На правах рукописи

Кискин Михаил Александрович

Координационные полимеры с магнитными 3d- и 4f-металлоцентрами: способы химической сборки, строение, сорбционные и магнитные свойства

02.00.01 - Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Москва – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Официальные оппоненты: **доктор химических наук, профессор, Пасынский Александр Анатольевич заведующий сектором химии обменных кластеров, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН**

член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, Кукушкин Вадим Юрьевич заведующий кафедрой физической органической химии, Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет

доктор химических наук, Лысенко Константин Александрович заведующий лабораторией квантовой химии, ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

Ведущая организация: **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук**

Защита диссертации состоится «20» ноября 2013 года в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 002.021.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук по адресу: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН по адресу: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, 31. Автореферат см. на сайте www.igic-ras.ru

Автореферат разослан «__» октября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.021.01
кандидат химических наук Генералова Н.Б.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Исследования в области синтеза и физико-химических свойств координационных полимеров обусловлены повышенным интересом, связанным с использованием таких систем в качестве функциональных материалов. Координационные полимеры, в зависимости от состава и строения, могут проявлять уникальные магнитные, фотолюминесцентные, каталитические, сорбционные и др. свойства. Возможность сочетания двух (или более) разных свойств в одном соединении (например, ферро- или ферримагнитные свойства со способностью сорбировать вещества разной природы) открывает возможности для создания функциональных материалов нового типа, в которых тип спин-спиновых обменных взаимодействий между парамагнитными центрами и/или температура магнитного упорядочения зависит от наличия или отсутствия субстрата в порах.

Несмотря на то, что магнитоактивных соединений известно довольно много, включая различного рода координационные полимеры с парамагнитными ионами *d*- и *f*-элементов [1,2], а также полиядерные кластеры разного состава и строения, в том числе ионные системы [3,4], или супрамолекулярные структуры, образующиеся в кристаллах за счет невалентных взаимодействий [5,6], лишь очень немногие из них обладают пустотами в кристаллической решетке или каналами достаточного объема и формы, которые позволяют молекулам-гостям проникать внутрь и сохраняться там до определенного момента, например, до повышения температуры или до понижения внешнего давления. Такие пористые координационные полимеры (ПКП) или супрамолекулярные системы могут быть сформированы на основе моно- или полиядерных фрагментов, связанных органическими молекулами. При этом в результате геометрических и электронных особенностей ПКП можно ожидать «отклик» на изменение внутреннего состава кристаллов этих соединений. Например, разрушение полимерной структуры при десольватации, деформация исходной упаковки при десольватации и взаимодействии с молекулами-гостями, сохранение исходной пористой структуры (подобно цеолитам) при взаимодействии с органическими или неорганическими (газами) субстратами и др.. В результате вероятна ситуация, когда сочетание эффектов кристаллической перестройки в результате взаимодействия магнитоактивных систем с различными диамагнитными субстратами будет приводить к изменению их магнитных характеристик. Выявление таких эффектов и понимание их механизмов является одной из актуальных задач фундаментальной неорганической химии. Это явление может быть использовано при создании новых молекулярных компонентов материалов с управляемыми магнитными свойствами, новых сорбентов, магниточувствительных сенсоров и т.п.

В этом случае важной задачей оказывается поиск эффективных способов конструирования магнитоактивных полиядерных структур, включая

координационные полимеры и, в дальнейшем магнитоактивные ПКП. Актуальными являются исследования зависимости строения полученных соединений от строения исходных веществ и заполнения пор молекулами-гостями (в случае ПКП), определения закономерностей, описывающих сорбционные свойства микропористых систем (в случае ПКП), магнитные свойства исходных веществ, магнитных координационных полимеров и микропористых систем в зависимости от строения и заполнения пор диамагнитными субстратами (для ПКП).

Цель работы. Цель работы заключалась в разработке эффективных путей получения магнитоактивных координационных полимеров в кристаллическом виде, а также пористых магнитоактивных соединений, в которых сочетается наличие магнитных центров (атомов 3*d*- и 4*f*-элементов) с присутствием пор, пригодных для сорбции определенных субстратов, и установлении факторов, влияющих на их строение, магнитные и сорбционные характеристики.

Задачи работы. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие научные задачи:

1) разработать методы синтеза молекулярных систем, перспективных в качестве «строительных» фрагментов для получения магнитоактивных координационных полимеров, в том числе микропористых;

2) исследование факторов, влияющих на строение таких систем, в частности, установление взаимосвязи между строением пористых соединений и строением их компонент - координационных соединений и органических мостиковых лигандов;

3) определение влияния температуры и сольватного состава на строение координационных соединений с пористой структурой;

4) установление закономерностей, описывающих сорбционные и магнитные свойства микропористых магнитоактивных систем, а так же возможности изменения их магнитных характеристик в зависимости от заполнения пор диамагнитными субстратами и определение пределов таких изменений.

Объекты исследования: соединения, содержащие полиядерные молекулы, а также пористые и «непористые» координационные полимеры на основе гомо- или гетерометаллических моно-, би-, трехъ- и тетраядерных комплексных фрагментов с атомами Li(I), Mn(II), Mn(III), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Ln(III) (Ln = La, Nd, Gd), связанных полидентатными (в том числе полипиридиновыми) лигандами.

Предмет исследования: разработка методов синтеза комплексов-фрагментов, а также «непористых» и пористых координационных полимеров, установление влияния способов химической сборки на состав и строение образующихся координационных полимеров и супрамолекулярных систем на основе полиядерных координационных соединений, определение структурных факторов, влияющих на сорбционные и магнитные свойства координационных полимеров и дискретных полиядерных

структур, а также исследование магнитных свойств вновь полученных соединений и характера их изменений в условиях десольватации и ресольвататции.

Методы исследования: рентгеноструктурный анализ, рентгенофазовый анализ, СКВИД-магнетометрия, сорбционные измерения объемным и весовым методами, спектроскопия ЭПР, ИК-спектроскопия, ДСК, ТГА, электронная спектроскопия, элементный анализ.

Научная новизна полученных результатов. При решении поставленных задач получен большой массив экспериментальных данных по синтезу, строению и свойствам новых парамагнитных соединений. Впервые синтезированы и исследованы 102 новых магнитоактивных полиядерных соединения, в том числе 55 координационных полимеров.

Внесен вклад в развитие координационной химии лабильных карбоксилатных комплексов, основанный на сборке полиядерных систем из устойчивых гомо- и гетерометаллических фрагментов, а также в химию гетерометаллических соединений. Выделены три новых типа парамагнитных гетерометаллических молекулярных соединений с атомами 3*d* и 4*f* металлов (линейного и треугольного строения) и исследована возможность их использования в качестве «строительных» фрагментов для направленной химической сборки координационных полимеров, включая пористые системы. Найдено, что фрагменты $\{Co_2Ln(Piv)_6(NO_3)\}$ (Ln(III) = La, Nd, Gd, Piv = $Me_3CCO_2^-$) с линейными мостиковыми лигандами образуют 1D-координационные полимеры. Показано, что КЧ атомов кобальта во фрагменте $\{Li_2Co_2(Piv)_6\}$ может изменяться с 4 до 6, что позволяет получать как цепочечные, так и слоистые структуры. Установлено, что тригональные фрагменты $\{Fe_2MO(Piv)_6\}$ (M(II) = Ni, Co) проявляют химическую устойчивость по отношению к N- и O-донорным лигандам и в зависимости от строения органических лигандов образуют координационные полимеры, в том числе ПКП.

Рентгеноструктурные исследования строения пористых координационных полимеров состава $[Fe_2MO(Piv)_6(L')_{1.5}]_n$ и $[Fe_2MO(Piv)_6(L'')]_n$ (M(II) = Ni, Co, L' – бидентатный мостиковый лиганд, L'' – тридентатный мостиковый лиганд) показали, что в зависимости от строения органических лигандов кристаллические решетки координационных полимеров могут быть конформационно-жесткими или конформационно-лабильными. В результате проведенных структурных и сорбционных исследований установлено, что соединения с конформационно-лабильными кристаллическими решетками способны к структурным перестройкам под действием изменения температуры или в зависимости от наличия молекул-гостей в порах.

Найдено, что десольватация/ресольватация координационного полимера кобальта(II) $[Co(Piv)_2(4\text{-ptz})(EtOH)_2]_n$, сопровождающаяся изменением состава

координационной сферы атома металла, может приводить к двукратному изменению молярной магнитной восприимчивости даже при комнатной температуре.

Показано, что десольватация ПКП с лабильными кристаллическими решетками $[Fe_2MO(Piv)_6(L)_{1.5}]_n$ (M(II) = Ni, Co, L – бидентатный мостиковый лиганд) влияет на молярную магнитную восприимчивость даже в тех случаях, когда она не ведет к изменению состава координационной сферы атомов металлов.

Практическое значение полученных результатов. Разработаны синтетические подходы к созданию магнитоактивных микропористых систем, способных сорбировать субстраты различной природы (газы, алканы, спирты). Разработаны подходы к формированию пористых координационных полимеров и супрамолекулярных систем на основе полиядерных соединений, при которых строение металлоостова исходных веществ не меняется, а так же показано, что магнитные характеристики таких систем определяются магнитными свойствами полиядерных фрагментов в их составе, что является важным свойством для направленного получения пористых веществ с заданными магнитными свойствами. Полученные соединения могут найти применение как основа создания компонентов новых магнитных материалов, магнитных сорбентов, а координационные полимеры, магнитная восприимчивость которых меняется при взаимодействии с диамагнитными субстратами, могут рассматриваться как основа создания активных компонентов сенсоров. Разработаны подходы к эффективному синтезу полиядерных соединений с различным стехиометрическим соотношением между атомами металлов различной природы, которые перспективны для использования в качестве прекурсоров в процессах термического получения оксидных материалов.

Результаты по моделированию структурных перестроек пористых координационных полимеров при замене молекул-гостей в порах могут найти применение для получения информации о строении целого ряда координационных соединений с пористыми кристаллическими решетками.

На защиту выносятся следующие положения:

- разработка методов синтеза новых полиядерных молекул, в том числе пористых и «непористых» координационных полимеров на основе гомо- или гетерометаллических моно-, би-, трехъ- и тетраядерных комплексных фрагментов с атомами Li(I), Mn(II), Mn(III), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Ln(III) (Ln = La, Nd, Gd), связанных полидентатными (в том числе полипиридиновыми) лигандами;
- результаты рентгеноструктурного исследования кристаллов полученных соединений;
- результаты изучения изотерм сорбции полученных ПКП и супрамолекулярных структур;

- результаты изучения магнитных свойств молекулярных и полимерных координационных соединений.

Личный вклад соискателя. Постановка задачи, обсуждение результатов исследования, выводы, обработка основной части экспериментальных результатов по синтезу новых соединений и рентгеноструктурному исследованию монокристаллов новых соединений, а также анализ этих результатов выполнены соискателем. Теоретические расчеты, проведенные на базе экспериментальных результатов, касающихся сорбционных и магнитных свойств, проведены совместно с д.х.н. С.В. Колотиловым (Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины). Синтетическая и теоретическая работа была выполнена в ФГБУН Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН) и Институте физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины (ИФХ НАН Украины). Рентгеноструктурные эксперименты проведены автором работы на дифрактометрах в ЦКП ИОНХ РАН. Измерение зависимостей магнитной восприимчивости от температуры были проведены доктором О. Кадором (Университет Рена, Франция), к.х.н. А.С. Богомяковым (МТЦ СО РАН) и к.х.н. Н.Н. Ефимовым (ИОНХ РАН). Сорбционные исследования проведены с участием к.х.н. А.В. Швеца, П.С. Яремова и к.х.н. Р.А. Полунина (ИФХ НАН Украины). Спектры ЭПР были записаны д.х.н. М.В. Фединым (МТЦ СО РАН). Часть исследований по изучению термического поведения новых соединений была выполнена д.х.н. Ж.В. Доброхотовой (ИОНХ РАН). Автор выражает искреннюю благодарность всем коллегам и соавторам публикаций за помощь и сотрудничество.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих симпозиумах и конференциях: III, IV и V Международных конференциях «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики» (Иваново, 2006; Екатеринбург, 2008; Нижний Новгород, 2010), V, VI и VII Всероссийских конференциях по химии полиядерных соединений и кластеров (Астрахань, 2006; Казань, 2009; Новосибирск, 2012), Международной летней школе “Супрамолекулярные системы в химии и биологии” (Туапсе, 2006), XXI, XXII и XXIIIШ Международных конференциях по координационной и бионеорганической химии (Смоленице, Словакия, 2007, 2009, 2011), XXIII, XXIV и XXV Международных Чугаевских конференциях по координационной химии (Одесса, Украина, 2007; Санкт-Петербург, 2009; Суздаль, 2011), IV Международной конференции по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов (Ростов-на-Дону, 2007), I Международной конференции «Физико-химические методы исследования нанообъектов в химии, биологии и медицине» (Туапсе, 2007), III Международном симпозиуме по молекулярным материалам (Тулуза, Франция, 2008), 11ой Международной конференции по

молекулярным магнетикам (Флоренция, Италия, 2008), IX Международном семинаре по магнитному резонансу (Спектроскопия, Томография и Экология) (Ростов-на-Дону, 2008, 2010), 1ой Российско-японской конференции молодых ученых по наноматериалам и нанотехнологиям (Москва, 2008), XVII Украинской конференции по неорганической химии (Львов, Украина, 2008), 5ом Международном симпозиуме по молекулярным материалам: электроника, фотоника и спинтроника (Рен, Франция, 2009), XVII Международной зимней школе по координационной химии (Карпач, Польша, 2010), XVIII Украинской конференции по неорганической химии (Харьков, Украина, 2011).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Министерства образования и науки Российской Федерации, Регионального общественного Фонда содействия отечественной науке, Отделения химии и наук о материалах Российской академии наук и Президиума Российской академии наук.

