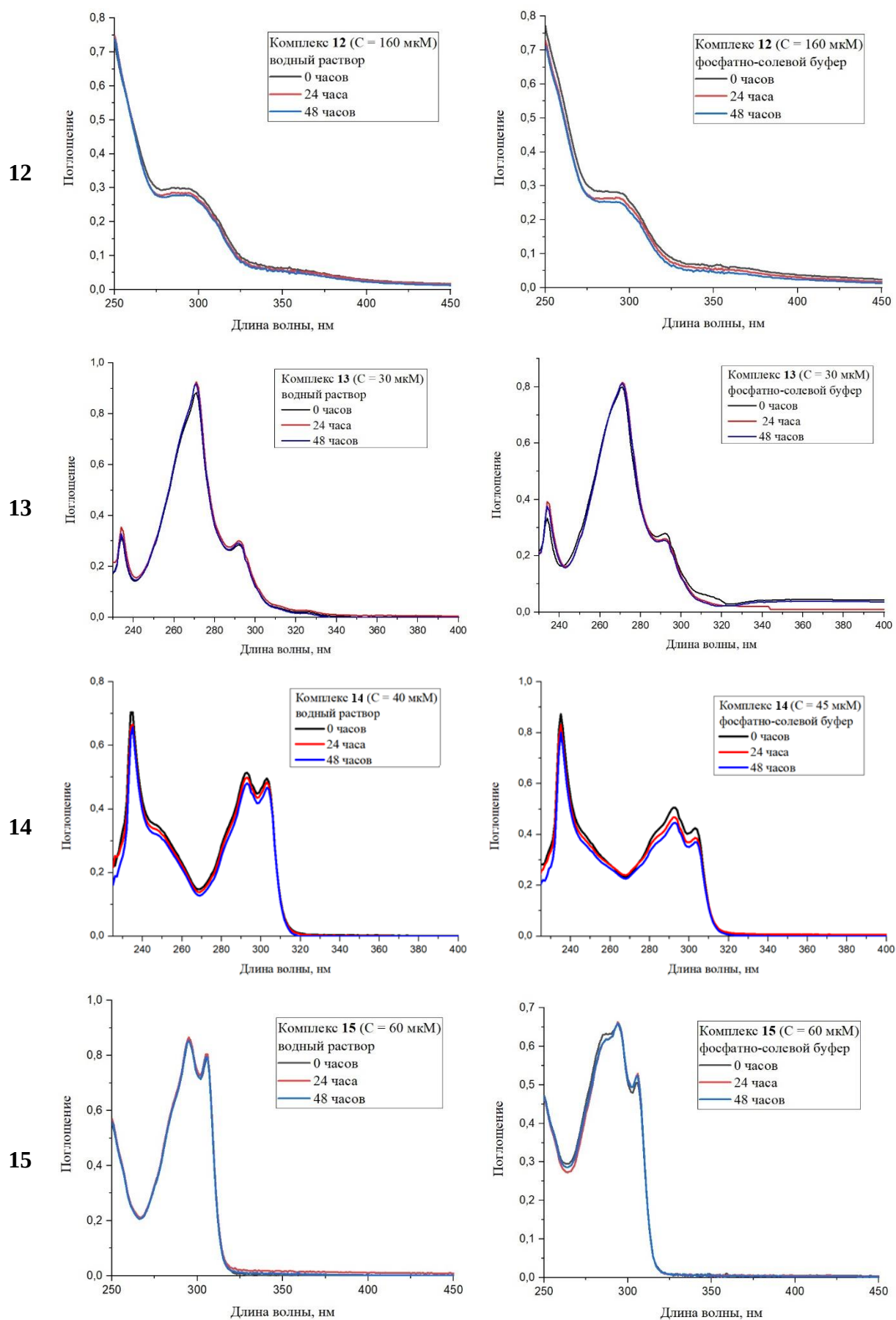


Рис. ПЗ1. Оптические спектры поглощения комплексов 1-15 в водных растворах и фосфатно-солевом буфере при $t = 0, 24, 48 \text{ ч}$.

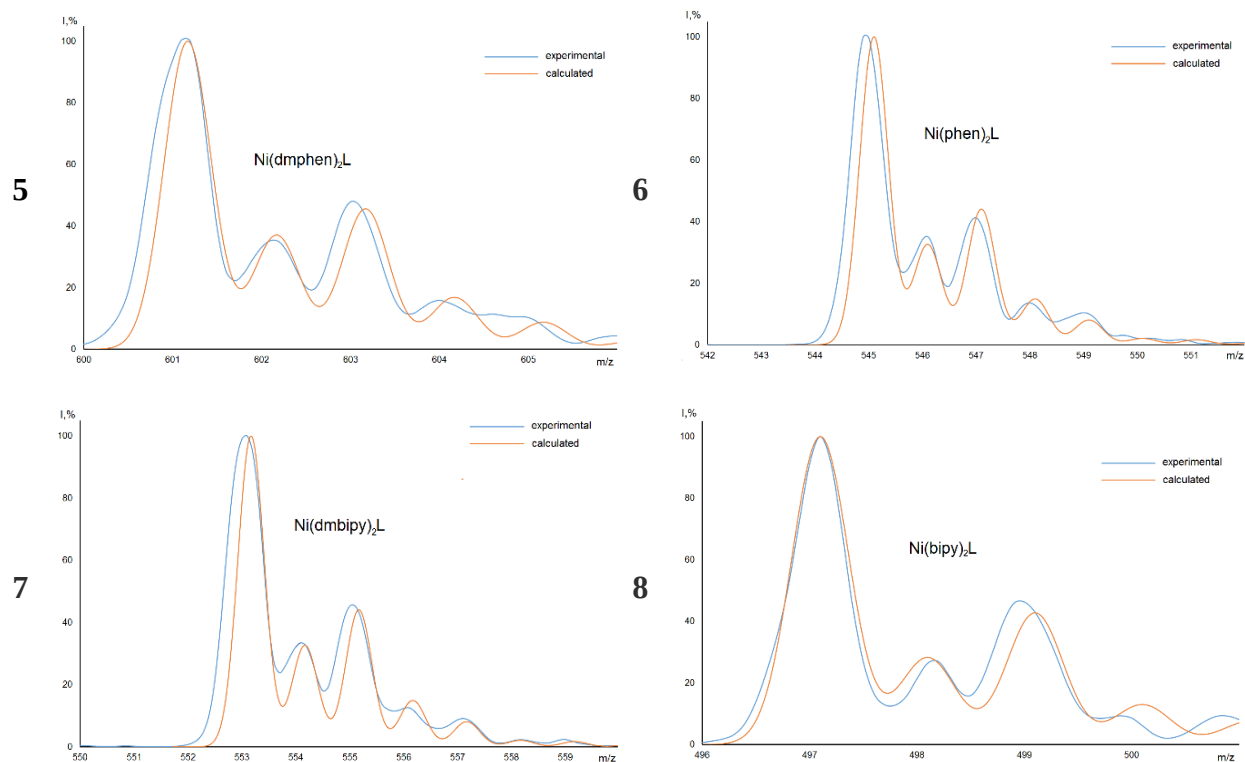


Рис. ПЗ2. Фрагменты масс-спектров положительных ионов комплексов никеля(II) в этаноле (голубой – экспериментальный, оранжевый – моделированный).

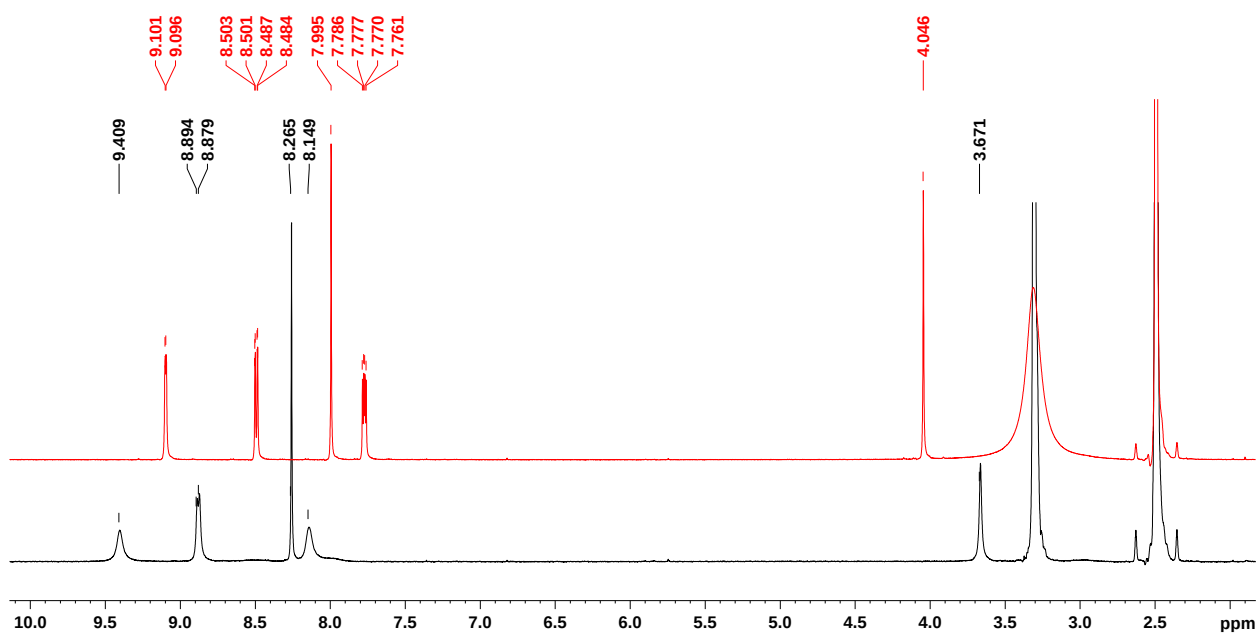


Рис. ПЗ3. Сравнение спектров ^1H -ЯМР для раствора комплекса $[\text{Zn}(\text{phen})(\text{L}^1)] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (13) (ДМСО, $C = 3$ мМ, черный) и смеси H_2L^1 и phen ($C = 3$ мМ, красный).

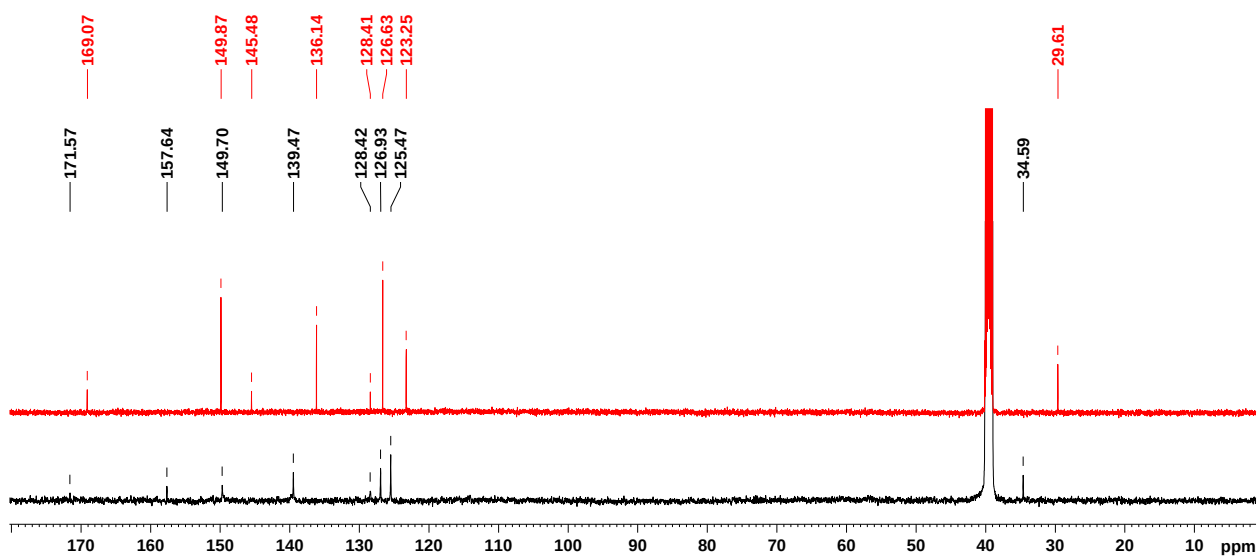


Рис. ПЗ4. Сравнение спектров ^{13}C -ЯМР для раствора комплекса $[\text{Zn}(\text{phen})(\text{L}^1)] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (13) (ДМСО, $C = 3$ мМ, черный) и смеси H_2L^1 и phen ($C = 3$ мМ, красный).

