

УДК 544.171.6:548.312.5

**ЛОКАЛЬНОЕ АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ МОНО- И БИЯДЕРНЫХ
МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ БИС-АЗОМЕТИНОВ
3-ФОРМИЛПИРОНА И 3-ФОРМИЛКУМАРИНА****В.Г. Власенко¹, Л.Д. Попов², И.Н. Щербаков², В.В. Луков², С.И. Левченков^{2,3},
И.В. Панков², Я.В. Зубавичус⁴, А.Л. Тригуб⁴**¹*НИИ физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия*

E-mail: v_vlasenko@rambler.ru

²*Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия*³*Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия*⁴*Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия**Статья поступила 18 октября 2016 г.**С доработки — 23 января 2017 г.*

Получена серия комплексов Cu, Ni и Mn на основе азометинов формил-пирона и формил-кумарина с 1,3-диаминопропанолом-2. Анализ структуры рентгеновских K-краев поглощения (XANES и EXAFS) комплексов Cu, Ni и Mn с использованием как Фурье-, так и вейвлет-преобразований позволил установить параметры локального атомного строения и однозначно доказать образование как димерных, так и мономерных структур для этих координационных соединений. Показано, что возможность образования биядерных соединений зависит в основном от природы мостикового лиганда и не зависит от типа полидентатного азометинового лиганда — пирона либо кумарина. Полученные структурные результаты находятся в хорошем согласии с данными магнетохимических исследований комплексов.

DOI: 10.15372/JSC20170622

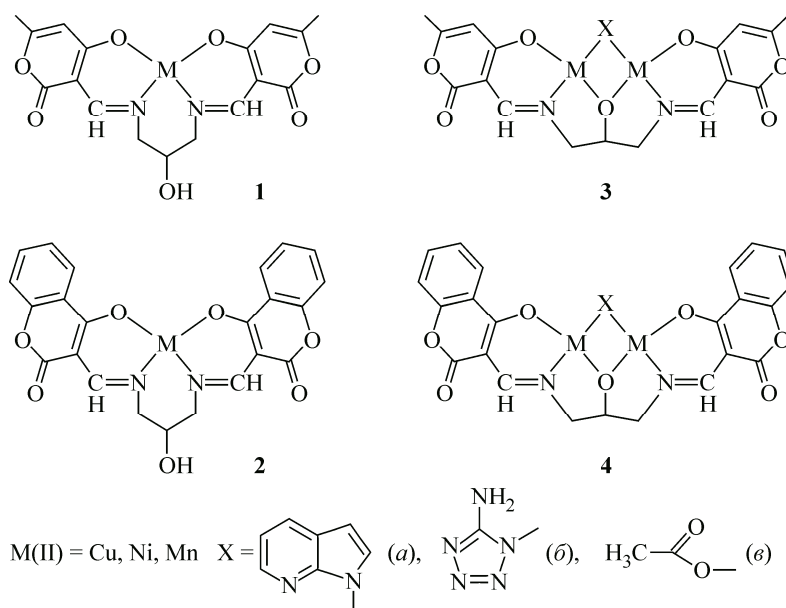
Ключевые слова: азометины, металлокомплексы, рентгеновская спектроскопия поглощения, вейвлет-анализ.

Металлокомплексы с азометинами (основаниями Шиффа) давно привлекают внимание исследователей благодаря использованию их в различных областях науки и техники, что связано с наличием у них практически важных свойств. В литературе имеются многочисленные данные о разнообразной биологической активности таких комплексов [1–5], их фотоактивных [6–8], каталитических [9–11], магнитных [12–19] свойствах и др. [20, 21]. Известно об использовании их в качестве присадок к смазочным маслам [22, 23], компонентов в OLEDs устройствах [24, 25]. Несомненный интерес представляют также комплексы азометинов для современной бионеорганической химии как модели металлоэнзимов [26–30], а также для супрамолекулярной химии [31]. Некоторые комплексы с азометинами проявляют кроссовер-эффект и необычные фотолюминесцентные свойства [32, 33]. Помимо этого для бис-азометинов на основе 1,3-диаминопропанола-2 характерно образование биядерных комплексов, которые являются удобными моделями для изучения обменного взаимодействия между парамагнитными ионами [15].