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 27 научных статьях (26 из них опубликованы в изданиях, рекомендованных ВАК), 2 монографиях, в 1 патенте на изобретение и тезисах 28 докладов на Российских и Международных научных конференциях.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы и приложений. Работа изложена на 327 страницах печатного текста и содержит 4 схемы, 135 рисунков и 41 таблицу, в том числе 62 страницы приложений, содержащих 16 рисунков и 29 таблиц. Список цитируемой литературы включает 353 наименования.

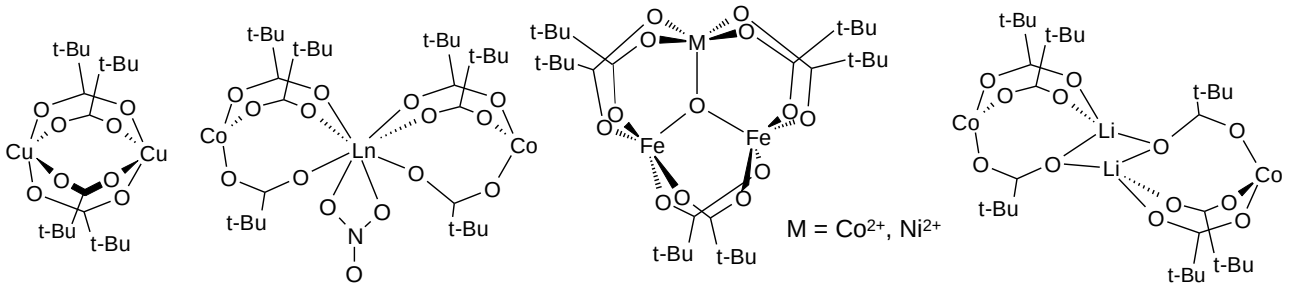
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, представлены научная новизна проведенных исследований и их практическая значимость.

В первой главе представлен обзорный материал по теме диссертации. Исходя из литературных данных показано, что поиск методов синтеза функциональных материалов является перспективным направлением неорганической химии. В обзоре проанализированы результаты опубликованных к настоящему времени работ, в которых описаны молекулярные системы на основе полиядерных пористых структур, сочетающих магнитные свойства со способностью сорбировать вещества разной природы (азот, водород, алканы, спирты и др.), что позволяет рассчитывать на их использование в качестве необычных молекулярных компонентов при создании функциональных устройств, магнитные характеристики которых чувствительны к

наличию или отсутствию субстрата в порах. В обзоре представлены терминология и основные понятия, используемые в современной научной литературе при описании координационных полимеров, общие подходы к синтезу ПКП, обобщены известные данные по сорбционным и магнитным свойствам координационных полимеров, уделено внимание исследованию сорбционных и магнитных свойств координационных полимеров с лабильными кристаллическими решетками.

Во **второй главе** обсуждаются основные направления работы и выбор объектов исследования. В работе предложен и реализован ряд подходов по синтезу молекулярных систем, перспективных в качестве исходных для синтеза новых координационных соединений, исследована их химическая активность по отношению к моно- и полидентатным донорным молекулам, а так же солям металлов. Предложены подходы к синтезу новых координационных полимеров, в том числе пористых, основанные на самосборке структуры из атомов металлов, генерируемых при химической деструкции пивалатных комплексов переходных металлов, и органических мостиковых лигандов, и в результате направленного связывания известных и вновь полученных "строительных" фрагментов (полиядерных комплексов металлов) определенным образом с последующим формированием пористой кристаллической структуры. Строение исходных «строительных» фрагментов, использованных для синтеза координационных полимеров, представлены на рисунке 1.



{$Cu_2(Piv)_4$} {$Co_2Ln(Piv)_6(NO_3)$} {$Fe_2MO(Piv)_6$} {$Li_2Co_2(Piv)_6$}

Рис. 1. Схематическое строение «строительных» фрагментов, используемых в работе.

Поскольку взаимная ориентация возможных "вакансий" в координационных сферах атомов металлов в составе используемых исходных полиядерных фрагментов фиксирована (за исключением {$Li_2Co_2(Piv)_6$}), то можно с высокой степенью вероятности предполагать будущее взаимное расположение новых мостиков. Задача разработки подхода к синтезу координационных полимеров на основе приведенных металлосодержащих фрагментов состоит в поиске условий, в которых строение полиядерных фрагментов будет сохраняться, а все возможные вакансии, образованные в результате отщепления лабильных лигандов, присутствующих в исходных комплексах, будут заняты новыми мостиковыми лигандами с определенной

топологией. В качестве новых мостиковых лигандов были использованы полидентатные органические молекулы, в том числе полипиридины и их азотсодержащие аналоги, которые представлены на рисунке 2. Использование таких лигандов в определенной степени позволяет предсказать топологию образованных координационных соединений.

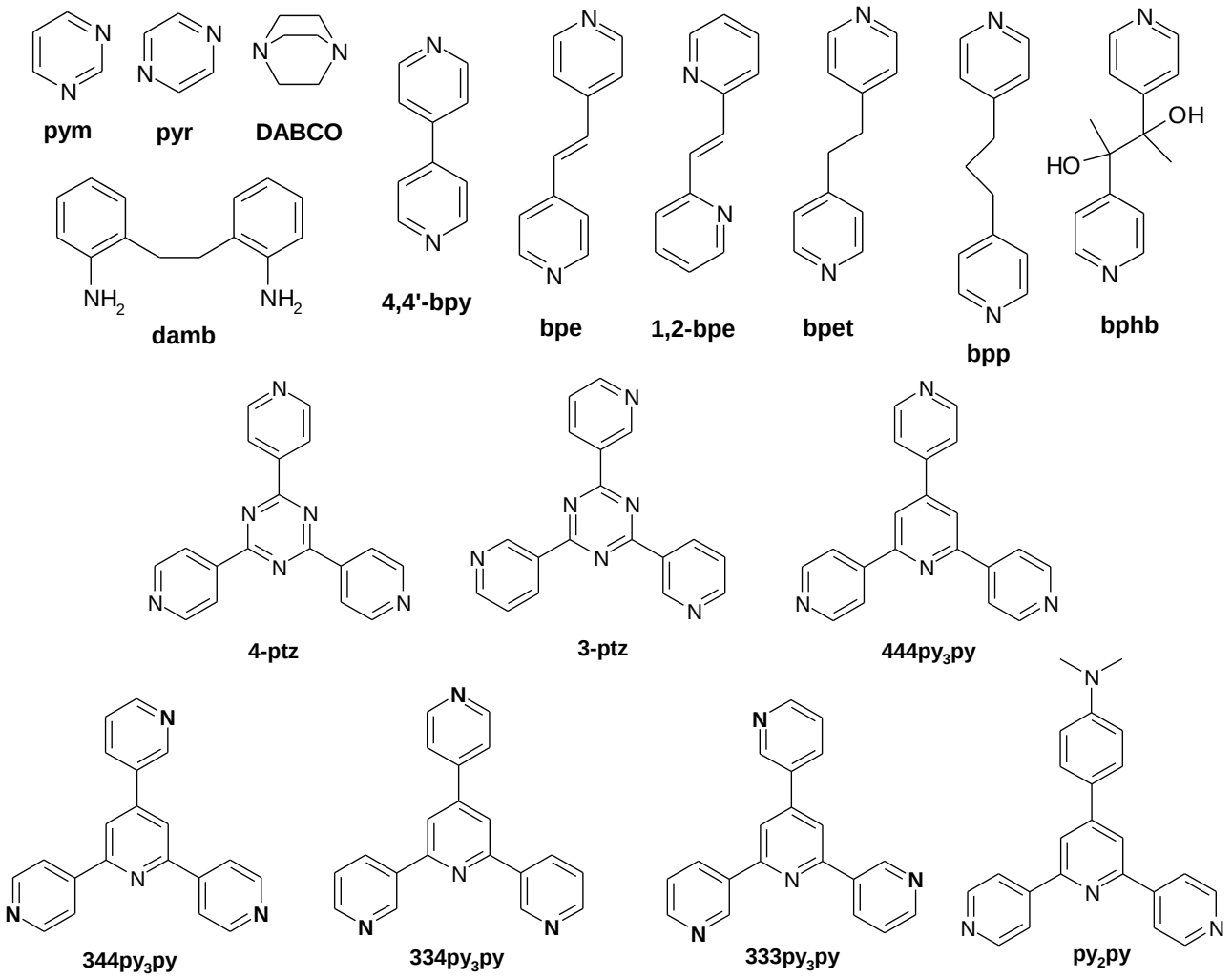


Рис. 2. Строение N-донорных лигандов, использованных в работе в качестве мостиковых лигандов.

Формулы полученных координационных полимеров, строение, упаковка и физико-химические свойства, в том числе сорбция и магнитные характеристики, представлены в главах 3 и 4 диссертационной работы.

В **третьей главе** описано получение координационных соединений, их строение и сорбционные свойства.

Исследование реакций пивалатных полимеров Mn(II), Co(II) и нонаядерного комплекса Ni(II) с пиримидином и пиразином продемонстрировало эффекты трансформирования пивалатов в новые полимерные структуры разной размерности (координационные полимеры $[Co_2(OH_2)(Piv)_4(Piv)_2(pym)_2]_n$ (**3.1**), $[Ni_2(OH_2)(Piv)_4(pym)_3]_n$ (**3.2**), $[Mn_6(O)_2(Piv)_{10}(pym)_2]_n$ (**3.4**), $[Co_2(OH_2)(Piv)_4(pyr)_4$-

$Co_3(OH)(Piv)_4]_n$ (**3.5**), $[Mn_4(OH)(Piv)_7(pyr)_2]_n$ (**3.6**) и молекулярное соединение $[Mn_6(\mu_3\text{-}OH)_2(Piv)_{10}(pym)_4]$ (**3.3**)), в которых содержатся различные повторяющиеся металлосодержащие фрагменты, формирование которых в процессе взаимодействия с указанными N-донорами скорее всего определяется их устойчивостью в условиях синтеза. Сорбционные свойства вновь синтезированных 2D- и 3D-координационных полимеров (**3.1**, **3.5** и **3.6**) нами не изучались вследствие их низкой потенциальной сорбционной емкости (2.9% для **3.1**, 5.6% для **3.5**, 7.8% для **3.6** в расчете на пробную молекулу с радиусом 1.4 Å, вычисления выполнены с помощью программы PLATON [7]), что следует из расчетов по данным РСА. Следует обратить внимание на полимер кобальта(II) с пиримидином (**3.1**), для которого обнаружен переход в магнитноупорядоченное состояние при гелиевых температурах (см. главу 4), что может служить ориентиром при поиске молекулярных магнетиков нового типа.

Взаимодействие пивалатных полимеров кобальта(II) и меди(II) с разной структурой чередующегося металлофрагмента, а также нонаядерного пивалатного кластера никеля(II) и гетероядерного аниона $[Cu_2Eu(Piv)_8]^-$ с полипиридинами приводит к химической деструкции исходных соединений и формированию новых полимеров с разными фрагментами: $[Cu(Piv)_2(bpe)]_n$ (**3.7**), $[Cu_2(Piv)_4(bpe)]_n$ (**3.8**), $[Ni(Piv)_2(EtOH)_2(bpe)]_n$ (**3.9**) и $[Co_2(Piv)_4(bpe)_2]_n$ (**3.10**), $[Cu_2(Piv)_4(py_2py)]_n$ (**3.11**), $\{Cu_2(Piv)_4(4\text{-ptz})\cdot x\text{Solv}\}_n$ (x = 2, Solv = EtOH (**3.12a** и **3.12b**), Solv = C_6H_6 (**3.12c**)) и $[M(Piv)_2(EtOH)_2(4\text{-ptz})]_n$ (M = Co (**3.13**), Ni (**3.14**)) и $[\{Cu_2(Piv)_4\}_3(3\text{-ptz})_2]_n$ (**3.15**). Строение образующихся новых металлосодержащих фрагментов в значительной степени зависит от координационных возможностей металлоцетров, стремящихся оказаться в наиболее выгодном и стабильном координационном окружении. Строение образующихся полимеров, включая пористые структуры (**3.11**–**3.15**), определяется геометрическими и электронными возможностями органических N-донорных полипиридинов, которые задают основные направления роста молекулы и топологию образующихся координационных соединений. Атомы металлов во фрагментах не всегда используют доступные донорные атомы азота в пиридильных заместителях (как например, в случае 4-ptz), что возможно определяется общей структурой комплексов. Оказалось, что наличие легко отщепляющихся лигандов (молекул спирта), связанных с атомами металлов (например, в полимерах кобальта(II) (**3.13**) и никеля(II) (**3.14**)) не гарантирует формирование высокоразмерных полимерных систем.