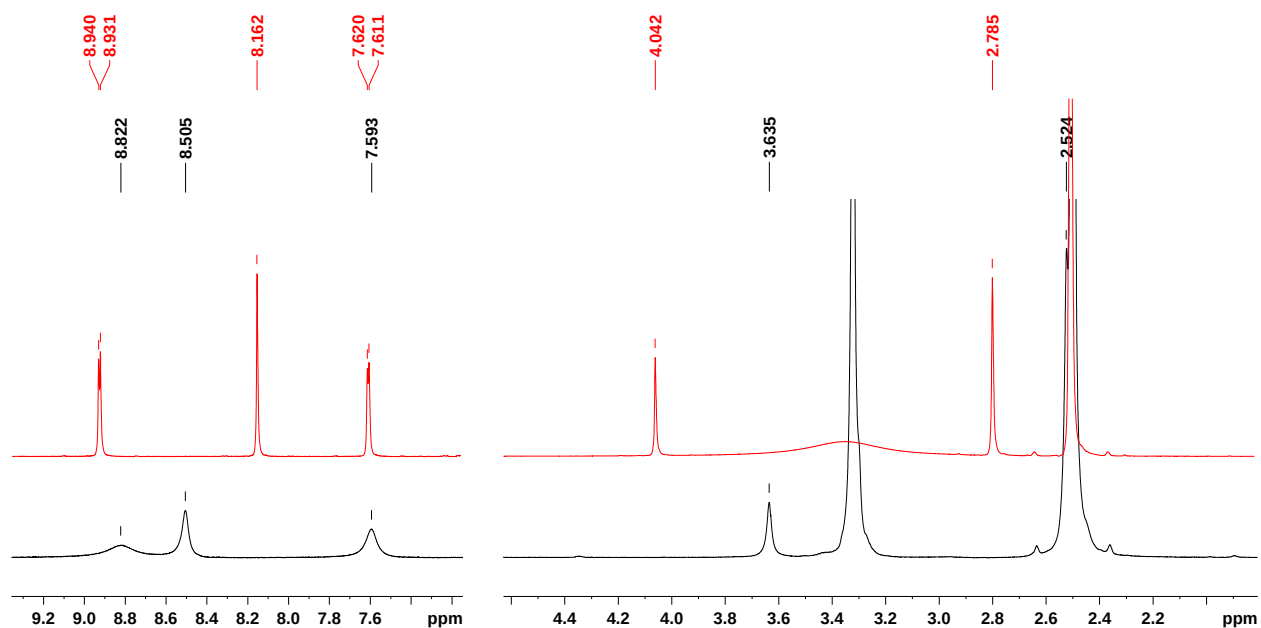


Рис. ПЗ5. Сравнение спектров ¹H-ЯМР для раствора комплекса {[Zn(dmbipyru)(L¹)]·H₂O}_n (**14**) (ДМСО, C = 5 мМ, черный) и смеси H₂L¹ и dmbipyru (C = 5 мМ, красный). Сигналы CH₃-группы dmbipyru и растворителя перекрываются.

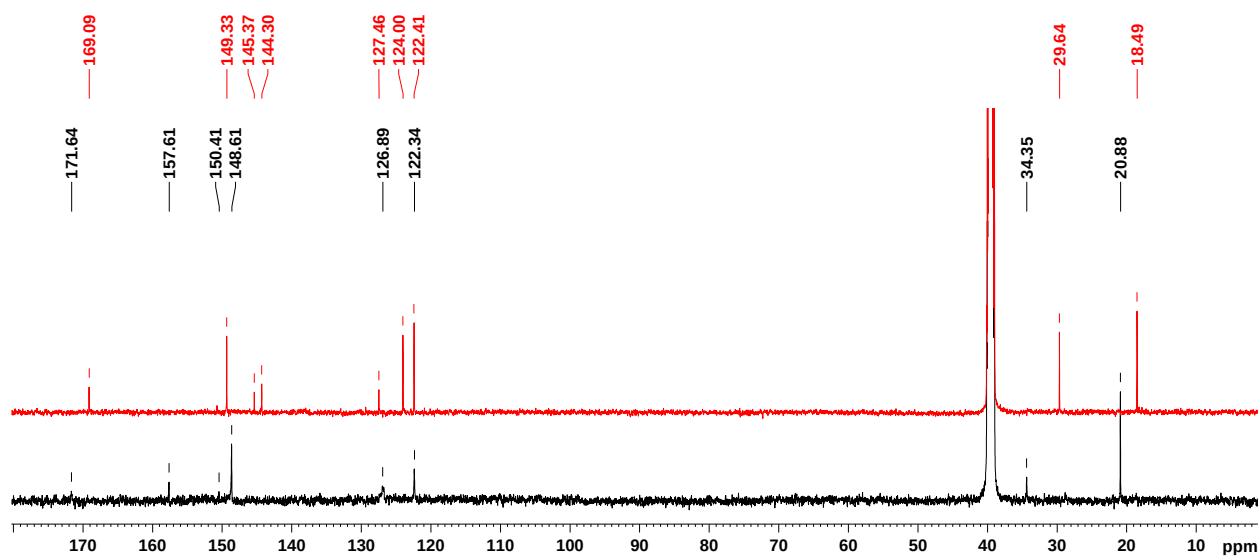


Рис. ПЗ6. Сравнение спектров ¹³C-ЯМР для раствора комплекса {[Zn(dmbipyru)(L¹)]·H₂O}_n (**14**) (ДМСО, C = 5 мМ, черный) и смеси H₂L¹ и dmbipyru (C = 5 мМ, красный).

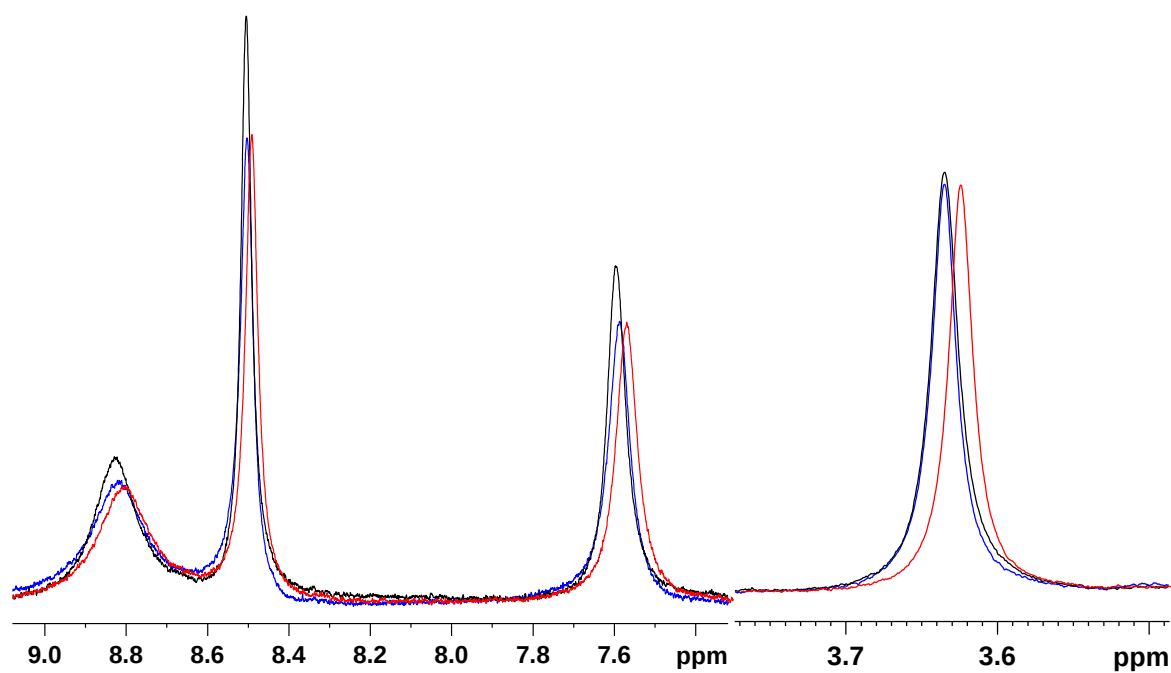
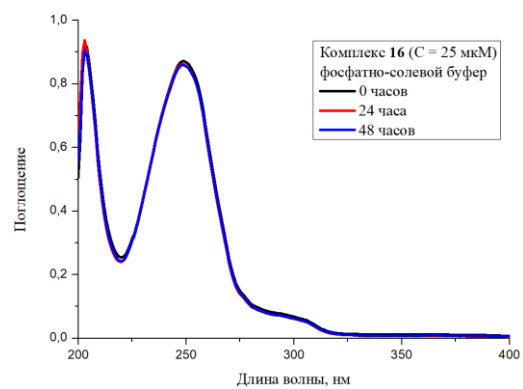
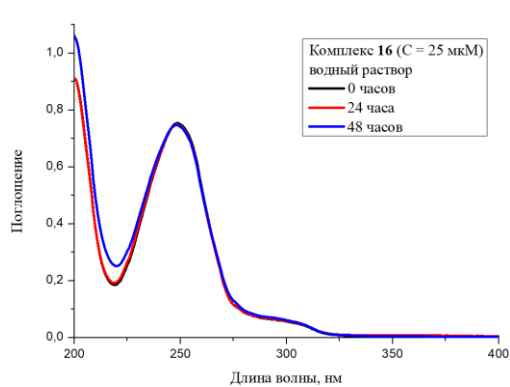
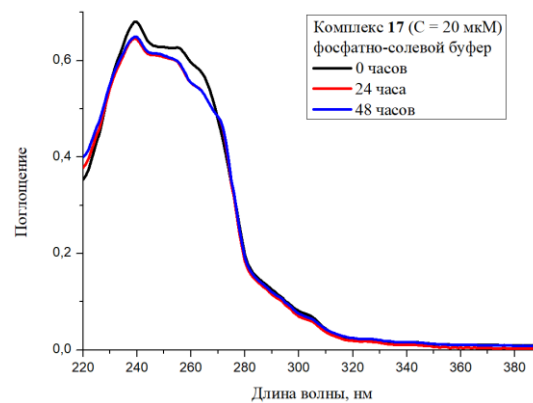
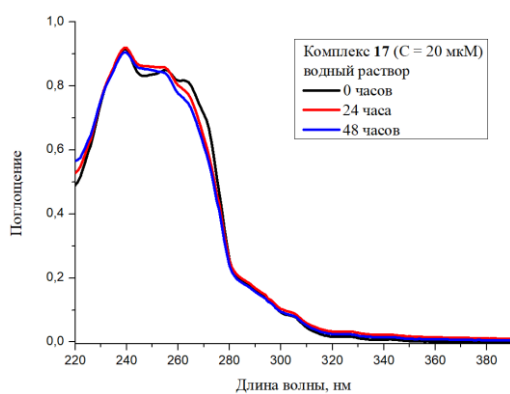


Рис. ПЗ7. Временные зависимости спектра ^1H -ЯМР комплекса $\{[\text{Zn}(\text{dmbipy})(\text{L}^1)] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**14**) в растворе ДМСО (ароматическая область слева и метиленовая группа $(\text{L}^1)^{2-}$ справа) при $t = 0$ (черный), 16 (синий), 40 (красный) ч.