Ранее нами были синтезированы и всесторонне изучены биядерные металлокомплексы с бис-азометинами 1,3-диаминопропанола-2 на основе ароматических и гетероциклических аль-

дегидов [34—37]. Было показано, что на строение и магнитные свойства комплексов влияет альдегидный фрагмент и природа мостиковых фрагментов, связывающих катионы металлов в биядерных комплексах [15, 16, 35].

В литературе описаны некоторые комплексы с азометинами, содержащими кумариновый и пириновый фрагменты [38], однако комплексы с азометиновыми лигандами на основе 1,3-диаминопропанола-2 и формил-кумарина (пирона) до настоящего времени не описаны. В данной работе представлены результаты исследования новых моно- и биядерных металлокомплексов с бис-азометинами формил-кумарина и формил-пирона **1—4** методами рентгеновской спектроскопии поглощения и низкотемпературной магнетохимии с целью определения локальной атомной структуры в отсутствие прямых рентгеноструктурных данных и выявления особенностей, вносимых пириновым (кумариновым) фрагментом в структуру и свойства комплексов металлов.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. Комплексы **1—4** получены по описанным методикам [35—37]. К кипящему раствору (суспензии) соответствующего бис-азометина H_3L (0,001 моль) в 20 мл метанола добавляли перхлорат металла (0,002 моль) и кипятили до растворения. Затем в полученный раствор добавляли раствор соответствующего мостикового лиганда X (0,001 моль) в метаноле. При синтезе комплексов типа **3** и **4** добавляли также избыток триэтиламина в качестве депротонирующего агента. Смесь кипятили в течение 6 ч. Выпавший осадок отделяли, промывали дважды кипящим метанолом и высушивали в вакууме при 110 °С. Состав комплексов отвечал общей формуле $M(HL)$ (комплексы **1—2**) или M_2L-X (комплексы **3—4**).

Удельную магнитную восприимчивость в твердой фазе определяли относительным методом Фарадея в интервале температур 77,4—300 К, в качестве эталона для калибровки использовали $Hg[Co(CNS)_4]$.

Рентгеновская спектроскопия поглощения. Рентгеновские Cu , Ni и MnK -края поглощения соединений **1—4** регистрировали на станции "Структурное материаловедение" Курчатовского источника синхротронного излучения (Москва) [39]. Рентгеновские спектры поглощения обрабатывали стандартной процедурой выделения фона, нормирования на величину скачка K -края и выделения атомного поглощения μ_0 [40], после чего проводили Фурье-преобразование выделенного EXAFS (χ)-спектра в интервале волновых векторов фотоэлектронов k от 2,5 до 12—13 \AA^{-1} с весовой функцией k^3 . Полученный модуль Фурье-трансформанты (МФТ)

EXAFS с точностью до фазового сдвига соответствовал радиальной функции распределения атомов вокруг поглощающего иона металла. Точные значения параметров ближайшего окружения иона металла в исследованных соединениях определяли путем нелинейной подгонки параметров соответствующих координационных сфер (КС) при сопоставлении рассчитанного EXAFS и выделенного из полного спектра поглощения методом Фурье-фильтрации. Указанную нелинейную подгонку производили с использованием пакета программ IFFEFIT [41]. Необходимые для построения модельного спектра фазы и амплитуды рассеяния фотоэлектронной волны рассчитывали по программе FEFF7 [42] для близких по своему строению модельных комплексов, найденных в Кембриджской базе структурных данных.

Число параметров, варьируемых при многосферной подгонке, во всех случаях не превышало числа независимых параметров N_{ind} , которое можно достоверно определить из данного EXAFS-спектра в заданных интервалах Δk и Δr , которое определяется как [43]:

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

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

В процессе подгонки минимизировали функцию (2):

$$\chi^2 = \frac{N_{\text{ind}}}{N_{\text{pts}} \varepsilon^2} \sum_{i=1}^{N_{\text{pts}}} \{[\text{Re}(\tilde{\chi}_{\text{data}}(R_i) - \tilde{\chi}_{\text{th}}(R_i))]^2 + [\text{Im}(\tilde{\chi}_{\text{data}}(R_i) - \tilde{\chi}_{\text{th}}(R_i))]^2\}, \quad (2)$$