Все три комплекса с атомами меди, **3.12a**–**3.12c,** состоят из 1D цепочек, построенных путем связывания биядерных фрагментов $Cu_2(Piv)_4$ молекулами лиганда

4-ptz. Из-за особенностей упаковки цепочек $Cu_2(Piv)_4$(4-ptz), которые отличаются сдвигом друг относительно друга, кристаллические решетки всех трех соединений **3.12a–c** пористые. Объем пустот для пробной молекулы с r = 1.4 Å [7], составляет 15.3, 12.7 и 15.9 % для соединений **3.12a–c** соответственно.

Соединения **3.13** и **3.14** представляют собой цепочечные полимеры, в которых моноядерные фрагменты $\{M(Piv)_2(EtOH)_2\}$ связаны бидентатными молекулами 4-ptz. Термически инициированное удаление из внутренней сферы атомов кобальта(II) двух молекул EtOH в **3.13** (образец $[Co(Piv)_2(4\text{-ptz})]$ (**3.13'**)) сопровождается изменением окраски образца (от оранжевого до темно-коричневого), и, соответственно, его электронных спектров, а так же магнитных характеристик (см. ниже), что может быть связано с изменением координационного числа атома кобальта(II). Выдержка образца **3.13'** в парах воды или этанола приводит к восстановлению окраски, характеристик электронных спектров и магнитных свойств. Таким образом, по данным спектральных и магнитных исследований следует ожидать, что образец **3.13'** содержит координационно-ненасыщенные атомы кобальта(II), что подтверждено исследованием адсорбции спиртов (максимальная сорбционная емкость при $P/P_S \approx 1$ достигает 0.25 см^3/г в случае MeOH и 1.1 см^3/г в случае EtOH и соответствует 3.4 и 10.5 молей соответствующего спирта на 1 моль **3.13'**; количество метанола при десорбции образца **3.13'** при P/P_S = 0.02 составляет 2.7 ммоль/г или 1.54 моль на 1 моль **3.13'**). С учетом того, что исходный образец до активации содержал 2 молекулы этанола в координационной сфере атома кобальта(II), а после проведения эксперимента в среднем 1 атом Co(II) связывает ~1.5 молекулы метанола, можно предположить, что константа связывания второй молекулы спирта существенно меньше константы связывания первой молекулы, и снижение давления (P/P_S ~ 0.75) ведет к частичной десольватации координационного полимера (по отношению к формуле $[Co(Piv)_2(4\text{-ptz})(ROH)_2]_n$).

Металлосодержащий фрагмент $\{Li_2M_2(Piv)_6\}$ (M(II) = Co, Ni, Cu) (рис. 1) образуется за счет внутримолекулярного ионного связывания двух моноядерных фрагментов $\{M(Piv)_3\}^-$ двумя атомами Li(I) в реакциях пивалатов переходных металлов и пивалата лития. Устойчивость фрагмента определяется природой металла и дентатностью апикальных лигандов: для меди и никеля выделены тетраядерные комплексы с хелатирующими 2,2'-бипиридилом (Ni, Cu) и диметоксиэтаном (Ni); для кобальта была выделена серия молекулярных и полимерных комплексов на основе тетраядерного фрагмента и монодентатных или мостиковых лигандов. Наблюдается лабильность в координационном окружении периферийных атомов кобальта(II)

(координационное число может меняться от 4 до 6), за счет различных типов координации карбоксилатных и N-донорных лигандов. Возможность сохранения металлоостова $Li_2Co_2(Piv)_6$ позволяет получать цепочечные ($[Li_2Co_2(Piv)_6(pym)]_n$, $[Li_2Co_2(Piv)_6(ampy)_2]_n$ (ampy = 5-метил-2-аминопиридин)) или слоистые ($[Li_2Co_2(Piv)_6(pyr)_2]_n$, $[Li_2Co_2(Piv)_6(pym)_2]_n$) структуры с N-донорными мостиковыми молекулами (пиримидин или пиразин).

Реакции пивалатных комплексов кобальта(II) и никеля(II) с $FeCl_3{\cdot}6H_2O$ приводят к образованию молекулярных или полимерных структур с трехъядерным металлосодержащим фрагментом $\{Fe_2MO(Piv)_6\}$ (M(II) = Ni, Co) (рис. 1): молекулярные комплексы $[Fe_2MO(Piv)_6(HPiv)_3]$ (M(II) = Ni (**3.25**), Co (**3.26**)) получены из пивалатов кобальта(II) и никеля(II); полиядерные комплексы (в том числе цепочечные полимеры), в которых фрагменты $Fe_2MO(Piv)_6$ связаны молекулами пиримидина, получены из карбоксилатных соединений переходных металлов с мостиковыми молекулами пиримидина (взаимодействие $[Co_2(OH_2)(Piv)_4(pym)_2]_n$ (**3.1**) и $[Ni_2(H_2O)(Piv)_4(pym)_3]_n$ (**3.2**) с $FeCl_3{\cdot}6H_2O$ приводит к образованию продуктов различного строения: октаядерного комплекса $[\{Co_2(Piv)_4(pym)_2\}\{Fe_2CoO(Piv)_6(pym)_2\}_2]$ (**3.28**) и цепочечного полимера $[Fe_2NiO(Piv)_6(pym)_2]_n$ (**3.29**)). Реакция **3.25** с избытком пиримидина проходит с полным замещением молекул пивалиновой кислоты и образованием молекулярного комплекса $[Fe_2NiO(Piv)_6(pym)_3]$ (**3.27**).

Исследована возможность связывания полученных молекулярных соединений металлосодержащими фрагментами, учитывая наличие молекул пиримидина с концевой координацией. Для этого был использован биядерный комплекс меди(II) $[Cu_2(Piv)_4(HPiv)_2]$, в котором терминальные молекулы пивалиновой кислоты могут быть легко замещены на различные монодентатные N-донорные лиганды. В реакции $[Cu_2(Piv)_4(HPiv)_2]$ и $[Fe_2NiO(Piv)_6(pym)_3]$ (**3.27**) медьсодержащий фрагмент выступил в качестве акцептора терминального пиримидинового лиганда, что привело к образованию 1D-полимера $[Fe_2NiO(Piv)_6(\mu\text{-}pym)(HPiv)]_n$ (**3.30**). Взаимодействие $[Co_2(Piv)_4(pym)_2][Fe_2CoO(Piv)_6(pym)_2]_2$ (**3.28**) с $Cu_2(Piv)_4(HPiv)_2$ в MeCN приводит к частичной деструкции исходного комплекса и образованию цепочечного полимера $[\{Cu_2(Piv)_4\}\{Fe_2CoO(Piv)_6(pym)_2\}]_n$ (**3.31**), в котором трехъядерные фрагменты $\{Fe_2CoO(Piv)_6(pym)_3]\}$ и $\{Cu_2(Piv)_4\}$ связаны посредством координации атомов металлов из разных фрагментов с мостиковой молекулой N-донорного лиганда.

Внедрение LiPiv в биядерные фрагменты $\{Co_2(Piv)_4\}$ в составе молекулярного комплекса **3.28** проходит с образованием соединения состава

$[\{Li_2Co_2(Piv)_6\}\{Fe_2CoO(Piv)_6(pym)_3\}]_n$ (**3.33**), в котором фрагменты $\{Li_2Co_2(Piv)_4\}$ связывают фрагменты $\{Fe_2CoO(Piv)_6(pym)_3\}$ в 1D координационный полимер.

Относительная химическая устойчивость молекулярных комплексов $[Fe_2MO(Piv)_6(HPiv)_3]$ (M(II) = Co, Ni) по отношению к различным донорным растворителям и возможность замещения терминальных молекул пивалиновой кислоты позволяет использовать эти соединения в качестве строительных фрагментов при направленном синтезе координационных полимеров с полипиридиновыми мостиковыми лигандами (см. далее).

Показано, что в зависимости от выбора исходных солей металлов, их соотношения, можно направленно выделять M–Ln гетерометаллические комплексы биядерного ($\{MLn(Piv)_5\}$ (M(II) = Co, Ni, Cu; Ln(III) = Sm, Gd)) и трехъядерного ($\{M_2Ln(Piv)_6(NO_3)\}$ (M(II) = Co, Ni, Cu; Ln(III) = Nd, Pr, Sm, Eu, Gd), $\{Co_2Sm(Piv)_7\}$ и $\{Cu_2Ln(Piv)_8)\}^-$ (Ln(III) = Eu, Gd)) строения. Биядерные комплексы могут быть выделены с бидентатными N-донорными лигандами (например, 2,2’-бипиридилом). Трехъядерные комплексы никеля(II) и меди(II) с мондентатными донорными лигандами нестабильны, за исключением комплекса никеля(II) состава $[Ni_2Ln(Piv)_6(NO_3)(HPiv)_2(MeCN)_2]$. Однако молекулы такого типа могут быть выделены с 2,2’-бипиридилом: $[M_2Ln(Piv)_6(NO_3)(2,2'\text{-bpy})_2]\cdot MeCN$ (M = Ni, Ln = Gd; M = Cu, Ln = Gd, Ln = Eu). Трехъядерные гетерометаллические комплексы с атомами кобальта(II) состава $[Co_2Ln(Piv)_6(NO_3)(MeCN)_2]$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) образуются в реакции $[Co(Piv)_2]_n$ и $Ln(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ в MeCN.

Исследование влияния соотношения реагентов (смесь $[Co(Piv)_2]_n$ и $Ln(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ в MeCN) на состав конечного продукта и выход показало, что соотношение металлов Co : Ln = 3 : 1 является оптимальным для получения гетерометаллических нитрато-карбоксилатных комплексов с атомами кобальта(II). Так, на примере производных {Co–Sm} мы показали, что в аналогичных условиях в реакционных системах, содержащих Co(II) и Ln(III), при соотношении металлов Co : Ln = 1 : 1 образуется известный гетерометаллический ионный комплекс $[Co(MeCN)_6][Sm(NO_3)_5]$, а при исходном соотношении металлов Co : Ln = 2 : 1 образуется смесь продуктов $[Co(MeCN)_6][Ln(NO_3)_5]$ и $[Co_2Ln(Piv)_6(NO_3)(MeCN)_2]$. Только в случае Co : Ln = 3 : 1 в реакции образуется лишь гетерометаллический $[Co_2Ln(Piv)_6(NO_3)(MeCN)_2]$.

Строение металлофрагмента $\{Co_2Ln(Piv)_6(NO_3)\}$ (рис. 1) сохраняется при замещении лабильных молекул MeCN на моно- и бидентатные N-донорные лиганды (L = циклогексиламин, 3-аминопиридин, 4-аминопиридин, 3,4-аминопиридин, 2,6-диаминопиридин, имидазол и 2,2'-bpy). Найдены условия по связыванию фрагментов $\{Co_2Ln(Piv)_6(NO_3)\}$ (Ln = La, Nd, Gd) линейными бидентатными мостиковыми лигандами (DABCO, damb, 1,2-bpe) с образованием 1D-полимерных структур. Геометрия фрагмента $\{Co_2Ln(Piv)_6(NO_3)\}$ меняется в зависимости от природы координированного N-донорного лиганда: угол Co–Ln–Co может меняться в диапазоне 137.0–165.5^o с сохранением координационного окружения атомов металлов.

Гетерометаллические анионные комплексы меди(II) $(NBu_4)^+[Cu_2Ln(Piv)_8]^-$ (Ln(III) = Eu, Gd) были получены в реакции $Cu_2(Piv)_4(HPiv)_2$ и $Ln(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ в присутствии NBu_4OH. Найдено, что комплекс $(NBu_4)[Cu_2Eu(Piv)_8]$, обладающий растворимостью во многих органических растворителях, может быть использован в качестве источника биядерных фрагментов $\{Cu_2(Piv)_4\}$ в реакциях с полипиридиновыми лигандами с образованием микропористых координационных полимеров, как было показано выше.