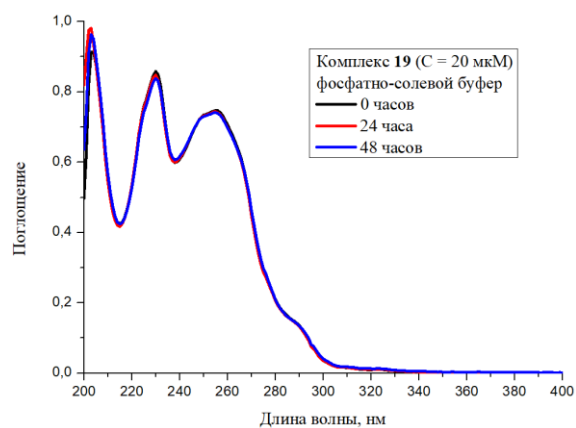
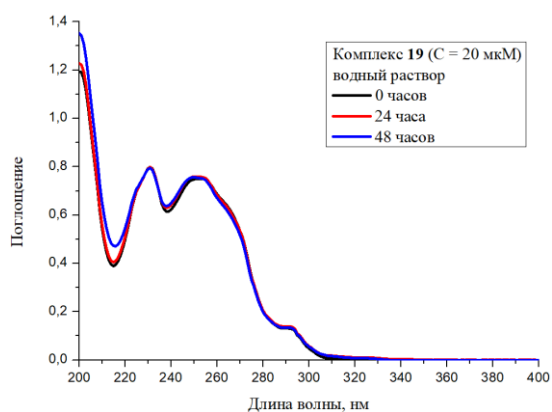
16



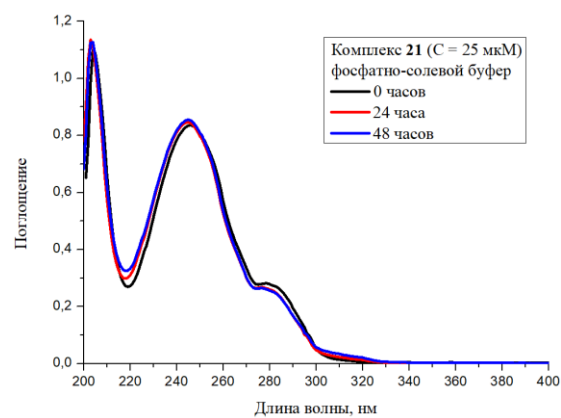
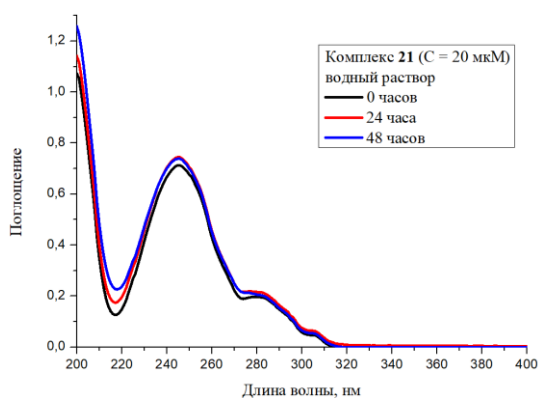
17



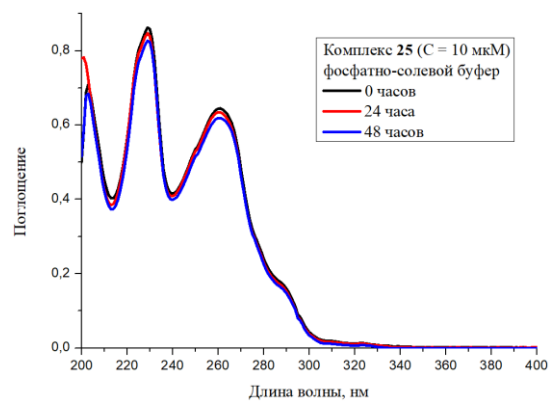
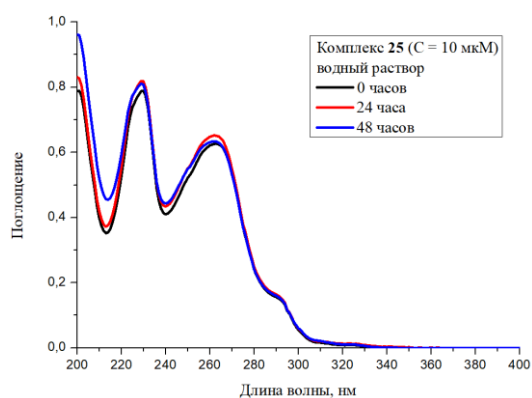
19



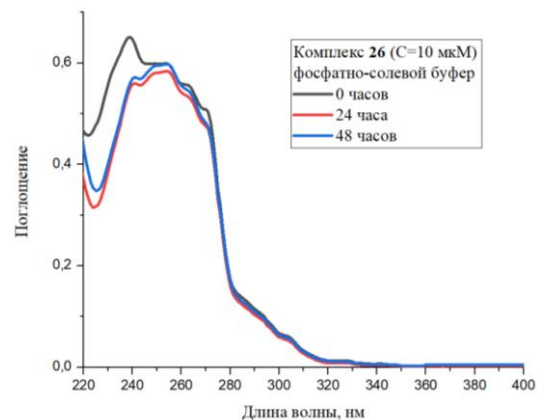
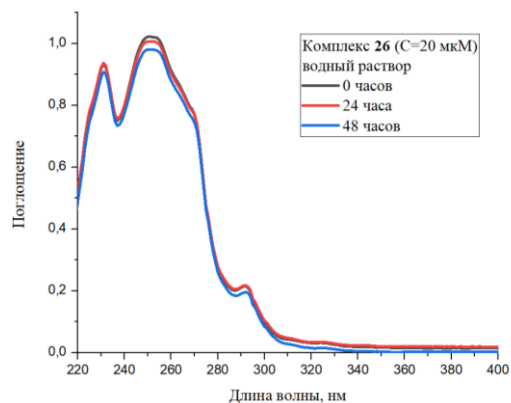
21



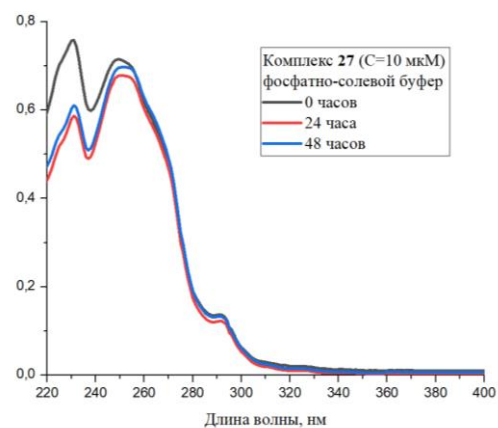
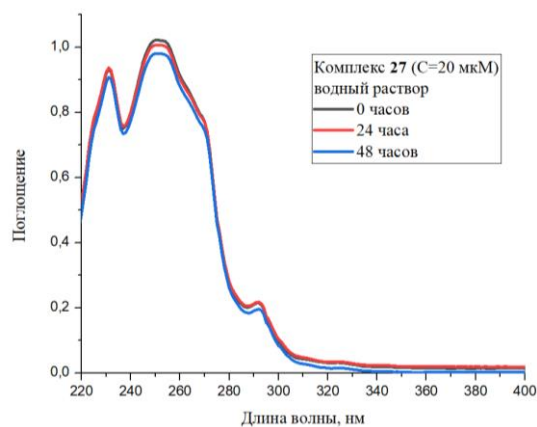
25



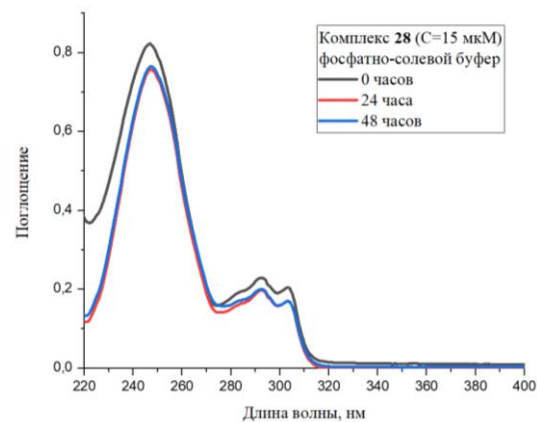
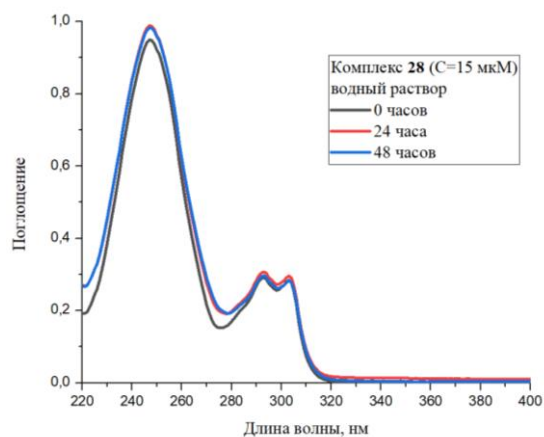
26



27



28



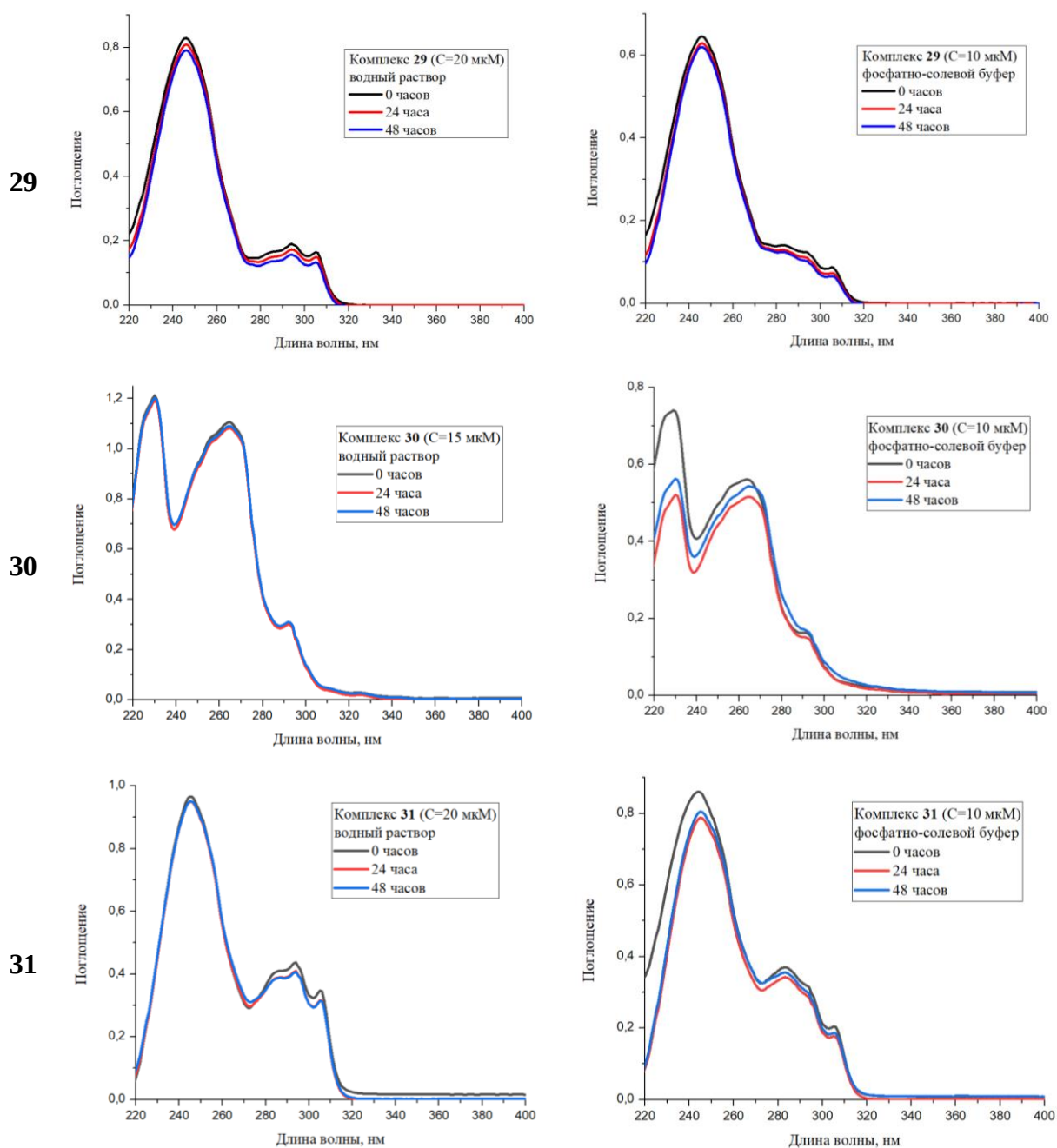


Рис. П38. Оптические спектры поглощения комплексов **16-31** в водных растворах и фосфатно-солевом буфере при $t = 0, 24, 48$ ч.