где N_{pts} — количество точек в подгоняемой области. Абсолютное значение среднеквадратичного отклонения между модельным и экспериментальным спектрами определяли по \mathfrak{R} -фактору, который рассчитывался [44]:

$$\mathfrak{R} = \sum_{i=1}^{N_{\text{pts}}} \frac{[\text{Re}(\chi_{\text{data}}(R_i) - \chi_{\text{th}}(R_i))]^2 + [\text{Im}(\chi_{\text{data}}(R_i) - \chi_{\text{th}}(R_i))]^2}{[\text{Re}(\chi_{\text{data}}(R_i))]^2 + [\text{Im}(\chi_{\text{data}}(R_i))]^2}. \quad (3)$$

Кроме традиционного подхода анализа спектров с использованием Фурье-преобразования использовали также метод вейвлет-преобразования (WT) для анализа функции EXAFS $\chi(k)$ [45—47]. Метод WT позволяет разделить рассеяние от атомов различного вида, находящихся в одной КС. WT для анализа функции $\chi(k)$ имеет вид:

$$W^\psi \chi(u, s) = \frac{1}{\sqrt{s}} \int_{-\infty}^{+\infty} dk \chi(k) \psi\left(\frac{k-u}{s}\right), \quad (4)$$

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

$$\psi_{\sigma\eta}(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} (e^{i\eta t} - e^{(\eta^2\sigma^2)/2}) e^{-(t^2/2\sigma^2)}, \quad (5)$$

где η — число осцилляций в вейвлет-функции или частота; σ — полуширина гауссового окна.

Таким образом, вейвлет-преобразование EXAFS аналогично Фурье-преобразованию, но проводится одновременно как в r -пространстве, так и в k -пространстве волновых векторов фотоэлектронных волн. Графическое представление вейвлет-преобразования имеет вид трехмерного графика $|W^\psi \chi(k, r)|^2$ (при фиксированных η и σ , (4)), где локальные максимумы соответствуют рассеянию на атомах, для которых $F_i(k)$ амплитуда обратного рассеяния существенно различна. Известно, что легкие атомы С, О, N наиболее эффективно рассеивают низкоэнергетические фотоэлектроны с малыми волновыми векторами k (максимум рассеяния при $k = 4—6 \text{ \AA}^{-1}$), тогда как для более тяжелых атомов максимум рассеяния сдвигается в сторону больших k . Таким образом, применение WT для EXAFS позволяет разделить вклады в суммарное рассеяние фотоэлектронной волны от атомов различного вида, находящихся на одинаковом расстоянии от поглощающего центра. В качестве недавних примеров можно привести успешное при-