Наличие лабильных лигандов (молекул HPiv) в молекулярных комплексах $[Fe_2MO(Piv)_6(HPiv)_3]$ (M(II) = Co, Ni) и устойчивость генерируемых из них металлофрагментов $\{Fe_2MO(Piv)_6\}$, геометрия которых эквивалентна треугольнику (симметрия псевдо-D_{3h}, поскольку по геометрическим параметрам атомы Fe(III) и M(II) выполняют одинаковые функции в фрагменте и малоразличимы в структуре молекулярных и полимерных соединений), позволили разработать

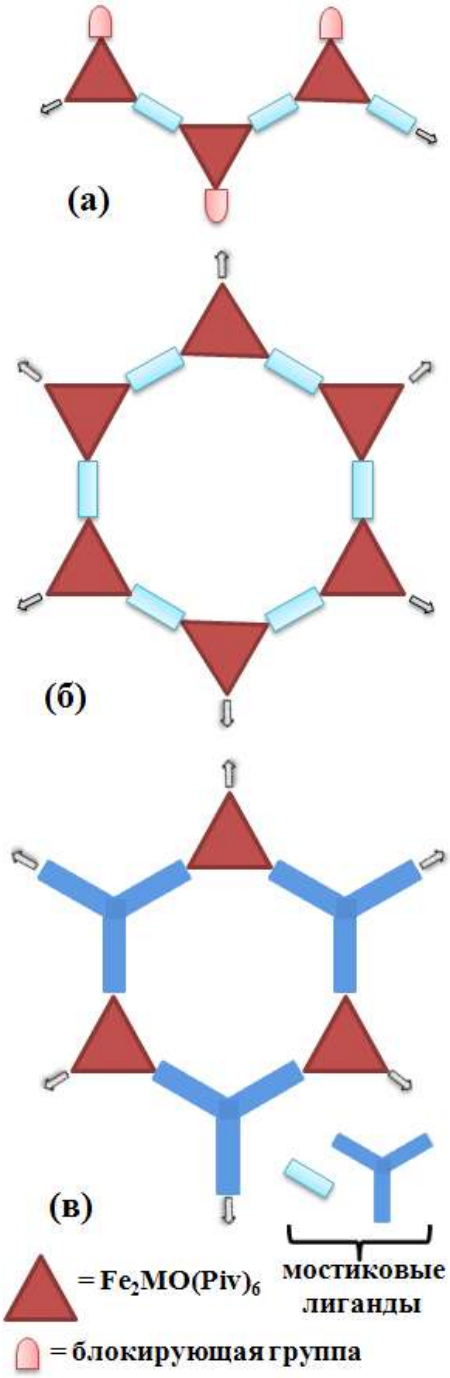


Рис. 3. Схематическое строение 1D (а) и 2D (б и в) координационных полимеров на основе мостиковых лигандов и фрагментов $\{Fe_2MO(Piv)_6\}$.

синтетические подходы к синтезу координационных полимеров, строение которых, как правило, определяется геометрией мостикового лиганда. Схематическое строение потенциально возможных образующихся продуктов представлено на рисунке 3. В случае реализации мостиковой функции полипиридина в реакции с $\{Fe_2MO(Piv)_6\}$ могут образовываться 1D-полимеры, где одна молекула лиганда связывает два металлофрагмента (т.е. два координационных места во фрагменте заняты атомами мостикового лиганда), а третье координационное место занято блокирующей группой, роль которой может выполнять сам полипиридиновый лиганд или молекула растворителя (рис. 3а). Случаи координации всех донорных атомов азота полипиридиновых лигандов (линейной или тригональной геометрии) по трем возможным атомам металла будут приводить к образованию 2D слоёв, строение которых топологически эквивалентно пчелиным сотам (рис. 3б).

Полученные результаты подтвердили эти предположения. Взаимодействием $[Fe_2MO(Piv)_6(HPiv)_3]$ с бидентатными мостиковыми лигандами 4,4'-bpy, bpe и bpet получен ряд 2D координационных полимеров $[Fe_2MO(Piv)_6(L)_{1.5}]_n$ (M = Co, Ni; L = 4,4'-bpy, bpe) и $[Fe_2NiO(Piv)_6(bpet)_{1.5}]$. Использование лигандов трипиридинового ряда (4-ptz, 444py$_3$py) позволило выделить 2D координационные полимеры состава $[Fe_2MO(Piv)_6(L')]_n$ (M = Co, Ni; L = 4-ptz, 444py$_3$py), строение которых топологически эквивалентно пчелиным сотам (рис. 3б и в).

Получен ряд 1D координационных полимеров $[Fe_2CoO(Piv)_6(bpet)_2]_n$, $[Fe_2NiO(Piv)_6(bpp)(DMF)]_n$, а так же соединения, содержащие в качестве мостиковых N-донорных лигандов молекулы пиримидина - $[Fe_2NiO(Piv)_6(pym)_2]_n$ (**3.29**), $[Fe_2NiO(Piv)_6(pym)(HPiv)]_n$ (**3.30**), в которых в качестве блокирующих групп выступают монодентатно координированные молекулы растворителя или донорного лиганда (bpet, pym) (рис. 3а).

Связывание фрагмента $\{Fe_2NiO(Piv)_6\}$ бидентатным мостиковым лигандом py$_2$py (симметрия C_{2v}) приводит к образованию наноразмерного 36-ядерного комплекса $[\{Fe_2NiO(Piv)_6\}_8\{py_2py\}_{12}]$, строение которого подобно «нанокубу» (рис. 4а).

Эти примеры иллюстрируют влияние геометрии металлоостова фрагментов и мостиковых лигандов на строение координационных полимеров, образующихся в результате их сочетания.

Для ПКП, полученных в работе на основе трехъядерных фрагментов $\{Fe_2MO(Piv)_6\}$ и полипиридиновых лигандов, все вакансии в металлофрагменте заполняются атомами азота мостиковых лигандов, и все донорные атомы лиганда,

способные к координации, координированы к атомам металлов, что является необходимым условием образования ПКП ожидаемого строения.

Кристаллы соединений $[Fe_2MO(Piv)_6(L)_{1.5}\cdot 2Solv]_n$ (M = Ni, Co; L = 4,4'-bpy, Solv = DMF, DEF; L = bpe, Solv = DMF) построены из взаимопроникающих слоев сотоподобного типа (рис. 4б). На основании данных РСА (в том числе данных для одного кристалла) выявлены эффекты лабильности кристаллических решеток в этих соединениях. Угол φ между плоскостями 2D слоев в $[Fe_2MO(Piv)_6(L)_{1.5}\cdot 2Solv]_n$ (рис. 4в) зависит от температуры и сольватного состава: наблюдается его уменьшение при понижении температуры (от 296 до 120 K) и/или замене диэтилформамида на диметилформамид (при L = 4,4'-bpy диапазон изменения угла составляет 72.290(7)–63.56(1)^o, при L = bpe - 68.905(7)–49.00(2)°). Температурные изменения структурных параметров обратимы. Лабильность кристаллических решеток исследованных ПКП растет при увеличении линейного размера мостикового лиганда L (рис. 4г), что сказывается на сорбционных свойствах этих соединений. Уменьшение угла φ сопровождается уменьшением объема заполненных растворителем пор в кристаллической структуре: от 0.30 до 0.21 см^3/г при L = 4,4'-bpy и от 0.75 до 0.41 см^3/г при L = bpe.

По результатам определения параметров ячейки одного монокристалла $[Fe_2NiO(Piv)_6(L)_{1.5}\cdot 2DMF]_n$ в зависимости от степени десольватации (испарение растворителя), а так же анализа экспериментальных и расчетных данных порошковых диффрактограмм для $[Fe_2MO(Piv)_6(L)_{1.5}\cdot 2DMF]_n$ (M = Ni, Co) показано, что структурные изменения, происходящие в этих соединениях при понижении температуры, симбатны изменениям структуры, происходящим при их десольватации.

Лабильность кристаллических решеток в $[Fe_2MO(Piv)_6(L)_{1.5}]_n$ (L = 4,4'-bpy, bpe) существенно сказывается на сорбционной емкости по отношению к азоту, водороду или спиртам и алканам. Значение площади поверхности и объема пор, определенных из изотерм сорбции азота, а так же количество адсорбированного водорода при 78 K и 1 атм, уменьшается от соединений с 4,4'-bpy ($S_{БЭТ}$ до 520 м^2/г, $V_{ДР}$ до 0.22 см^3/г) к производным с bpe ($S_{БЭТ}$ до 80 м^2/г, $V_{ДР}$ до 0.03 см^3/г), т.е. с ростом длины мостикового лиганда, что обусловлено более плотной упаковкой слоев в кристаллических решетках в результате десольватации. Сорбционная емкость этих соединений по отношению к спиртам (296 K, 1 атм) растет, от 4,4'-bpy к bpe, что связано большим раскрытием пор (увеличением угла φ) между слоями ПКП, что согласуется с данными РСА (табл. 1). Показано, что максимальная емкость

соединений $[Fe_2MO(Piv)_6(4,4'\text{-bpy})_{1.5}]_n$ (внутренняя поверхность ПКП сформирована большим количеством гидрофобных *трет*-бутильных групп) в отношении этанола выше, чем для метанола, что может быть связано с увеличением вклада гидрофобного взаимодействия за счет большей длины углеводородного заместителя.

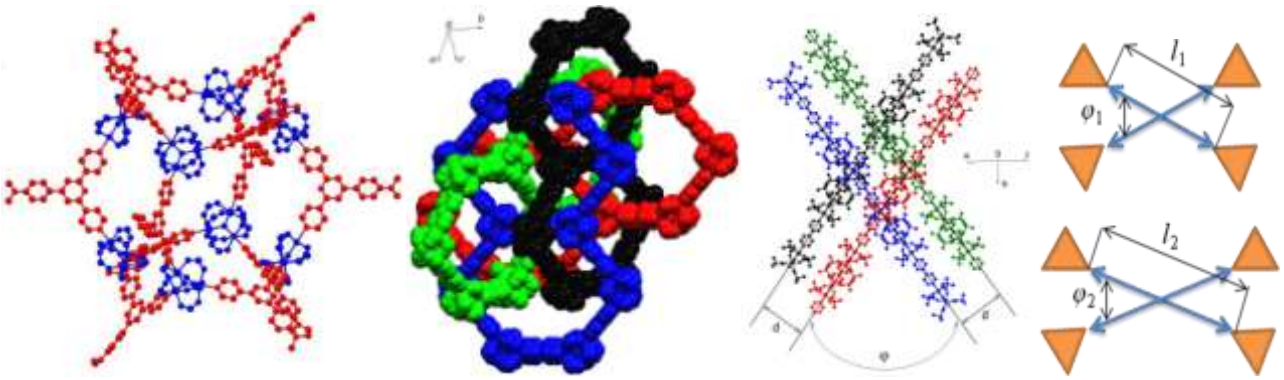
Таблица 1. Сорбционные характеристики пористых координационных полимеров.

Комплекс	$S_{БЕТ}$, м^2/г [a)]	$V_{пор}$, см^3/г			$u(H_2)_{max}$, % [б)]	$V_{пор.расч}$, см^3/г [c)]
		N_2	MeOH	EtOH		
$[Fe_2NiO(Piv)_6(4,4'\text{-bpy})_{1.5}]_n$	520	0.22	0.21	0.27	0.51	0.21 (120 K) 0.27 (296 K)
$[Fe_2CoO(Piv)_6(4,4'\text{-bpy})_{1.5}]_n$	273	0.11	0.19	0.25	0.22	
$[Fe_2NiO(Piv)_6(bpe)_{1.5}]_n$	80	0.03	0.22	0.37	0.11	0.41 (173 K) 0.75 (296 K)
$[Fe_2CoO(Piv)_6(bpe)_{1.5}]_n$	49	0.02	0.16	0.37	0.13	
$[Fe_2NiO(Piv)_6(444py_3py)]_n$	730	0.28			0.91	0.24 (150 K)
$[Fe_2NiO(Piv)_6(4\text{-ptz})]_n$	730	0.29	0.30	0.30	0.93	0.27 (160 K)
$[Fe_2CoO(Piv)_6(4\text{-ptz})]_n$	680	0.27	0.30	0.30	0.95	
$[Fe_2NiO(Piv)_6(344py_3py)]_n$	430	0.16			0.51	
$[Fe_2NiO(Piv)_6(334py_3py)]_n$	205	0.08			0.23	
$[Fe_2NiO(Piv)_6(333py_3py)]_n$	130	0.05			0.13	
$[Fe_2NiO(Piv)_6(3\text{-ptz})]_n$	190	0.08			0.34	
$[Fe_2CoO(Piv)_6(3\text{-ptz})]_n$	150	0.05			0.33	

а) рассчитано исходя из изотермы адсорбции азота при 78 K. $V_{пор}$ определен по модели Дубинина-Радушкевича [8];
б) максимальное экспериментально достигнутое значение при 78 K, 1 атм;
с) расчет выполнен на основании данных РСА с помощью программы PLATON [7] для пробной молекулы радиусом 1.4 Å.