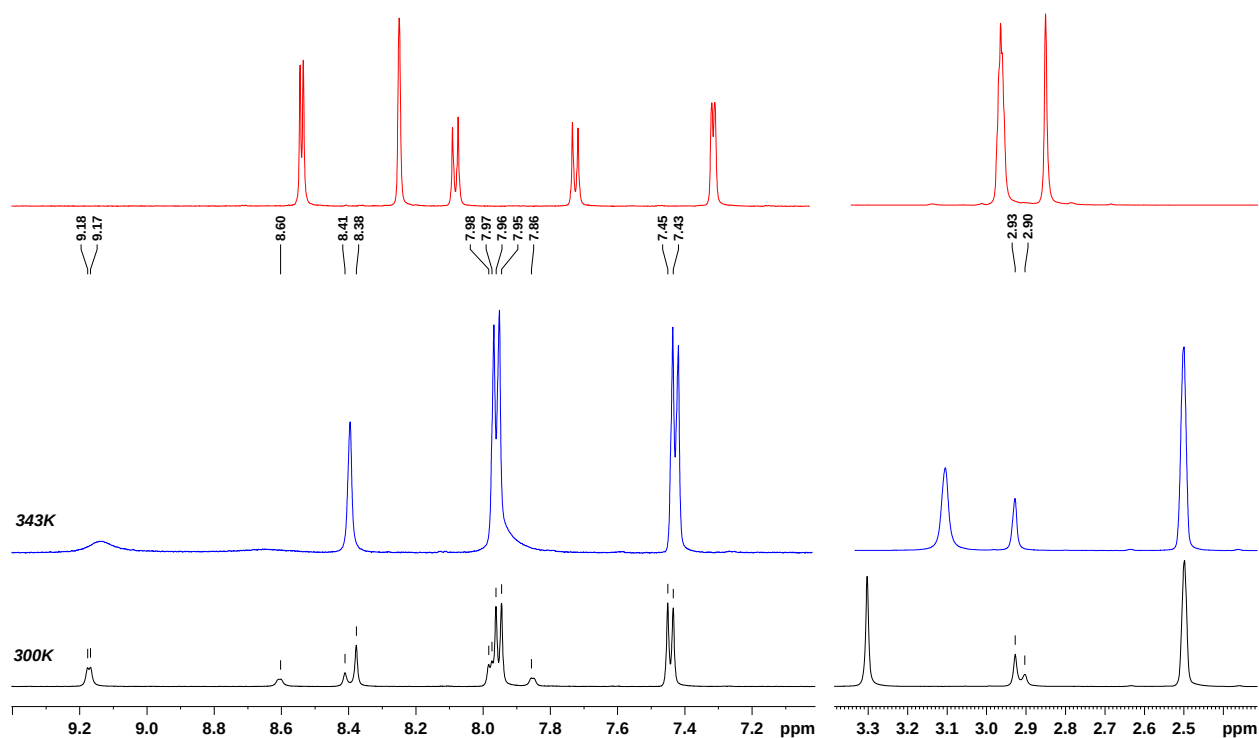


Рис. П39. Температурная зависимость спектров ^1H -ЯМР для комплекса $[\text{Zn}_2(\text{dmphen})_2(\text{L}^2)_4]$ (26) и сравнение спектров ^1H -ЯМР для комплекса $[\text{Zn}(\text{bipy})_2(\text{L}^2)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (31) и смеси свободных лигандов (красный сверху при 300 К).

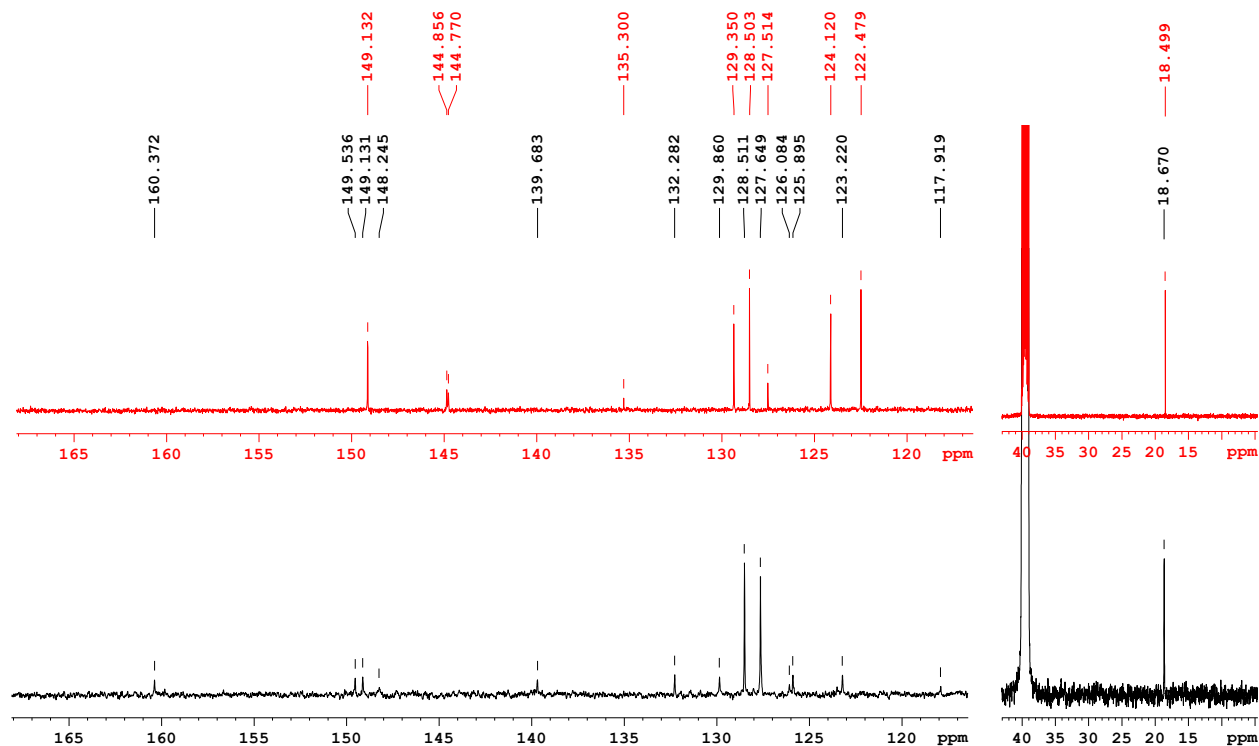


Рис. П40. Сравнение спектров ^{13}C -ЯМР для $[\text{Zn}_2(\text{dmphen})_2(\text{L}^2)_4]$ (26) (черный, снизу) и смеси свободных лигандов (красный сверху).

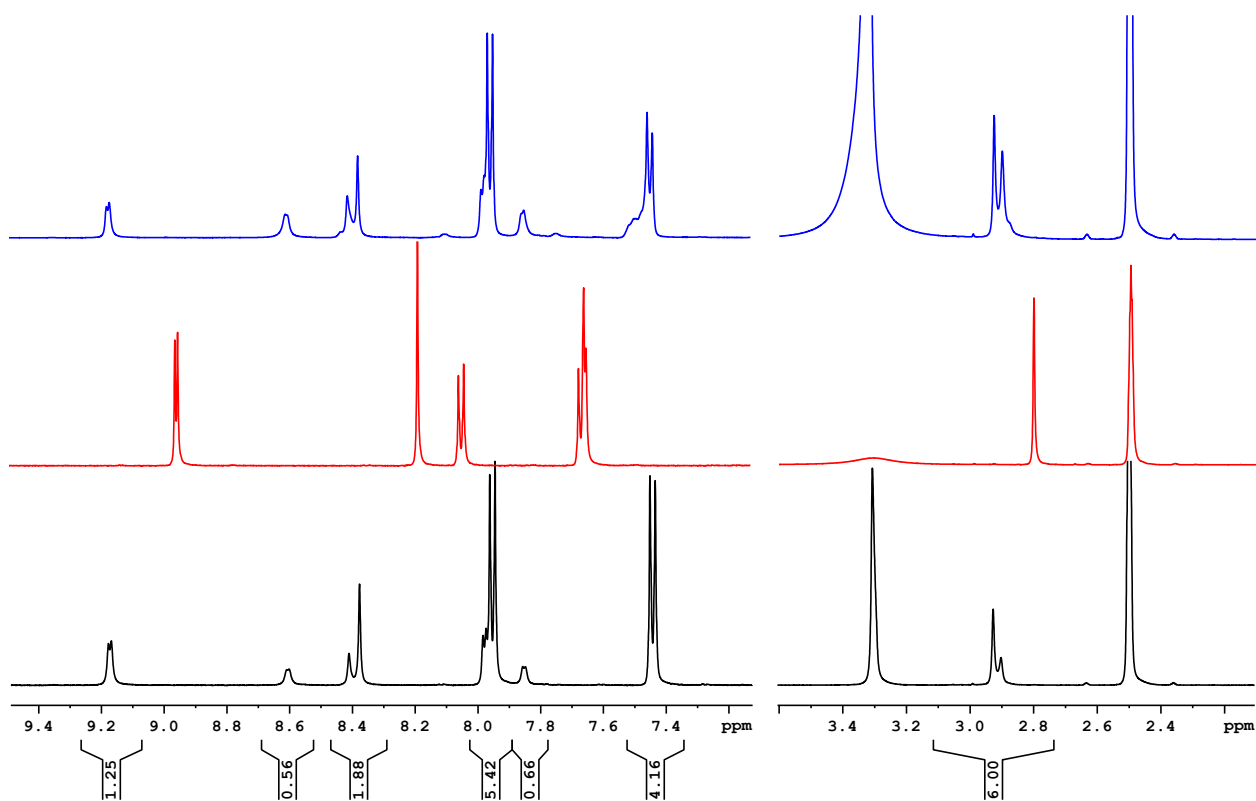


Рис. П41. Сравнение спектров ^1H -ЯМР для $[\text{Zn}_2(\text{dmpphen})_2(\text{L}^2)_4]$ (**26**, черный), раствора смеси свободных лигандов (красный) и раствора смеси свободных лигандов и комплекса $[\text{Zn}(\text{phen})_2(\text{L}^2)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**30**, синий), полученных при 300 К.

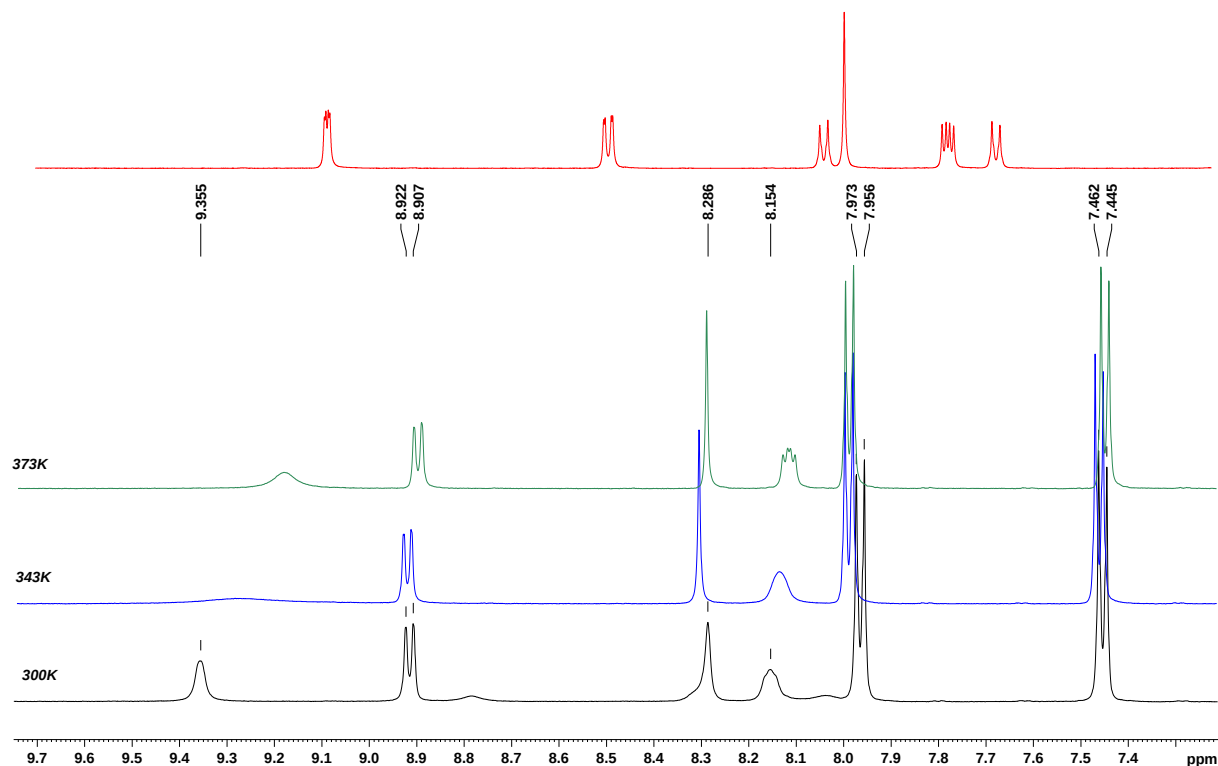


Рис. П42. Температурная зависимость спектров ^1H -ЯМР для $[\text{Zn}_2(\text{phen})_2(\text{L}^2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**27**) и сравнение спектров ^1H -ЯМР для комплекса $[\text{Zn}(\text{bipy})_2(\text{L}^2)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**31**) и смеси свободных лигандов (красный сверху при 300 К).