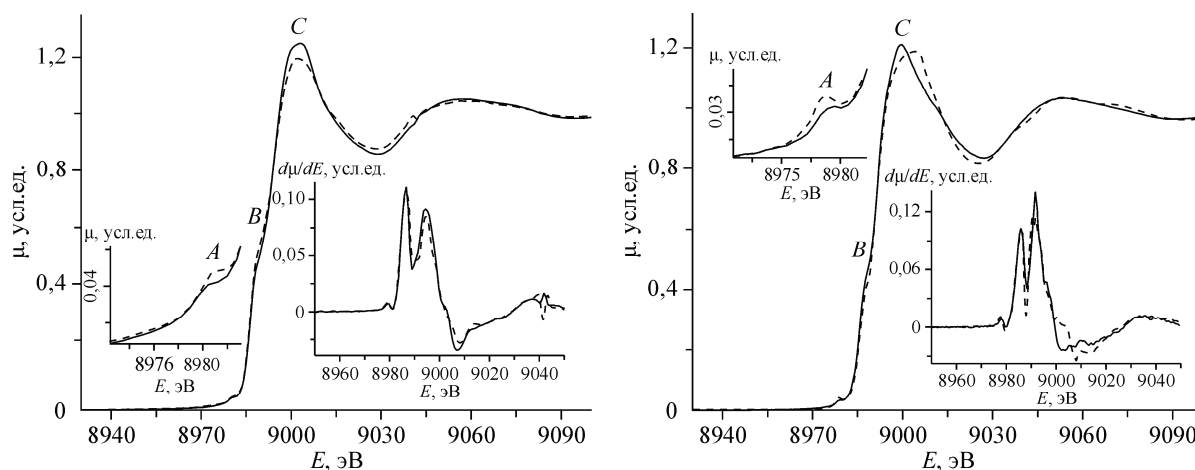


Рис. 1. Нормированные CuK -края поглощения для комплексов меди: левая панель — **36Cu** (штрихи), **46Cu** (сплошная линия), правая панель — **2aCu** (штрихи), **1aCu** (сплошная линия).

На вставках показаны соответствующие первые производные и предкраевая область K -краев поглощения

менение этого метода для анализа локальной атомной структуры димерных комплексов металлов [47—49].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Локальное атомное строение комплексов **1—4** установлено из анализа XANES и EXAFS соответствующих K -краев поглощения металлов. На рис. 1 приведены нормированные XANES на CuK -краях поглощения, их первые производные $d\mu/dE$ и предкраевая область для комплексов меди **1aCu**, **2aCu** и **36Cu**, **46Cu**. Все XANES имеют близкую структуру, состоящую из основного пика поглощения *C*, обусловленного электронными переходами $1s \rightarrow 4p^*$, плеча *B* и предкраевых пиков *A*. Проявление предкраевых пиков *A* в спектрах обусловлено в основном $p-d$ -смешиванием АО меди в случае низкосимметричного окружения, когда снимается вырождение вакантных p -орбиталей иона металла. Как видно из рис. 1, в XANES комплексов меди **1aCu**, **2aCu** и **36Cu**, **46Cu** предкраевые пики *A* имеют заметные величины, указывая на отсутствие симметричного окружения меди. На низкую симметрию окружения указывает и вид первых производных краев, имеющих несколько максимумов из-за расщепления вакантных p -уровней ионов металла в кристаллическом поле окружения. Проявление плеча *B* на CuK -краях поглощения характерно обычно для плоскоквадратных комплексов, когда происходят переходы на изолированные вакантные p_z^* -орбитали металла ($z \perp$ плоскости).

Количественные характеристики локального атомного окружения в комплексах меди **1aCu**, **2aCu** и **36Cu**, **46Cu** найдены из анализа EXAFS CuK -краев этих соединений. На рис. 2 и 3 показаны МФТ EXAFS комплексов меди **1aCu**, **2aCu** и **36Cu**, **46Cu** и соответствующие WT-карты.

МФТ всех комплексов меди содержит основной пик около $r = 1,5 \text{ \AA}$, однозначно отвечающий проявлению первой КС из атомов азота и кислорода лигандов (L и X) и пиков на больших расстояниях, отвечающих последующим КС большего радиуса. Основным отличием МФТ **36Cu**, **46Cu** от МФТ **1aCu**, **2aCu** является проявление пиков при $r = 3,3 \text{ \AA}$, которые отсутствуют у последних. Состав КС, отвечающих этим пикам, можно определить из вида соответствующих WT-карт, показывающих рассеяние фотоэлектронов в r, k -координатах. Из рис. 2 видно, что пикам МФТ **36Cu**, **46Cu** при $r = 3,3 \text{ \AA}$ отвечают две области рассеяния с максимумами при разных значениях волновых векторов около 7 и 11 \AA^{-1} . Из этого можно сделать вывод, что этот пик соответствует КС смешанного состава, содержащей как легкие атомы лигандов (L и X), так и атомы меди. WT-преобразование EXAFS комплексов **1aCu**, **2aCu** дает иную картину, где отсутствуют области рассеяния с максимумами при больших значениях волновых векторов, указывая, что все КС состоят из легких атомов лигандов L. Таким образом, можно утверждать, что ком-