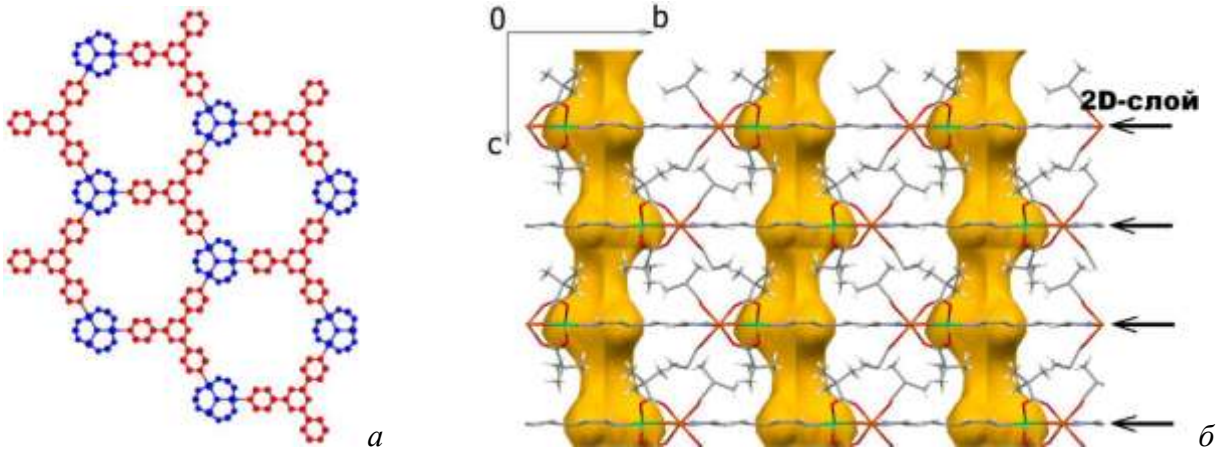
Изоструктурные комплексы состава $[Fe_2MO(Piv)_6(L)_{1.5}]_n$ (M = Ni, Co; L = $444py_3py$, 4-ptz) состоят из параллельных 2D слоев (рис. 5а) и перпендикулярных им сквозных каналов, которые представляют систему полостей диаметром 10.6 Å, связанных окнами диаметром 4.6 Å (рис. 5б). Общий объем пор, доступный для растворителя, равен 0.24–0.27 см^{3}г$^{-1}$. Кристаллическая структура этих соединений, в отличие от $[Fe_2MO(Piv)_6(L)_{1.5}]_n$, не изменяется при десольватации, что подтверждено данными порошковых дифрактограмм сольватированных и десольватированных форм исследуемых образцов. Соединения состава $[Fe_2MO(Piv)_6(L)]_n$ (L – лиганд трипиридинового ряда, см. рис. 2) проявляют свойства микропористых сорбентов с жесткой пористой структурой, о чем свидетельствуют форма изотермы сорбции азота и спиртов (тип I по классификации IUPAC [8], рис. 6) и близкие значения объемов пор, определенных по результатам сорбции разных веществ (табл. 1). Наибольшее значение площади поверхности и объема пор среди соединений найдено для ПКП состава $[Fe_2NiO(Piv)_6(L)]_n$ (L = $444py_3py$, 4-ptz) – $S_{БЭТ}$ = 730 м^2/г, $V_{ДР}$ = 0.29 см^3/г. Значения площади поверхности и объема пор в ПКП $[Fe_2MO(Piv)_6(L)]_n$ (L – лиганд трипиридинового ряда) уменьшается при последовательной замене 4-пиридиновых

групп в лигандах L на 3-пиридиновые (табл. 1), что объясняется формированием пор меньшего размера при переходе от 444py$_3$py к 333py$_3$py.



а *б* *в* *г*

Рис. 4. *а* – Молекулярное строение [{$Fe_2NiO(Piv)_6$}$_8${py_2py}$_{12}$]; *б* - взаимопроникновение слоев в [$Fe_2MO(Piv)_6(4,4'\text{-bpy})_{1.5}]_n$ (^{t}Bu-заместители при карбоксилатных группах и атомы водорода не показаны); *в* - взаимная ориентация слоев в кристалле [$Fe_2MO(Piv)_6(4,4'\text{-bpy})_{1.5}]_n$ (атомы водорода не показаны); *г* - иллюстрация зависимости минимального возможного значения угла φ от линейного размера мостиковых лигандов (l), связывающих трехъядерные фрагменты в соединениях [$Fe_2MO(Piv)_6(L)_{1.5}]_n$ (L = 4,4'-bpy, bpe).



а *б*

Рис. 5. Фрагмент строения слоя (*а*) и визуализация полостей (*б*) в [$Fe_2NiO(Piv)_6$(444py$_3$py)]$_n$ (рассчитано для сферической молекулы с радиусом 1.4 Å).

В **четвертой главе** описаны магнитные свойства исследованных координационных соединений, в том числе молекулярных, супрамолекулярных и координационных полимеров. Магнитные свойства полученных соединений анализировали по результатам исследований зависимости молярной магнитной восприимчивости (χ_M) от температуры в интервале от 300 K до гелиевых температур (2–5 K).

Параметры обменных взаимодействий в координационных соединениях рассчитывали с использованием моделей, основанных на изотропных обменных гамильтонианах, аналогичных гамильнониану (1) для двуцентровой системы.

$$\hat{H} = -2J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \beta H g_M (\hat{S}_1 + \hat{S}_2) \qquad (1)$$

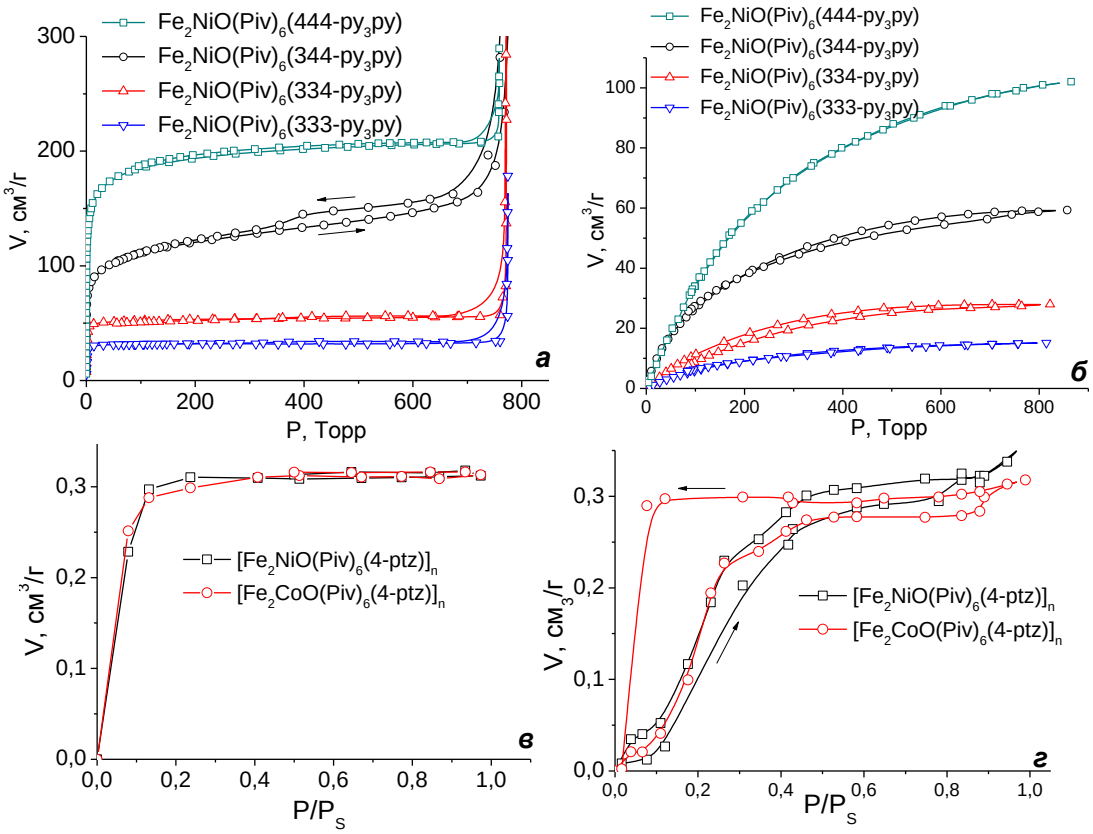


Рис. 6. Изотермы адсорбции/десорбции азота (*а*) и водорода (*б*) пористыми координационными полимерами $[Fe_2NiO(Piv)_6(L)]_n$, где L - трипиридиновый лиганд (T = 78 K; стрелки у изотермы указывают направления изменения давления (адсорбция и десорбция соответственно)), метанола (*в*) и этанола (*г*) координационными полимерами $[Fe_2MO(Piv)_6(4\text{-ptz})]_n$ (M = Co, Ni) при 293 K.

Магнитные свойства соединений кобальта(II) и никеля(II) рассчитывали с учетом расщепления спиновых уровней таких ионов в нулевом поле (D) или аксиального расщепления, как показано на примере гамильнониана (2) для соединений содержащих фрагмент $\{Fe_2CoO(Piv)_6\}$.

$$\hat{H} = -2J_{Fe-Fe}\hat{S}_{Fe_1}\cdot\hat{S}_{Fe_2} - 2J_{Fe-Co}(\hat{S}_{Fe_1}+\hat{S}_{Fe_2})\cdot\hat{S}_{Co} + \\ + g_{Co}\beta\hat{S}_{Co}H + g_{Fe}\beta(\hat{S}_{Fe_1}+\hat{S}_{Fe_2})H + D_{Co}(\hat{S}^2_{Co_z} - \frac{1}{3}\hat{S}_{Co}(\hat{S}_{Co}+1)) \qquad (2)$$

Другие взаимодействия между полиядерными или моноядерными единицами в составе соединений учитывали в рамках модели молекулярного поля.

Магнитные свойства координационных полимеров с bpe ($[Cu_2(Piv)_4(bpe)]_n$, $[Co_2(Piv)_4(bpe)_2]_n$, $[Ni(Piv)_2(EtOH)_2(bpe)]_n$) и 4-ptz ($\{[Cu_2(Piv)_4(4\text{-ptz})]\cdot 2EtOH\}_n$, $[Co(Piv)_2(4\text{-ptz})(EtOH)_2]_n$, $[Ni(Piv)_2(4\text{-ptz})(EtOH)_2]_n$) могут быть описаны в рамках моделей изолированных биядерных или моноядерных фрагментов, а взаимодействия между такими металлосодержащими единицами пренебрежимо малы или существенно слабее взаимодействий в пределах фрагментов. Зависимости $\mu_{eff}(T)$ для кобальтсодержащих соединений были интерпретированы с учетом расщепления

уровней иона кобальта(II) в нулевом поле, которое может быть проявлением аксиальной компоненты спин-орбитального взаимодействия, а также обменных взаимодействий кобальта(II) в биядерном фрагменте для $[Co_2(Piv)_4(bpe)_2]_n$.

Слоистый полимер $[Co_2(OH_2)(Piv)_4(pym)_2]_n$, состоящий из биядерных фрагментов связанных мостиковыми молекулами пиримидина, является антиферромагнетиком со слабым ферромагнитным обменом при T_N = 4.5 K и σ_0(2 K) = 4000 Гс·см^3/моль. «Диамагнитное разбавление» $[Co_2(OH_2)(Piv)_4(\mu\text{-pym})_2]_n$ за счет внедрения ионов лития (соединение $[Li_2Co_2(Piv)_6(pym)]_n$) в биядерный фрагмент полимера приводит к «разрушению» магнитно-упорядоченной структуры.

Найдено, что магнитное поведение молекулярных трехъядерных гетерометаллическсих соединений {M–Gd–M} (M(II) = Co, Ni, Cu) может быть интерпретировано с учетом слабых ферромагнитных взаимодействий M–Gd ($J_{Co\text{-}Gd} \approx$ 0.1 см$^{-1}$, $J_{Ni\text{-}Gd} \approx$ 0.1–0.4 см$^{-1}$, $J_{Cu\text{-}Gd} \approx$ 0.2–0.3 см$^{-1}$). Анализ полученных данных для их аналогов позволяет заключить, что взаимодействия Ni–Pr, Ni–Eu, Cu–Eu не носят ферромагнитный характер, их величина мала и вклад таких взаимодействий в уменьшение μ_{eff} при падении температуры не может быть выделен на фоне влияния СОВ и взаимодействий между атомами 3d металлов. Свойства 1D-полимеров, полученных на основе трехъядерных фрагментов $\{Co_2Gd(Piv)_6(NO_3)\}$ с мостиковыми лигандами 2,2’-этилендианилином и DABCO, так же могут быть интерпретированы с учетом ферромагнитных обменных взаимодействий Co–Gd, но антиферромагнитный характер внутримолекулярных (между атомами кобальта(II) соседних фрагментов) и/или межмолекулярных взаимодействий усиливается по сравнению с молекулярными системами.

Во всех исследованных соединениях на основе трехъядерных фрагментов $\{Fe_2CoO(Piv)_6\}$ и $\{Fe_2NiO(Piv)_6\}$ значения $J_{Fe\text{-}Fe}$ лежат в пределах от -62 до -88 см$^{-1}$, а $J_{Fe\text{-}M}$ - в пределах от -27 до -38 см$^{-1}$ (табл. 2). Исследованные нами координационные полимеры с трипиридиновыми лигандами характеризуются меньшими (по модулю) значениями $J_{Fe\text{-}Fe}$ и $J_{Fe\text{-}M}$ по сравнению с соединениями, содержащими бипиридиновые лиганды. Близость величин J может быть свидетельством того, что магнитные свойства молекулярных комплексов и координационных полимеров определяются главным образом магнитными свойствами строительных фрагментов $\{Fe_2MO(Piv)_6\}$. Отличия в значениях J обусловлены электронными эффектами, включающими влияние мостиковых лигандов на значение электронной плотности на молекулярных орбиталях полиядерных комплексов, повышение электронной плотности ведет к росту (по модулю) J.

Лабильность кристаллических решеток ПКП проявляется не только в особенностях их сорбционных свойств, но и влияет на их магнитные свойства. Десольватация ведет к изменению величин молярной магнитной восприимчивости ПКП состава $[Fe_2MO(Piv)_6(4,4'\text{-bpy})_{1.5}\cdot 2DMF]_n$ с координационно-насыщенными атомами металлов (рис. 7). Структурные перестройки, сопровождающиеся изменением локальной геометрии координационного окружения атомов металлов, влияют на их магнитные характеристики, которые проявляются при низких температурах. Десольватация $[Fe_2MO(Piv)_6(4,4'\text{-bpy})_{1.5}\cdot 2DMF]_n$ сопровождается изменением параметра D для кобальта(II) с 40 до 58 см$^{-1}$ (рис. 7б). Такой эффект является уникальным для координационных полимеров с лабильными кристаллическими решеткам и не может быть реализован в случае координационных соединений непористого строения с координационно-насыщенными атомами металлов.