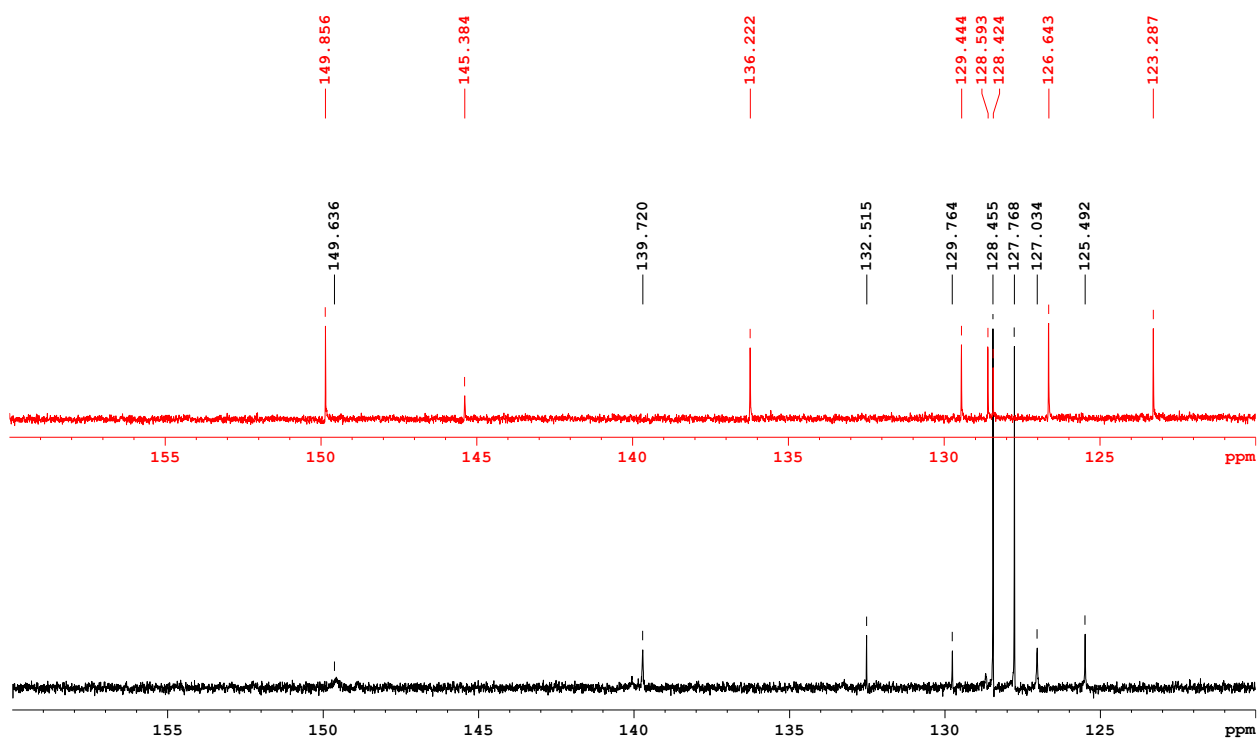


Рис. П43. Сравнение спектров ^{13}C -ЯМР для $[\text{Zn}_2(\text{phen})_2(\text{L}^2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (27, черный снизу) и смеси свободных лигандов (красный сверху).

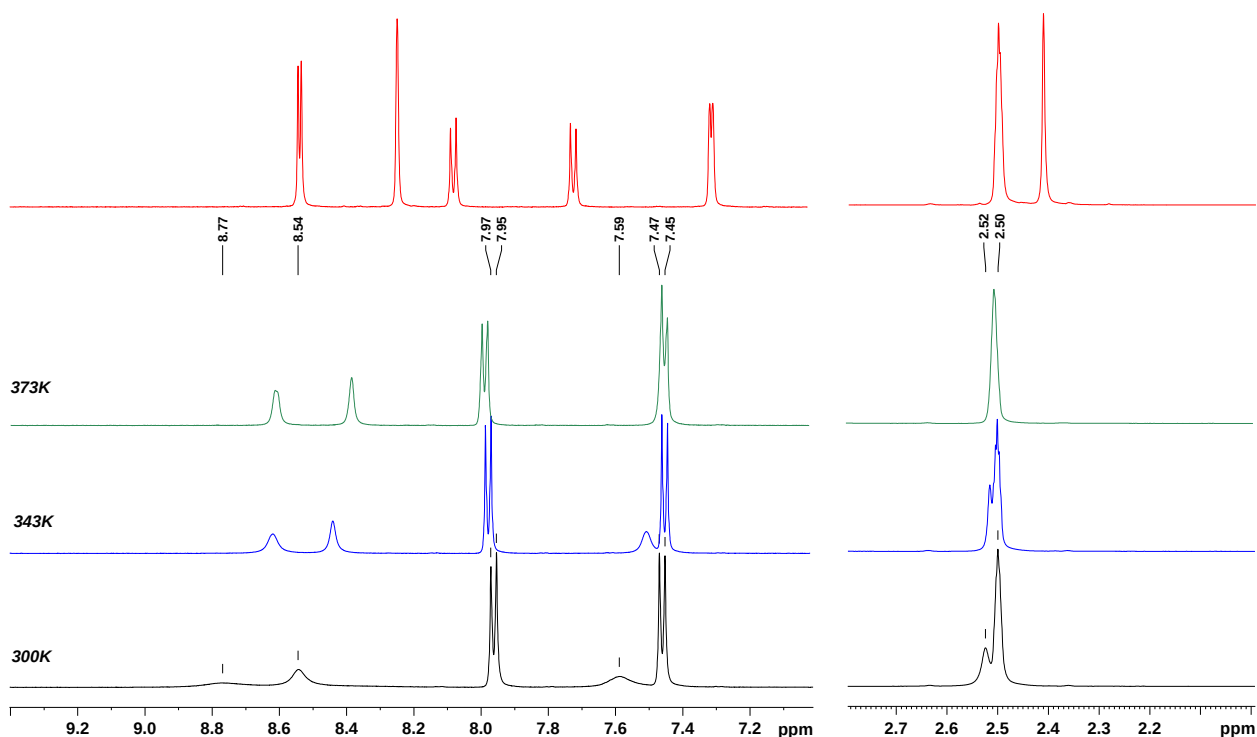


Рис. П44. Температурная зависимость спектров ^1H -ЯМР для комплекса $[\text{Zn}_2(\text{dmbipy})_2(\text{L}^2)_4]$ (28) и сравнение со спектром ^1H -ЯМР для смеси свободных лигандов (красный сверху при 300 K).

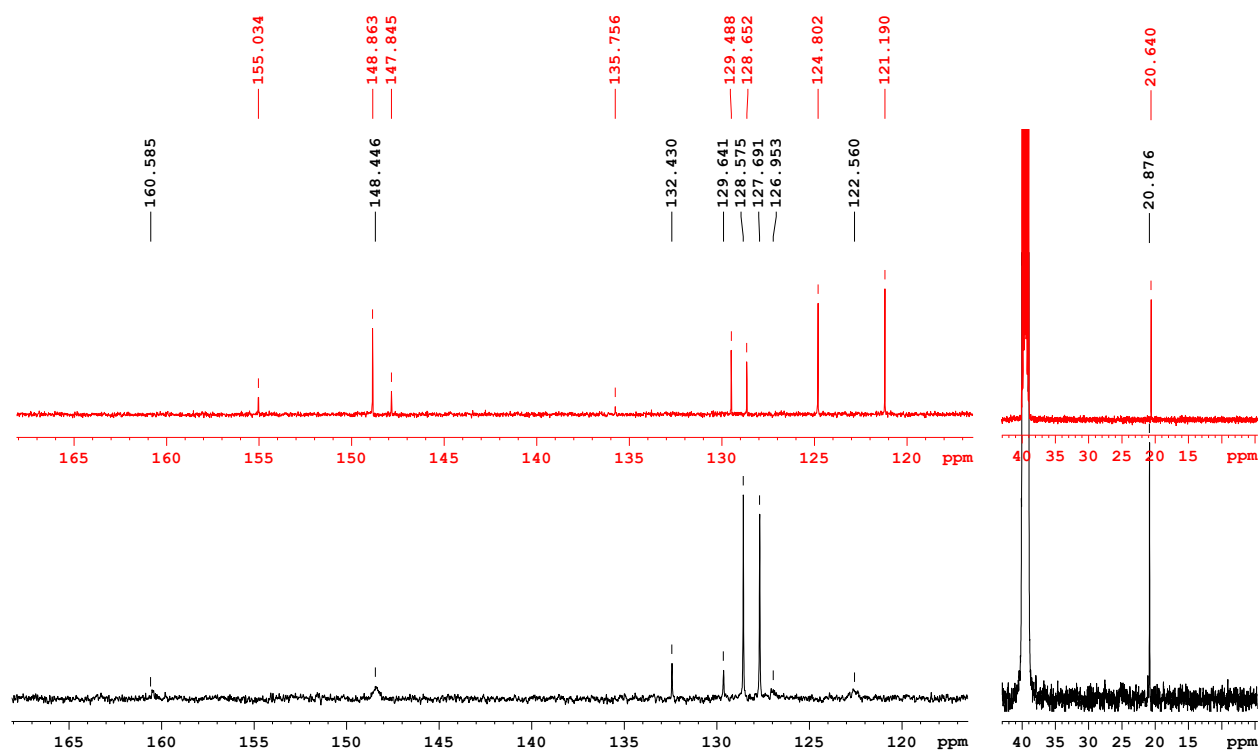


Рис. П45. Сравнение спектров ^{13}C -ЯМР для $[\text{Zn}_2(\text{dmbiru})_2(\text{L}^2)_4]$ (28, черный снизу) и смеси свободных лигандов (красный сверху).