Таблица 2. Параметры обменных взаимодействий в полиядерных комплексах и координационных полимерах на основе трехъядерных фрагментов $\{Fe_2MO(Piv)_6\}$ (M = Co, Ni).

Комплекс	$J_{Fe\text{-}Fe}$, см$^{-1}$	$J_{Fe\text{-}M}$, см$^{-1}$	$\lvert D\rvert$, см$^{-1}$	$g_\perp$(Co) и g(Ni)	zJ', см$^{-1}$
$[Fe_2NiO(Piv)_6(4,4'\text{-bpy})_{1.5}\cdot 2DMF]_n$	–80.5(2)	–37.5(2)	–	2.120(3)	–0.72(1)
$[Fe_2NiO(Piv)_6(4,4'\text{-bpy})_{1.5}]_n$	–82.3(5)	–38.1(2)	5.2(1)	2.080(5)	–1.25(1)
$[Fe_2NiO(Piv)_6(bpe)_{1.5}\cdot 2DMF]_n$	–77.5(2)	–37.1(2)	3.5(1)	2.140(4)	–0.45(1)
$[Fe_2NiO(Piv)_6(4\text{-ptz})\cdot 1.25H_2O]_n$	–66.5(2)	–28.5(2)	–	2.27(3)	–0.33(1)
$[Fe_2NiO(Piv)_6(444\text{-}py_3py)\times$ $\times 1.25H_2O\cdot 0.75DMF]_n$	–62.5(2)	–27.6(4)	–	2.315(8)	–0.44(3)
$\{Fe_2NiO(Piv)_6\}_8(py_2py)_{12}\times$ $\times 22H_2O\cdot 1.75DMF$	–61.9(1)	–27.2(2)	–	2.410(4)	–0.84(2)
$[Fe_2CoO(Piv)_6(4,4'\text{-bpy})_{1.5}\cdot 2DMF]_n$	–82.1(2)	–36.7(2)	40(2)	2.150(3)	–0.8(1)
$[Fe_2CoO(Piv)_6(4,4'\text{-bpy})_{1.5}]_n$	–81.2(5)	–34.3(5)	58(3)	2.10(1)	–1.25(1)
$[Fe_2CoO(Piv)_6(bpe)_{1.5}\cdot 2DMF]_n$	–86.5(2)	–37.5(2)	52(1)	2.14(4)	–0.29(1)
$[Fe_2CoO(Piv)_6(4\text{-ptz})]_n$	–62.9(2)	–27.1(2)	50(3)	2.7(3)	–0.1(1)

Для координационного полимера $[Co(Piv)_2(4\text{-ptz})(EtOH)_2]_n$ обнаружено, что удаление из координационной сферы атомов кобальта(II) молекул этанола ведет к уменьшению μ_{eff} в 1.4–1.5 раза в диапазоне температур от 2 до 300 K (рис. 8). Зависимость магнитной восприимчивости от температуры для $[Co(Piv)_2(4\text{-ptz})(EtOH)_2]_n$ может быть описана с учетом существенного вклада спин-орбитального взаимодействия кобальта(II). Удаление летучих молекул спирта из $[Co(Piv)_2(4\text{-ptz})(EtOH)_2]_n$ приводит к изменениям координационной сферы атома кобальта(II), предположительно к изменению координационного числа от 6 до 4, что обуславливает "замораживание" орбитального момента кобальта(II). Как следствие, эффективный g-фактор Co(II) уменьшается с 2.95 до 2. На основе исследований

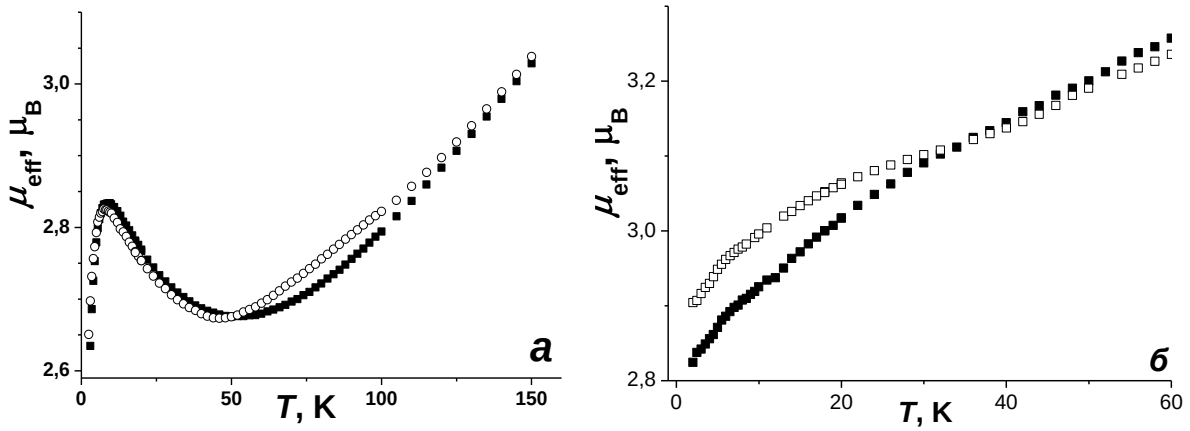


Рис. 7. Сравнение зависимостей $\mu_{eff}(T)$ для соединений $[Fe_2NiO(Piv)_6(4,4'\text{-bpy})_{1.5}\cdot 2DMF]_n$ (■) и $[Fe_2NiO(Piv)_6(4,4'\text{-bpy})_{1.5}]_n$ (○) (*а*) и $[Fe_2CoO(Piv)_6(4,4'\text{-bpy})_{1.5}\cdot 2DMF]_n$ (■) и $[Fe_2CoO(Piv)_6(4,4'\text{-bpy})_{1.5}]_n$ (□) (*б*) при низких температурах.

образцов $[Co(Piv)_2(4\text{-ptz})]$, выдержанных над парами этанола или воды, показано, что изменение μ_{eff} при «десольватации»/«ресольватации» является обратимым. Найденный эффект может найти применение для создания магнитных материалов (функциональных материалов, рабочих тел магнитных сенсоров и др.) с большим откликом магнитной восприимчивости на смену субстратов, которые способны координироваться к атомам металлов.

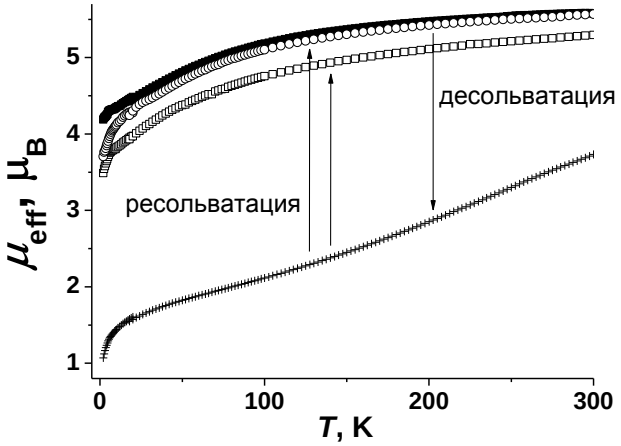


Рис. 8. Зависимости μ_{eff} от T для соединений $[Co(Piv)_2(4\text{-ptz})(EtOH)_2]_n$ (■), $[Co(Piv)_2(4\text{-ptz})]_n$ (+), $[Co(Piv)_2(4\text{-ptz})(EtOH)_2]_n$ (ресольватиро-ванный) (○) и $[Co(Piv)_2(4\text{-ptz})(H_2O)_2]_n$ (ресоль-ватированный) (□).

В **главе 5** изложено обобщение полученных результатов. **Приложение А** содержит методики синтеза координационных соединений, результаты химического анализа и ИК-спектры. **Приложение Б** содержит кристаллографические данные полученных соединений. **Приложение В** содержит дополнительные экспериментальные данные (дифрактограммы, изотермы сорбции, электронные спектры, спектры ЭПР, магнитные кривые и таблицы с основными длинами связей и углов ряда соединений.

ВЫВОДЫ

1. Для решения поставленной задачи по поиску эффективных способов синтеза магнитоактивных координационных полимеров в кристаллическом виде, в том числе пористых соединений, в которых сочетается наличие магнитных центров (атомов 3*d*- и 4*f*-элементов) с присутствием пор, пригодных для сорбции определенных

субстратов, и установлении факторов, влияющих на их строение, магнитные и сорбционные характеристики, были разработаны методики синтеза 102 новых соединений, изучены их состав и строение (для 68 соединений выполнено рентгеноструктурное исследование), исследованы их магнитные свойства. Выявлены закономерности абсорбции субстратов разной природы координационными полимерами и супрамолекулярными структурами на основе синтезированных координационных соединений. Показано, что магнитные характеристики координационных полимеров на основе металлосодержащих фрагментов и мостиковых полипиридиновых лигандов определяются обменными взаимодействиями в этих фрагментах.

2. Показано, что реакции пивалатов переходных металлов (Co, Ni, Cu) с bpe и 4-ptz приводят к получению цепочечных координационных полимеров, состоящих из моно- (Co, Ni, Cu) и биядерных (Co, Cu) фрагментов. Магнитные свойства таких координационных полимеров могут быть описаны в рамках моделей изолированных биядерных или моноядерных фрагментов, а взаимодействия между такими металлосодержащими единицами пренебрежимо малы или существенно слабее взаимодействий в пределах фрагментов.

3. Разработаны подходы к синтезу {Li–M} гетерометаллических комплексов молекулярного и полимерного строения. Показано, что гетерометаллический фрагмент $\{Li_2Co_2(Piv)_6\}$ в молекулярных и в полимерных соединениях является устойчивым при различных координационных числах (КЧ = 4–6) и геометрии окружения (тетраэдр, квадратная пирамида, октаэдр) атома кобальта(II) при монодентатной координации одного или двух лигандов. Тетраядерные комплексы никеля(II) и меди(II) на основе аналогичного фрагмента $\{Li_2M_2(Piv)_6\}$ (M = Ni, Cu) не выделяются в твердом виде с монодентатными лигандами и могут быть стабилизированы только в присутствии хелатирующих донорных органических молекул (например, DME или 2,2’-bpy).

4. Найдены способы направленного синтеза M–Ln гетерометаллических комплексов биядерного ($\{MLn(Piv)_5\}$ (M(II) = Co, Ni, Cu; Ln(III) = Sm, Gd)) и трехъядерного ($\{M_2Ln(Piv)_6(NO_3)\}$ (M(II) = Co, Ni, Cu; Ln(III) = Nd, Pr, Sm, Eu, Gd), $\{Co_2Sm(Piv)_7\}$ и $\{Cu_2Ln(Piv)_8)\}^-$ (Ln(III) = Eu, Gd)) строения. Показана возможность использования $\{Co_2Ln(Piv)_6(NO_3)\}$ в качестве линейного фрагмента для синтеза 1D-полимерных структур. При этом обнаружено, что медьсодержащие фрагменты $\{Cu_2Ln(Piv)_8)\}^-$ являются неустойчивыми в реакциях с N-донорными мостиковыми лигандами (L) и формируют координационные полимеры меди(II) общей формулы $[Cu_2(Piv)_4L_x]$.

5. Показано, что симметрия полиядерных комплексов, металлоостов которых не изменяется в реакциях с мостиковыми полипиридиновыми лигандами, является важнейшим фактором, определяющим строение образующихся координационных полимеров. В частности, установлено, что при формировании координационных соединений из трехъядерных комплексов $[Fe_2MO(Piv)_6(HPiv)_3]$ (M(II) = Co, Ni) с треугольной геометрией металлоостова и тригональных (444py$_3$py, 4-ptz) или линейных (4,4'-bpy, bpe) мостиковых лигандов образуются ПКП, строение которых топологически эквивалентно ожидаемому строению «пчелиных сот», а в случае бидентатно-мостикового лиганда py$_2$py, строение продукта реакции топологически эквивалентно кубу.

6. Обнаружено, что изменение взаимного расположения структурных элементов ПКП вследствие взаимодействия с молекулами-гостями приводит к изменению объема пор, доступных для адсорбатов различной природы. Сорбционная емкость таких систем определяется не только природой субстрата, но и лабильностью кристаллической структуры сорбента. Показано, что диапазон изменения возможных значений угла между полимерными слоями в конформационно-лабильных кристаллических решетках соединений $[Fe_2MO(Piv)_6(L)_{1.5}]_n$ (M(II) = Co, Ni; L = 4,4'-bpy, bpe) может рассматриваться как мера их лабильности. Установлено, что увеличение лабильности кристаллических решеток приводит к снижению сорбционной емкости ПКП по азоту и водороду при 78 K и возрастанию по отношению к спиртам и алканам при комнатной температуре. Этот эффект обусловлен более плотной упаковкой лабильных кристаллических решеток, что приводит к уменьшению объема пор доступных для азота и водорода при 78 K, и, наоборот, разворачиванием более лабильных решеток под действием спиртов и алканов при комнатной температуре.

7. Показано, что магнитные характеристики пористых координационных полимеров $[Fe_2MO(Piv)_6(L)_{1.5}\cdot 2DMF]_n$ (M(II) = Co, Ni; L = 4,4'-bpy, bpe) $[Fe_2NiO(Piv)_6(4\text{-ptz})\cdot 1.25H_2O\cdot 0.75DMF]_n$ и $[Fe_2NiO(Piv)_6(444py_3py)\cdot xH_2O]_n$ (M(II) = Co (x = 0), Ni (x = 1.25)) и супрамолекулярной системы $\{Fe_2NiO(Piv)_6\}_8\{py_2py\}_{12}$, образованных путем "сборки" полиядерных комплексов из фрагментов $\{Fe_2MO(Piv)_6\}$ (M(II) = Co, Ni), определяются магнитными свойствами таких фрагментов, что позволяет прогнозировать направленное создание пористых координационных полимеров с заданными магнитными свойствами. Обнаружено, что лабильность кристаллических решеток ПКП $[Fe_2MO(Piv)_6(4,4'\text{-bpy})_{1.5}\cdot 2DMF]_n$ (M(II) = Co, Ni) приводит к зависимости их молярной магнитной восприимчивости (χ_M) от наличия или отсутствия диамагнитных субстратов. Это влияние на величину χ_M для ПКП, содержащих только координационно-насыщенные атомы металлов, проявляется при

низких температурах и обусловлено геометрией координационных полиэдров, что влияет на величину расщепления уровней ионов металлов (D_{Co} и D_{Ni}) в нулевом поле.

8. По результатам исследований магнитных свойств координационного полимера $[Co(Piv)_2(4\text{-ptz})(EtOH)_2]_n$ показано, что десольватация приводит к более чем двукратному уменьшению магнитной восприимчивости χ_M в диапазоне температур от 2 до 300 K. Это обусловлено уменьшением *g*-фактора Co(II) от 2.95 до 2 вследствие "замораживания" орбитального момента иона металла. Показано, что изменение χ_M при десольватации/ресольватации $[Co(Piv)_2(4\text{-ptz})(EtOH)_2]_n$ является обратимым эффектом.

9. Обнаружено, что магнитные свойства M–Ln гетерометаллических соединений, содержащих ионы Pr(III), Sm(III) и Eu(III), могут быть интерпретированы в предположении о том, что обменные взаимодействия между атомами 3*d*- и 4*f*-металлов отсутствуют, однако реализуются слабые антиферромагнитные взаимодействия "через лантаноид" между атомами 3*d*-металлов. В пользу наличия таких обменных взаимодействий между ионами 3*d*-металлов свидетельствуют свойства комплексов с металлоостовом {M–La–M} (M = Co, Ni), в которых атомы 3*d*-металлов связаны диамагнитным металлосодержащим фрагментом. Магнитные свойства гадолинийсодержащих комплексов могут быть интерпретированы с учетом слабых ферромагнитных взаимодействий M–Gd ($J_{Co\text{-}Gd} \approx 0.1$ см$^{-1}$, $J_{Ni\text{-}Gd} \approx 0.1$–$0.4$ см$^{-1}$, $J_{Cu\text{-}Gd} \approx 0.2$–$0.3$ см$^{-1}$).

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. **М.А. Кискин**, И.Л. Еременко. Химическое конструирование полиядерных высокоспиновых карбоксилатов марганца(II) и железа(II) // Успехи химии. 2006. Т.75. С.627–644.
2. И.Г. Фомина, Ж.В. Доброхотова, **М.А. Кискин**, Г.Г. Александров, О.Ю. Прошенкина, А.Л. Емелина, В.Н. Икорский, В.М. Новоторцев, И.Л. Еременко. Термораспад биядерных комплексов LM(μ-OOCR)$_4$ML (L = α-замещенный пиридин). Сообщение 1. Синтез, строение и твердофазный термолиз пивалатов Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) и Cu(II) с апикальными молекулами 2,3-диметилпиридина и хинолина // Изв. АН. Сер. хим. 2007. №9. С.1650–1659.
3. И.Г. Фомина, Ж.В. Доброхотова, Г.Г. Александров, **М.А. Кискин**, М.А. Быков, В.Н. Икорский, В.М. Новоторцев, И.Л. Еременко. Термораспад биядерных комплексов LM(μ-OOCR)$_4$ML (L = α-замещенный пиридин). Сообщение 2. Влияние α-аминогрупп на природу продуктов термолиза пивалатов Mn(II), Fe(II), Co(II) и Cu(II) // Изв. АН. Сер. хим. 2007. №9. С. 1660–1668.
4. Е.Ю. Фурсова, О.В. Кузнецова, В.И. Овчаренко, Г.В. Романенко, А.С. Богомяков, **М.А. Кискин**, И.Л. Еременко. Гетероспиновый разнолигандный гетеротрехъядерный (Co^{II}, Gd^{III}, Co^{II}) комплекс с нитроксильным радикалом // Изв. АН. Сер. хим. 2007. №9. С.1742–1745.
5. И.Г. Фомина, Г.Г. Александров, Ж.В. Доброхотова, О.Ю. Прошенкина, **М.А. Кискин**, Ю.А. Великодный, В.Н. Икорский, В.М. Новоторцев, И.Л. Еременко.

Высокоспиновые карбоксилатные полимеры $[M(OOCCMe_3)_2]_n$ 3d-металлов VIII группы // Изв. АН. Сер. хим. 2007. №11. С.1841–1850.

6. **M.A. Kiskin**, G.G. Aleksandrov, V.N. Ikorskii, V.M. Novotortsev, I.L. Eremenko. First hexanuclear manganese(II) μ_6-Cl centered carboxylate anion: Synthesis, structure and magnetic properties // Inorg. Chem. Comm. 2007. V.10. P.997–1000.

7. **M.A. Kiskin**, G.G. Aleksandrov, A.S. Bogomyakov, V.M. Novotortsev, I.L. Eremenko. Coordination polymers of cobalt(II) with pyrimidine and pyrazine: Syntheses, structures and magnetic properties // Inorg. Chem. Comm. 2008. V.11. P.1015–1018.

8. К.Л. Токарев, **М.А. Кискин**, А.А. Сидоров, Г.Г. Александров, В.Н. Икорский, И.П. Суздалев, В.М. Новоторцев, И.Л. Еременко. Новые пивалатные комплексы кобальта и железа с 2,2’:6’,2”-терпиридином: синтез, структура и магнитные свойства // Изв. АН. Сер. хим. 2008. №6. С.1186–1190.

9. М.А. Быков, А.Л. Емелина, Е.В. Орлова, **М.А. Кискин**, Г.Г. Александров, А.С. Богомяков, Ж.В. Доброхотова, В.М. Новоторцев, И.Л. Еременко / Синтез, структура, физико-химические свойства и твердофазный термолиз $Co_2Sm(Piv)_7(2,4\text{-Lut})_2$ // Журн. неорган. хим. 2009. Т.54, №.4. С.601–611.

10. И.Л. Еременко, В.М. Новоторцев, А.А. Сидоров, **М.А. Кискин** / Модификация высокоспиновых координационных полимеров 3d-элементов VII и VIII групп с пивалатными мостиками // Росс. хим. журн. 2009. Т.LIII. С.16–22.

11. M. Bykov, A. Emelina, **M. Kiskin**, A. Sidorov, G. Aleksandrov, A. Bogomyakov, Z. Dobrokhotova, V. Novotortsev, I. Eremenko. Coordination polymer $[Li_2Co_2(Piv)_6(\mu\text{-L})_2]_n$ (L = 2-amino-5-methylpyridine) as a new molecular precursor for the $LiCoO_2$ cathode material // Polyhedron. 2009. V.28. P.3628–3634.

12. Zn.V. Dobrohotova, A.A. Sidorov, **M.A. Kiskin**, K.S. Gavrichev, A.V. Turin, A.L. Emelina, M.A. Bykov, A.S. Bogomyakov, I.P. Markelova, A.S. Alihanian, V.M. Novotortsev, I.L. Eremenko. Synthesis, structure, solid-state thermolysis, and thermodynamic properties of new heterometallic complex $Co_2Li_2(Piv)_6(NEt_3)_2$ // J. Solid State Chem. 2010. V.183. P.2475–2482.

13. I.S. Evstifeev, **M.A. Kiskin**, V.S. Mironov, A.S. Bogomyakov, V.M. Novotortsev, I.L. Eremenko. 1D nickel(II) coordination polymer with pyrimidine and pivalate bridges: syntheses, structure and magnetic properties // Inorg. Chem. Comm. 2010. V.13. P.498–501.

14. R.A. Polunin, S.V. Kolotilov, **M.A. Kiskin**, O. Cador, E.A. Mikhalyova, A.S. Lytvynenko, S. Golhen, L. Ouahab, V.I. Ovcharenko, I.L. Eremenko, V.M. Novotortsev, V.V. Pavlishchuk. Topology Control of Porous Coordination Polymers by Building Block Symmetry // Eur. J. Inorg. Chem. 2010. P.5055–5057.

15. Н.В. Заузолкова, М.Е. Никифорова, А.А. Сидоров, И.А. Аполонская, М.В. Федин, В.В. Минин, А.В. Ротов, Е.А. Уголкова, **М.А. Кискин**, Г.Г. Александров, В.М. Новоторцев, И.Л. Еременко. Формирование полиядерных архитектур с атомами меди и анионами 1,1-циклогександиуксусной кислоты // Изв. АН. Сер. хим. 2010. №6. С.1161–1166.

16. Р.А. Полунин, С.В. Колотилов, **М.А. Кискин**, К.С. Гавриленко, Л. Уаб, И.Л. Еременко, В.М. Новоторцев, В.В. Павлищук. Структура и сорбционные свойства координационных полимеров на основе полиядерных карбоксилатных комплексов 3d металлов // Изв. АН. Сер. хим. 2010. №6. С.1192–1198.

17. Zh. Dobrokhotova, A. Emelina, A. Sidorov, G. Aleksandrov, **M. Kiskin**, P. Koroteev, M. Bykov, M. Fazylbekov, A. Bogomyakov, V. Novotortsev, I. Eremenko. Synthesis and

characterization of Li(I)–M(II) (M = Co, Ni) heterometallic complexes as molecular precursors for $LiMO_2$ // Polyhedron. 2011. V.30. P.132–141.

18. Н.В. Грабовая, Р.А. Полунин, **М.А. Кискин**, К.С. Гавриленко, Ю.В. Князев, И.Л. Еременко, В.М. Новоторцев, С.В. Колотилов. Пористые координационные полимеры на основе трехъядерных карбоксилатов // Восточно-европейский журн. передовых технологий. 2011. Т.51, №3/5. С.46–53.

19. Н.В. Заузолкова, М.Е. Никифорова, **М.А. Кискин**, А.С. Богомяков, А.А. Сидоров, И.Л. Еременко. Образование гетерометаллических пиридонатно-карбоксилатных координационных полимеров с атомами кобальта и лития // Изв. АН. Сер. хим. 2011. №2. С. 267–273.

20. Е.В. Орлова, А.Е. Гольдберг, **М.А. Кискин**, П.С. Коротеев, А.Л. Емелина, М.А. Быков, Г.Г. Александров, Ж.В. Доброхотова, В.М. Новоторцев, И.Л. Еременко. Биядерные гетерометаллические пивалатные {M–Ln} комплексы (M = Co, Ni, Cu; Ln = Sm, Gd): синтез, строение и термораспад // Изв. АН. Сер. хим. 2011. №11. С. 2195–2208.

21. Н.П. Бурковская, Е.В. Орлова, **М.А. Кискин**, Н.Н. Ефимов, А.С. Богомяков, М.В. Федин, С.В. Колотилов, В.В. Минин, Г.Г. Александров, А.А. Сидоров, В.И. Овчаренко, В.М. Новоторцев, И.Л. Еременко. Синтез, строение и магнитные свойства гетерометаллических трехъядерных комплексов $\{M^{II}–Ln^{III}–M^{II}\}$ (M^{II} = Ni, Cu; Ln^{III} = La, Pr, Sm, Eu, Gd) // Изв. АН. Сер. хим. 2011. №12. С. 2442–2454.

22. Т.М. Иванова, А.В. Щукарев, Р.В. Линко, **М.А. Кискин**, А.А. Сидоров, В.М. Новоторцев, И.Л. Еременко. Рентгенофотоэлектронные спектры гетерометаллических карбоксилатных комплексов на основе 3d-металлов // Журн. неорган. хим. 2011. Т.56, №.1. С.108–113.

23. M.E. Nikiforova, **M.A. Kiskin**, A.S. Bogomyakov, G.G. Aleksandrov, A.A. Sidorov, V.S. Mironov, I.L. Eremenko. Synthesis, structure, and magnetic properties of new pyridonate–pivalate nickel(II) complex, $[Ni_{11}(OH)_2(mhp)_8(Piv)_{10}(HCO_2)_2(H_2O)_2(Hmhp)_{2-}(HPiv)_2]$ (mhp = 6-methyl-2-pyridonate), containing formate bridges // Inorg. Chem. Comm. 2011. V.14. P.362–365.