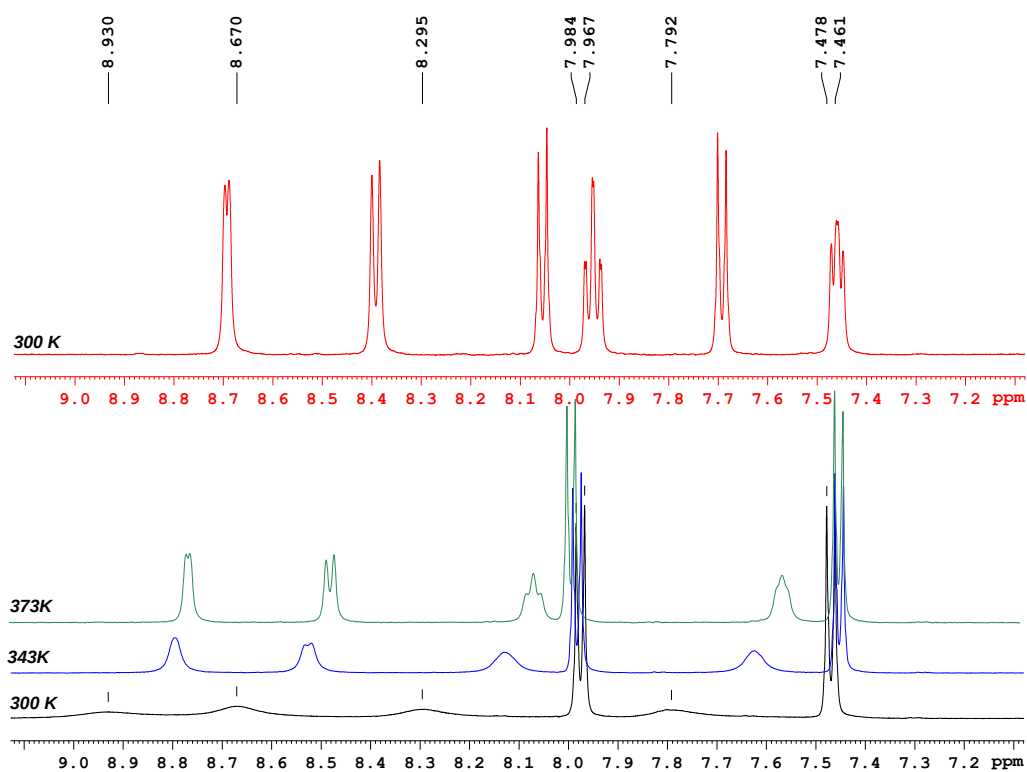


Рис. П46. Температурная зависимость спектров ^1H -ЯМР для комплекса $[\text{Zn}_2(\text{biru})_2(\text{L}^2)_4]$ (29) и сравнение со спектром ^1H -ЯМР для смеси свободных лигандов (красный сверху).

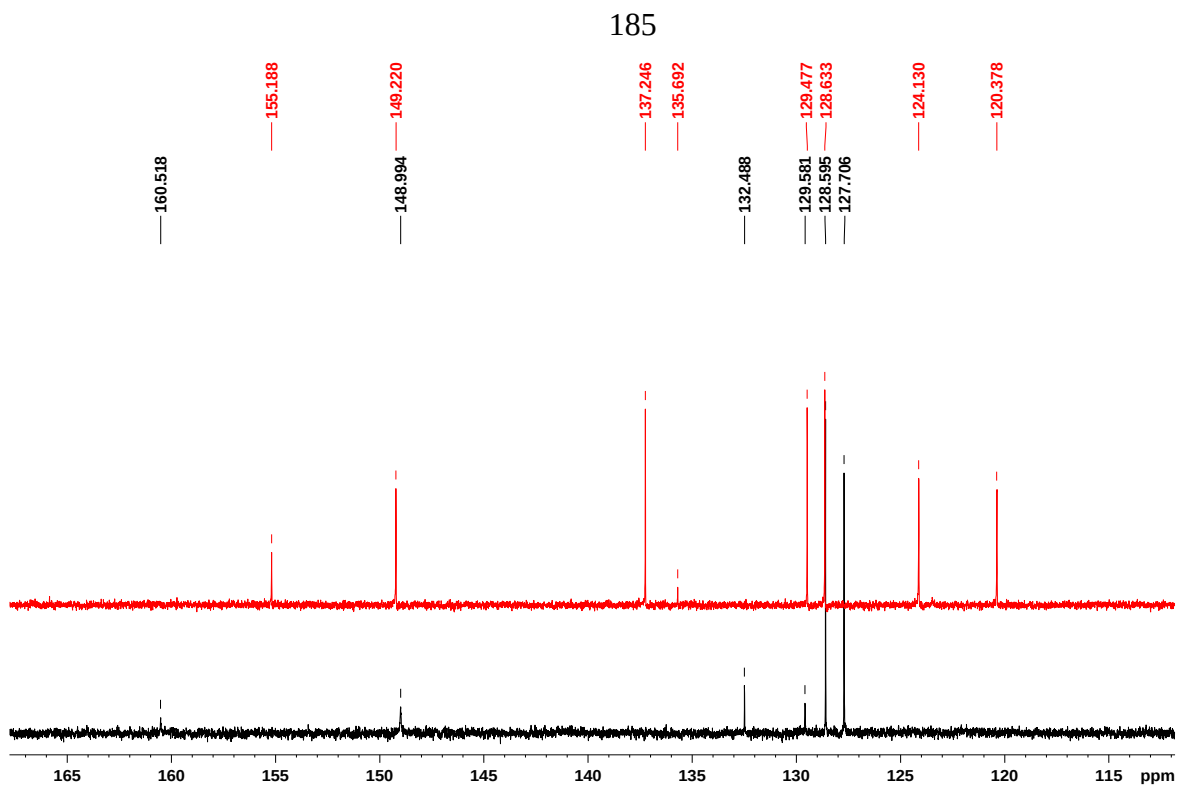


Рис. П47. Температурная зависимость спектров ^{13}C -ЯМР для $[\text{Zn}_2(\text{bipy})_2(\text{L}^2)_4]$ (29) и сравнение спектром для смеси свободных лигандов (красный сверху).

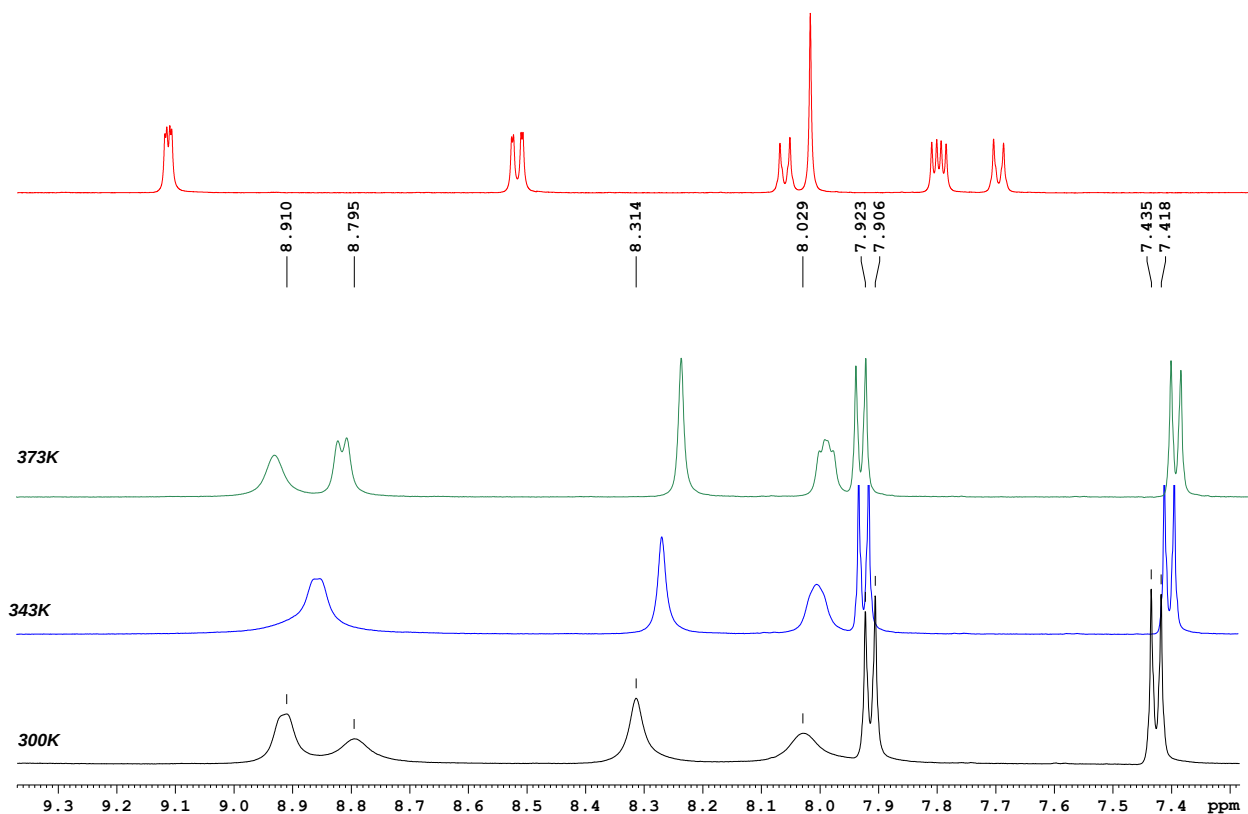


Рис. П48. Температурная зависимость спектров ^1H -ЯМР для $[\text{Zn}(\text{phen})_2(\text{L}^2)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (30) и сравнение со спектром для смеси свободных лигандов (красный сверху).

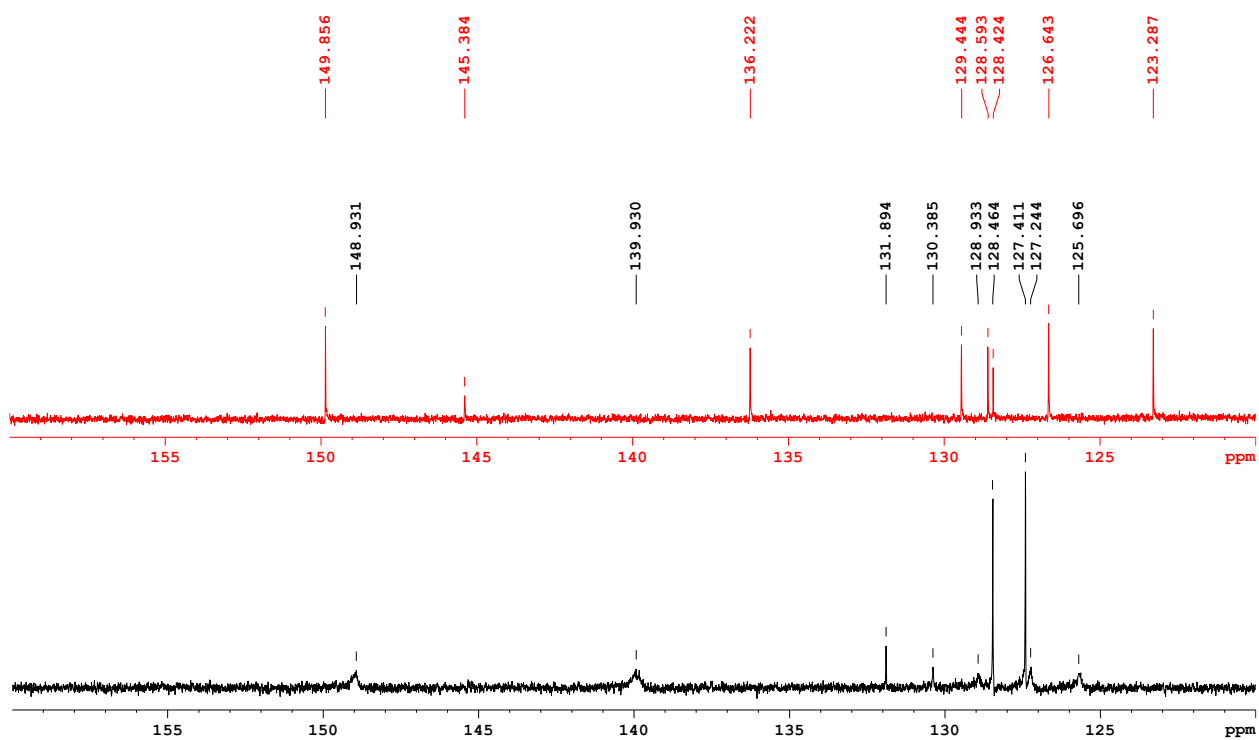


Рис. П49. Сравнение спектров ^{13}C -ЯМР для $[\text{Zn}(\text{phen})_2(\text{L}^2)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (30, черный снизу) со спектром для смеси свободных лигандов (красный сверху).