24. R.A. Polunin, S.V. Kolotilov, **M.A. Kiskin**, O. Cador, S. Golhen, O.V. Shvets, L. Ouahab, Z.V. Dobrokhotova, V.I. Ovcharenko, I.L. Eremenko, V.M. Novotortsev, V.V. Pavlishchuk. Structural flexibility and sorption properties of 2D porous coordination polymers constructed from trinuclear heterometallic pivalates and 4,4'-bipyridine // Eur. J. Inorg. Chem. 2011. P.4985–4992.

25. И.С. Евстифеев, **М.А. Кискин**, А.С. Богомяков, А.А. Сидоров, В.М. Новоторцев, И.Л. Еременко. Структура и магнитные свойства гетерометаллических координационных карбоксилатных полимеров с атомами кобальта и лития // Кристаллография. 2011. Т.56, №5. С.900–905.

26. R.A. Polunin, **M.A. Kiskin**, O. Cador, S.V. Kolotilov. Coordination polymers based on trinuclear heterometallic pivalates and polypyridines: synthesis, structure, sorption and magnetic properties // Inorg. Chim. Acta. 2012. V.380. P.201–210.

27. V.N. Dorofeeva, S.V. Kolotilov, **M.A. Kiskin**, R.A. Polunin, Zh.V. Dobrokhotova, O. Cador, S. Golhen, L. Ouahab, I.L. Eremenko, V.M. Novotortsev. 2D Porous Honeycomb Polymers versus Discrete Nanocubes from Trigonal Trinuclear Complexes and Ligands with Variable Topology // Chem. Eur. J. 2012. V.18. P.5006–5012.

28. А.А. Сидоров, Г.Г. Александров, **М.А. Кискин**, И.Л. Еременко. Сборка и управление геометрией наноразмерных металлсодержащих молекул. Сборник трудов II

Международной конференции «Современные проблемы общей и неорганической химии». М. 2009. С. 204–215.

29. I.L. Eremenko, A.A. Sidorov, **M.A. Kiskin**. High-spin polynuclear carboxylate complexes and molecular magnets with VII and VIII group metals. Magnetic nanoparticles. Ed. S.P. Gubin. Wiley-vch Verlag Gmbh. 2009. P.349–391.

30. Ю.А. Сацкая, Р.А. Полунин, Н.П. Бурковская, С.В. Колотилов, **М.А. Кискин**, И.Л. Еременко, В.М. Новоторцев, В.В. Павлищук. Активные элементы химических сенсоров на основе координационного полимера кобальта(II) для детектирования и количественного определения веществ, содержащих донорные атомы // Патент Украины №65704. 12.12.2011.

31. **М.А. Кискин**, Г.Г. Александров, Ж.В. Доброхотова, В.Н. Икорский, В.М. Новоторцев, И.Л. Еременко. Синтез полиядерных гетерометаллических комплексов с высокоспиновыми атомами 3d и 4f металлов. Тезисы докладов III Международной конференции «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики». Иваново, 2006, С.28.

32. **M.A. Kiskin**, G.G. Aleksandrov, Yu.G. Shvedenkov, V.N. Ikorski, V.M. Novotortsev, I.L. Eremenko. Chemical design Mn(II) and Fe(II) pivalates. Тезисы докладов V Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров. Астрахань, 2006, C.OYS7.

33. **M.A. Kiskin**, G.G. Aleksandrov, Yu.G. Shvedenkov, V.N. Ikorski, V.M. Novotortsev, I.L. Eremenko. Chemical design of new polynuclear Mn(II) and Fe(II) pivalates. Тезисы докладов Международной школы “Супрамолекулярные системы в химии и биологии”. Туапсе, 2006, P.47.

34. **M.A. Kiskin**, V.I. Grachev, P.S. Grachev and I.L. Eremenko. High spin d-f metal polynuclear coordination compounds: self-assembling, structure and magnetic properties. Book of Abstracts XXI International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry. Смоленице, Словакия, 2007, P.53.

35. **М.А. Кискин**. Гетероспиновые карбоксилатные комплексы с 3d-металлами VII и VIII групп. Тезисы докладов XXIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии. Украина, Одесса, 2007, С.132–133.

36. **М.А. Кискин**, И.Л. Еременко. Высокоспиновые комплексы с ионами 3d и 4f металлов: синтез, структура, химические и магнитные свойства. Материалы IV Международной конференции по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов (ядерный магнитный резонанс, хроматография/масс-спектрометрия, ИК-Фурье спектроскопия и их комбинации. Ростов-на-Дону, 2007, С.16.

37. **М.А. Кискин**, И.Л. Еременко. Высокоспиновые полиядерные системы с атомами 3d и 4f металлов: синтез, структура и магнитные свойства. Тезисы докладов I Международной конференции «Физико-химические методы исследования нанообъектов в химии, биологии и медицине». Туапсе, 2007, С.19.

38. **M. Kiskin**, E. Orlova, G. Aleksandrov, A. Bogomyakov, V. Novotortsev, I. Eremenko. High spin pivalate complexes containing both cobalt(II) or nickel(II) and lanthanide(III) ions. Book of abstracts 3rd International Symposium on Molecular Materials. Тулуза, Франция, 2008, P.84.

39. **М.А. Кискин**, В.М. Новоторцев, И.Л. Еременко. Магнитные координационные полимеры. Тезисы докладов IV Международной конференции «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики». Екатеринбург, 2008, С.24.

40. **M. Kiskin**, E. Orlova, I. Evstifeev, A. Sidorov, G. Aleksandrov, A. Bogomyakov, V. Novotortsev, I. Eremenko. Synthesis, structure, reactivity, and magnetic properties of pivalate complexes containing both cobalt(II) or nickel(II) and lanthanide(III) ions. Book of abstract 11th International Conference on Molecule-based Magnets. Флоренция, Италия, 2008, P.1.16.

41. I. Eremenko, **M. Kiskin**, G. Aleksandrov, A. Bogomyakov, V. Novotortsev. High spin heteronuclear pivalates with manganese(II/III) and lanthanide(III) atoms. Book of abstract 11th International Conference on Molecule-based Magnets. Флоренция, Италия, 2008, P.7.16.

42. V. Novotortsev, **M. Kiskin**, A. Bogomyakov, I. Eremenko. Coordination cobalt(II) polymers with pyrimidine and pyrazine: synthesis, structure and magnetic properties. Book of abstract 11th International Conference on Molecule-based Magnets. Флоренция, Италия, 2008, P.7.17.

43. **М.А. Кискин**, Е.В. Орлова, И.С. Евстифеев, А.А. Сидоров, И.Л. Еременко. Гетерометаллические комплексы на основе пивалатов 3d металлов. Тезисы докладов IX Международного Семинара по Магнитному Резонансу (Спектроскопия, Томография и Экология), Ростов-на-Дону, 2008, С.56.

44. **М.А. Кискин**, Гетерометаллические комплексы 3d металлов. Book of Abstract 1st Russian-Japanese Young Scientist Conference on Nanomaterials and Nanotechnology. Москва, 2008, P.38.

45. Г.Г. Александров, **М.А. Кискин**. Синтез и особенности стереохимии полимерных пивалатов, содержащих высокоспиновые атомы 3d-элемента и лантаноидов. Тезисы докладов XVII Украинской конференции по неорганической химии. Львов, Украина, 2008, С.248.

46. И.С. Евстифеев, **М.А. Кискин**, В.М. Новоторцев, И.Л. Еременко. Полиядерные гетерометаллические комплексы на основе пивалатов 3d металлов. Тезисы докладов XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии. Санкт-Петербург, 2009, С.62.

47. **M. Kiskin**, V. Novotortsev, I. Eremenko. Homo- and heteronuclear coordination complexes based on 3d metals pivalates. Book of Abstracts XXII International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry. Смоленице, Словакия, 2009, P.58.

48. **М.А. Кискин**, С.В. Колотилов, В.В. Павлищук, В.М. Новоторцев, И.Л. Еременко. Походы к синтезу гомо и гетерометаллических карбоксилатных систем на основе 3d-металлов. Тезисы докладов VI Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров. Казань, 2009, С.72.

49. И.С. Евстифеев, **М.А. Кискин**, В.М. Новоторцев, И.Л. Еременко. Полиядерные гетерометаллические комплексы на основе пивалатов 3d металлов. Тезисы докладов VI Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров. Казань, 2009, С.96.

50. R.A. Polunin, S.V. Kolotilov, **M.A. Kiskin**, E.A. Mikhalyova, V.M. Novotortsev, I.L. Eremenko, V.I. Ovcharenko, L. Ouahab, V.V. Pavlishchuk. Synthesis, structure, magnetic and sorption properties of coordination polymers containing polynuclear "building blocks", Book of abstracts of 5th International Symposium on Molecular Materials: Electronics, Photonics and Spintronics. Ренне, Франция, 2009, P.103.

51. **M.A. Kiskin**, V.M. Novotortsev, I.L. Eremenko. Chemical design of heterometallic systems. Synthesis and physicochemical properties. Book of abstract of V International Conference “High-Spin Molecules and Molecular Magnets”. Нижний Новгород, 2010, C.O13.

52. **М.А. Кискин**, Н.П. Бурковская, И.Е. Евстифеев, М.Е. Никифорова, Ж.В. Доброхотова, П.С. Коротеев, А.А. Сидоров, Г.Г. Александров, В.М. Новоторцев, И.Л. Еременко. Полиядерные комплексы на основе переходных металлов - прекурсоры для получения оксидных материалов. Тезисы докладов X Международного Семинара по Магнитному Резонансу. Ростов-на-Дону, 2010, С.63.

53. **M. Kiskin**, I. Evstifeev, A. Goldberg, M. Nikiforova, V. Novotortsev, I. Eremenko. Chemical design of 3d-4f heterometallic systems. Synthesis and physicochemical properties. Book of abstract of XVIIth International Winter School on Coordination Chemistry. Карпач, Польша, 2010, С.78.

54. С.В. Колотилов, Р.А. Полунин, В.Н. Дорофеева, **М.А. Кискин**, И.Л. Еременко, В.М. Новоторцев, В.В. Павлищук. Структура и сорбционные свойства пористых координационных полимеров на основе полиядерных пивалатов 3d металлов. Тезисы докладов XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии. Суздаль, 2011, С.56–57.

55. N. Burkovskaya, I. Evstifeev, R. Polunin, V. Dorofeeva, E. Egorov, **M. Kiskin**, O. Cador, S. Kolotilov, L. Ouahab, V. Pavlishchuk, V. Novotortsev, I. Eremenko. Topology control of porous coordination polymers by building block and bridging ligand symmetry. Book of abstracts of the XXIII International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry. Смоленице, Словакия, 2011, P.73.

56. В.Н. Дорофеева, Р.А. Полунин, С.В. Колотилов, **М.А. Кискин**, В.Г. Пивоваренко, В.М. Новоторцев, И.Л. Еременко, В.В. Павлищук. Сорбционные свойства пористых координационных полимеров на основе полиядерных комплексов с органическими лигандами тригональной и псевдотригональной топологии. Тезисы докладов XVIII Украинской конференции по неорганической химии. Харьков, Украина, 2011, С.233.

57. Р.А. Полунин, С.В. Колотилов, **М.А. Кискин**, О. Кадор, С. Голхен, Л. Уаб, И.Л. Еременко, В.М. Новоторцев, В.В. Павлищук. Структура, магнитные и сорбционные свойства координационных полимеров на основе трехъядерных комплексов $Fe_2MO((CH_3)_3CCO_2)_6$. Тезисы докладов XVIII Украинской конференции по неорганической химии. Харьков, Украина, 2011, С.280.

58. E.N. Egorov, R.A. Polunin, V.N. Dorofeeva, N.P. Burkovskaya, **M.A. Kiskin**, S.V. Kolotilov , V.V. Pavlishchuk, V.M. Novotortsev, I.L. Eremenko. Chemical design of porous coordination polymers based on 3d-3d’ or 3d-4f heteronuclear building blocks and polypyridines. Тезисы докладов VII Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров. Новосибирск, 2012, С.21–22.

Список цитируемой литературы

1. Maspoch D., Ruiz-Molina D., Veciana J. Magnetic nanoporous coordination polymers // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. P. 2713–2723.

2. Coulon C., Miyasaka H., Clérac R. Single-Chain Magnets: Theoretical Approach and Experimental Systems // Structure and Bonding. 2006. V. 122. P. 163–206.

3. Aromí G., Brechin E.K. Synthesis of 3d Metallic Single-Molecule Magnets // Structure and Bonding. 2006. V. 122. P. 1-68.

4. Cornia A., Costantino A. F., Zobbi L., Caneschi A., Gatteschi D., Mannini M., Sessoli R. Preparation of Novel Materials Using SMMs // Structure and Bonding. 2006. V. 122. P. 133–161.

5. Christou G. Single-molecule magnets: a molecular approach to nanoscale magnetic materials // Polyhedron. 2005. V. 24. P. 2065–2075.
6. Karotsis G., Teat S.J., Wernsdor W., Piligkos S., Dalgarno S.J., Brechin E.K. Calix[4]arene Based Single-Molecule Magnets // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. P. 8285-8288.
7. Spek A.L. PLATON, An Integrated Tool for the Analysis of the Results of a Single Crystal Structure Determination // Acta Crystallogr., Sect. A. 1990. V. A46 (Supplement). C34.
8. Gregg S.J. Adsorption, Surface Area and Porosity, Second Edition, S.J. Gregg, K.S.W. Sing. Academic Press, 1982.