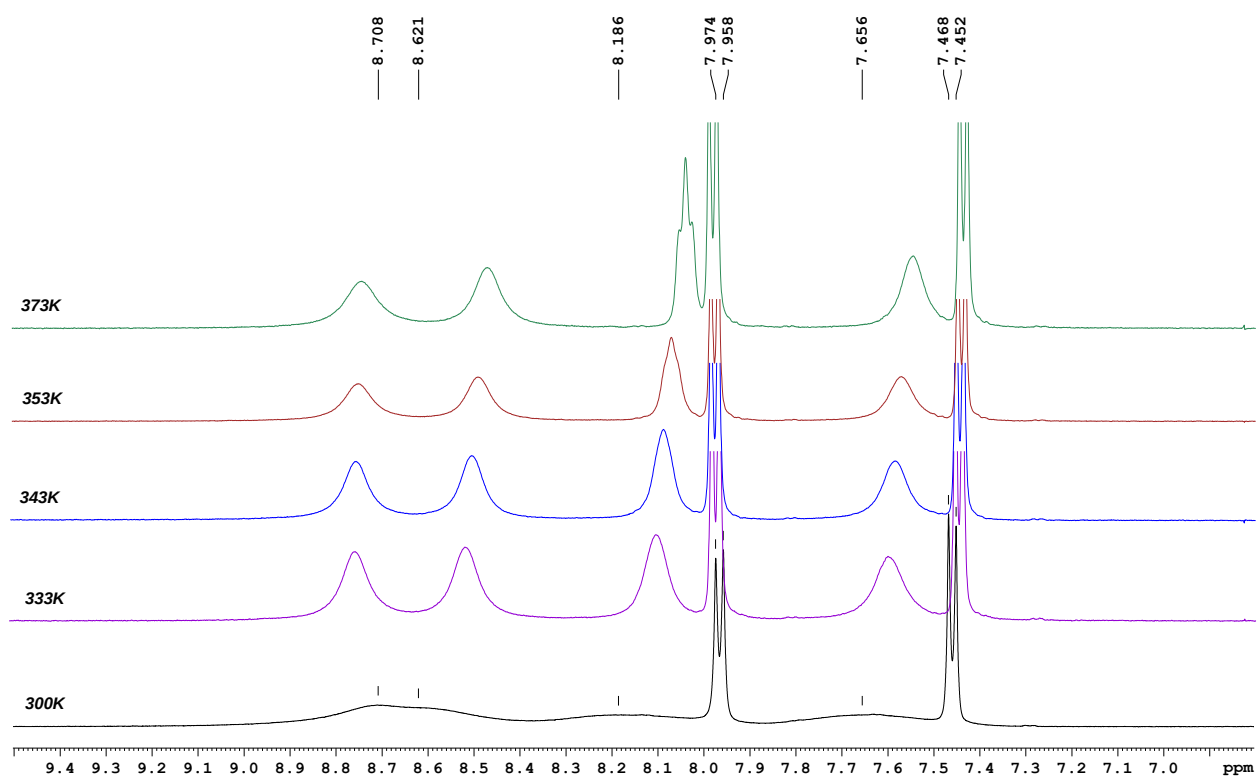


Рис. П50. Температурная зависимость спектров ^1H -ЯМР для $[\text{Zn}(\text{bipy})_2(\text{L}^2)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (31).

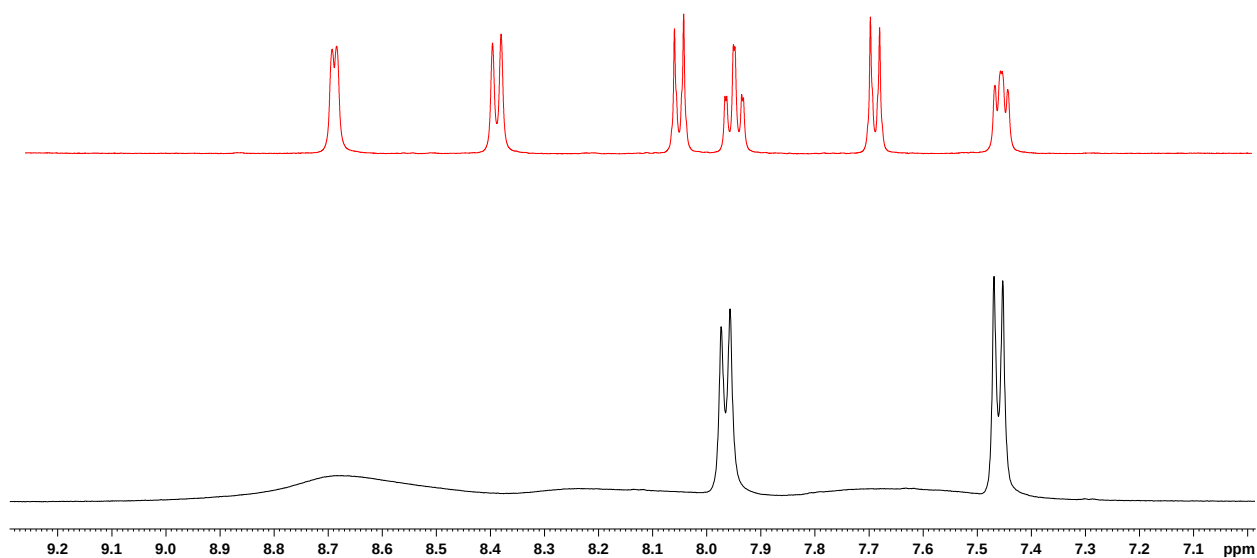


Рис. П51. Сравнение спектров ^1H -ЯМР комплекса $[\text{Zn}(\text{biru})_2(\text{L}^2)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**31**, черный снизу) со спектром для смеси свободных лигандов (красный сверху при 300 K).

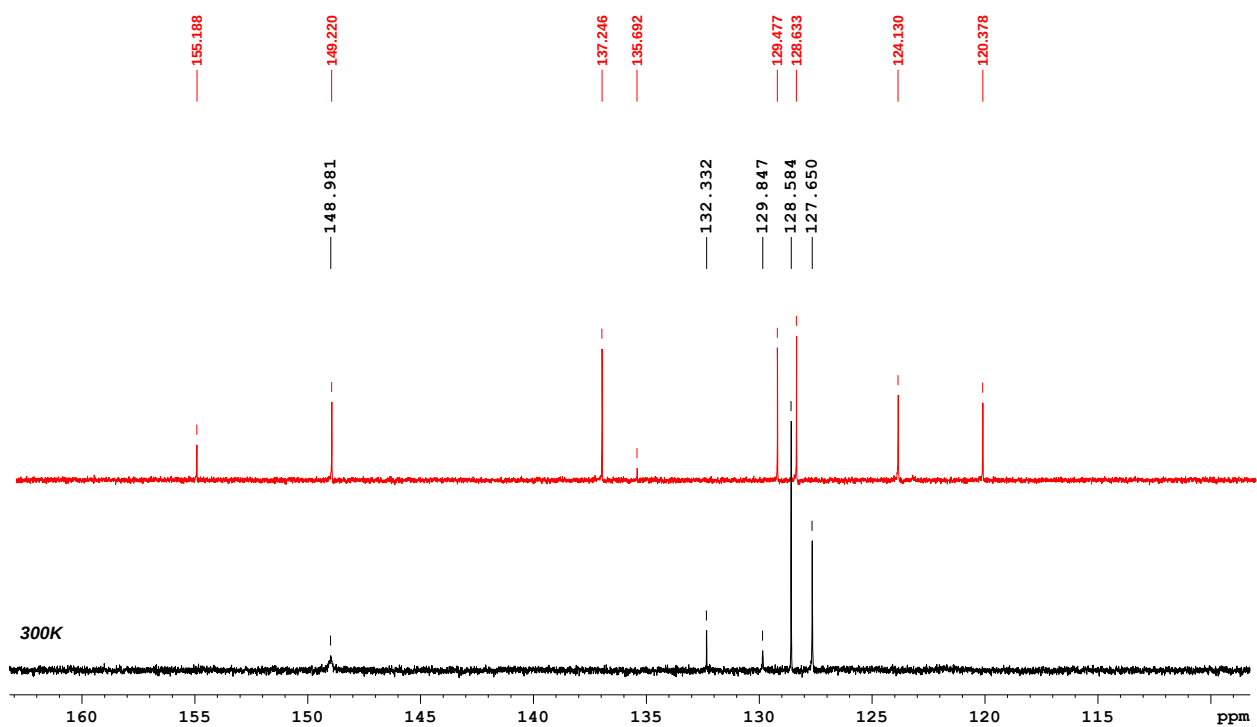
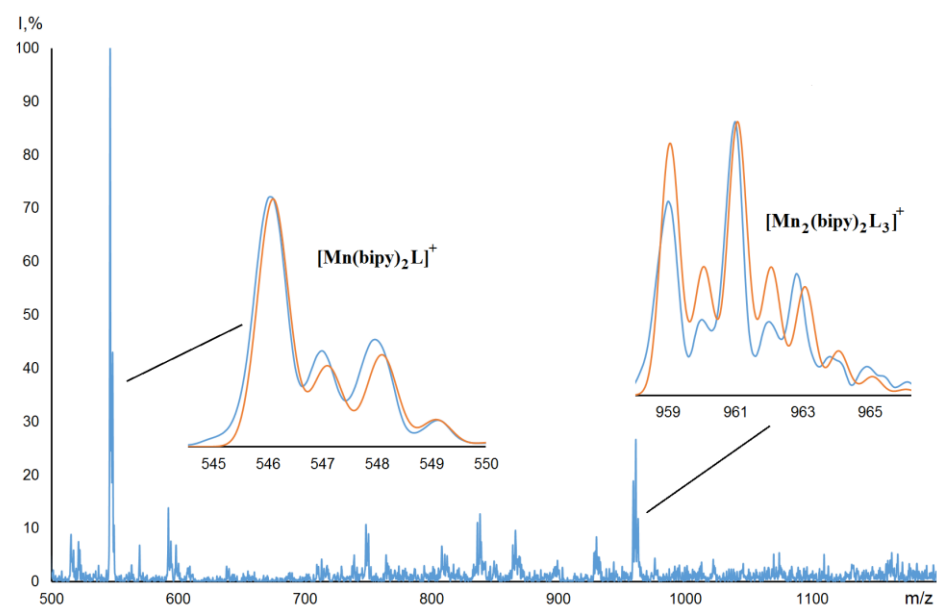
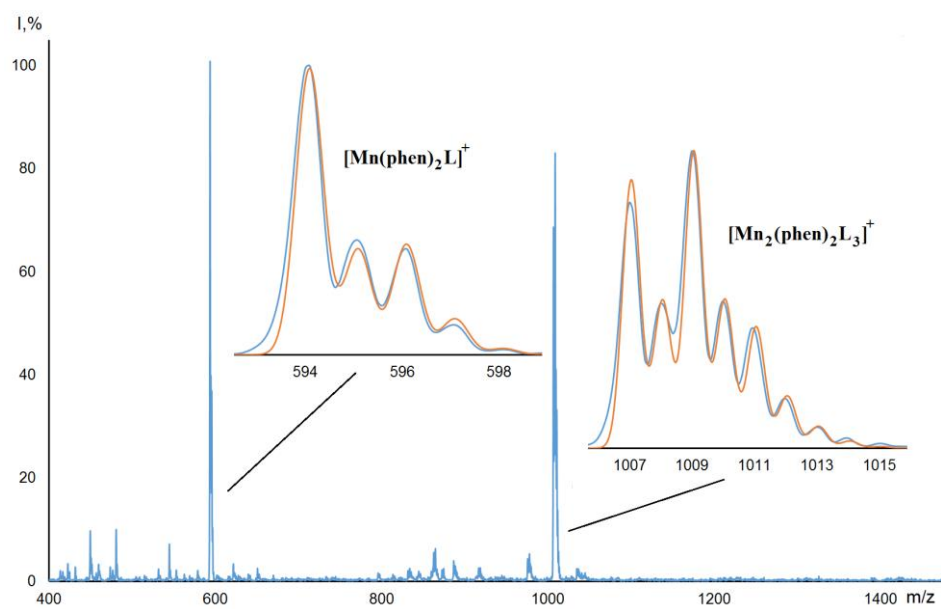


Рис. П52. Сравнение спектров ^{13}C -ЯМР для $[\text{Zn}(\text{biru})_2(\text{L}^2)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**31**, черный снизу) со спектром для смеси свободных лигандов (красный сверху).

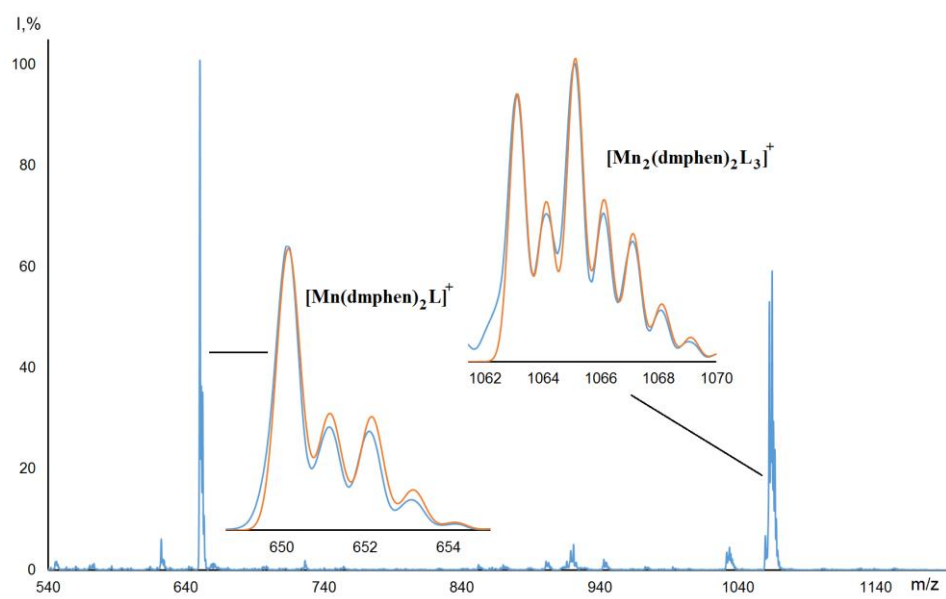
21



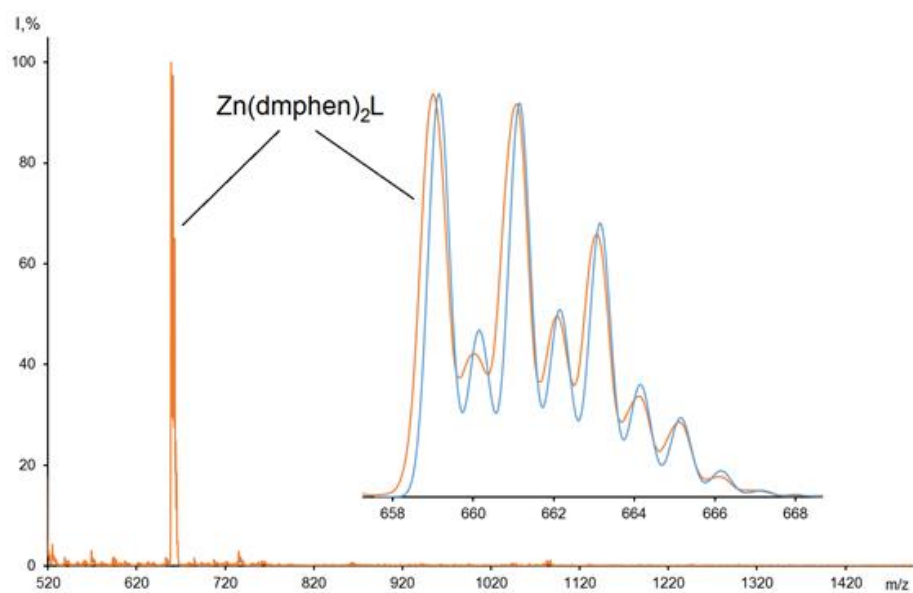
19



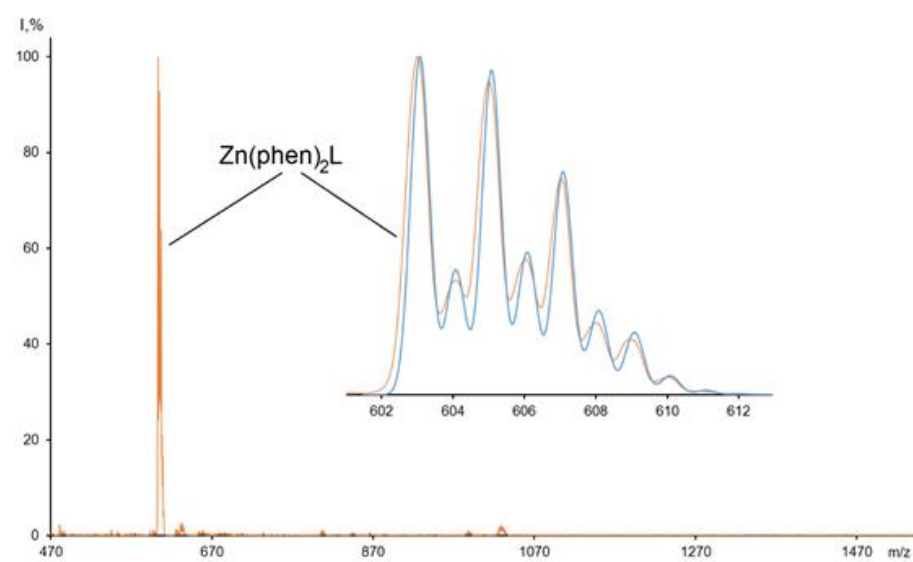
24



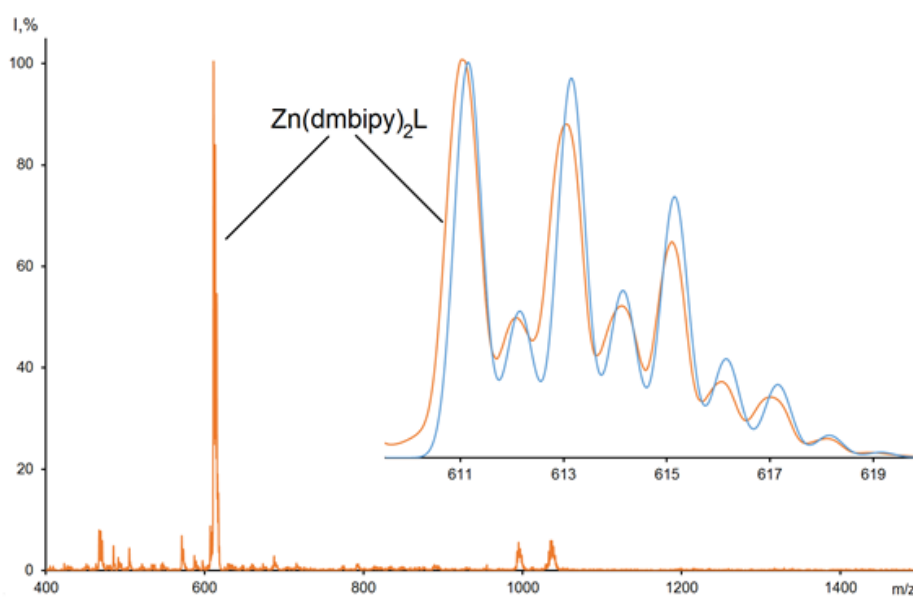
30



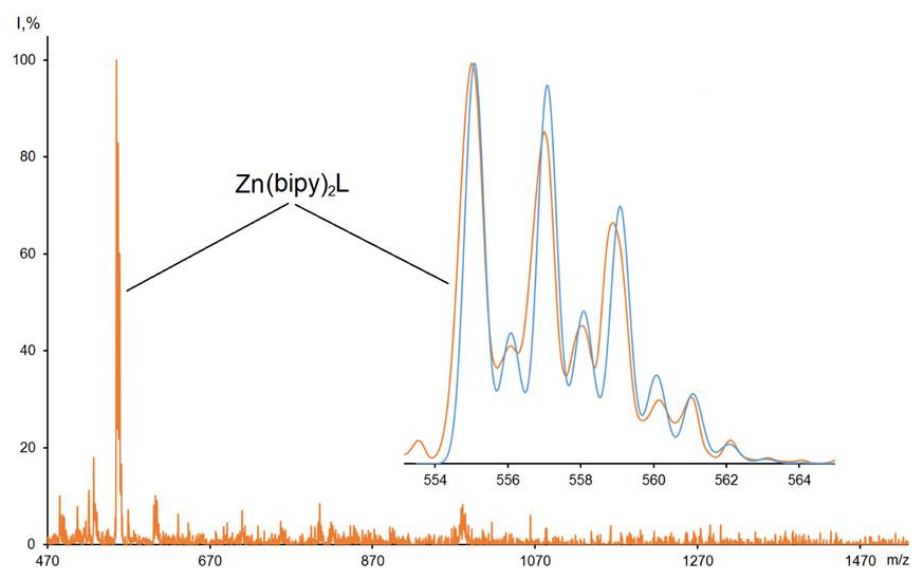
31



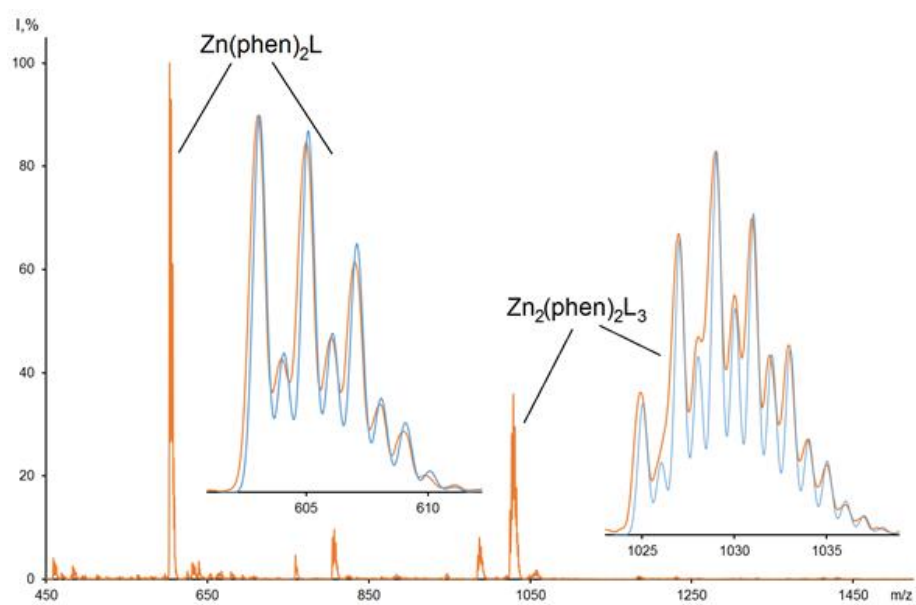
32



33



34



35

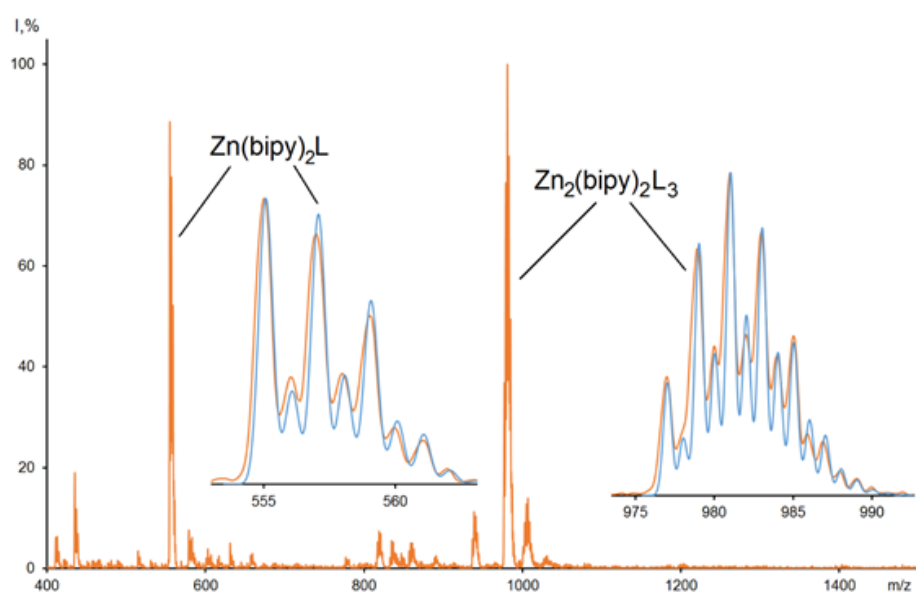


Рис. П53. Фрагменты масс-спектров положительных ионов комплексов марганца(II) и цинка(II) в этаноле (голубой – экспериментальный, оранжевый – моделируемый).