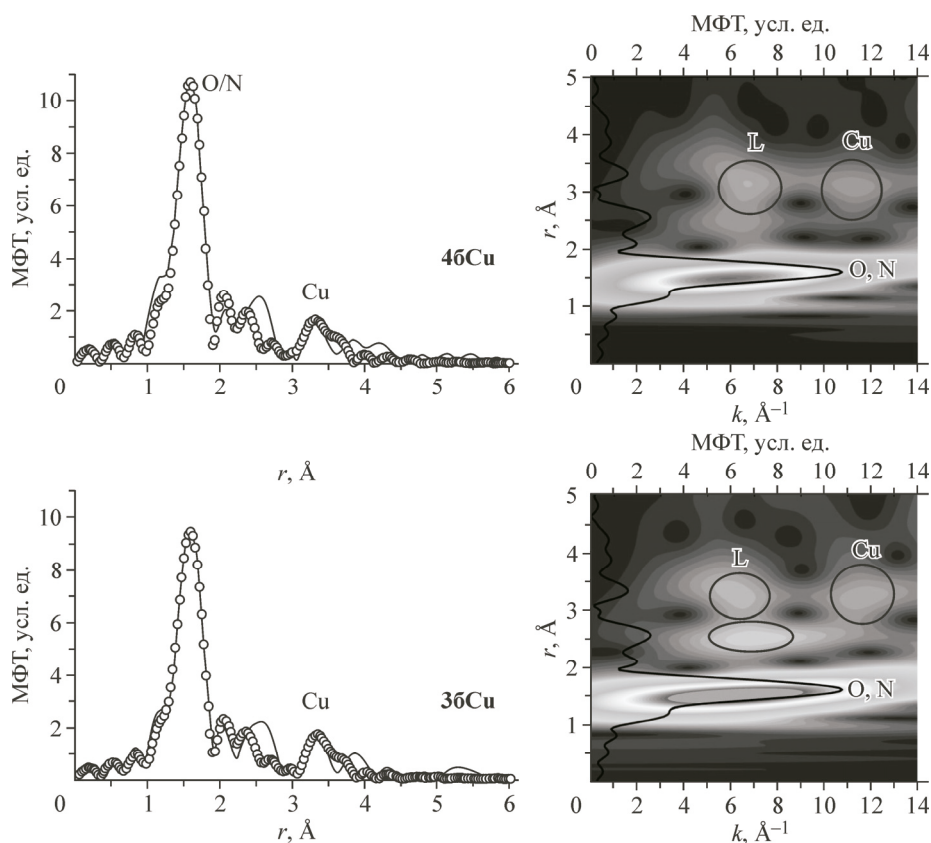


Рис. 2. МФТ EXAFS CuK-края для комплексов меди **36Cu**, **46Cu** (сплошная линия — эксперимент, пустые кружки — теория) и соответствующие WT-карты

плексы **36Cu** и **46Cu** имеют димерное строение с мостиком X, тогда как комплексы **1aCu** и **2aCu** относятся к мономерам.

Количественные характеристики КС для наилучших моделей локального атомного строения в комплексах меди **1aCu**, **2aCu** и **36Cu**, **46Cu**, полученные в результате аппроксимации рассчитанных EXAFS к эксперименту, приведены в табл. 1. Анализ данных показывает, что первая КС во всех комплексах имеет близкий средний радиус около 1,92—1,96 Å и одинаковое координационное число (КЧ), равное 4, что хорошо согласуется с данными, полученными из рассмотрения XANES этих соединений. В димерных комплексах **36Cu**, **46Cu** расстояние Cu...Cu составило 3,63—3,65 Å.

На рис. 4 приведены XANES Ni и MnK-краев для комплексов **2vNi**, **3vNi**, **2vMn** и **3vMn**. Предкраевая область всех краев характеризуется наличием пиков, обусловленных, как уже было сказано, электронными переходами $1s \rightarrow 3d$ в силу $3d-4p$ -смешивания АО металла, когда симметрия окружения поглощающего атома не имеет центра инверсии. Как видно из рис. 4, структура XANES комплексов никеля и марганца существенно отличны, что указывает на различную геометрию координационных полиэдров в этих соединениях. Для комплекса **3vNi** характерна узкая одиночная интенсивная "белая линия" C и незначительная по амплитуде предкраевая структура A, тогда как для XANES **2vNi** характерно появление более интенсивной предкраевой структуры A и наличие интенсивного плеча B, а "белая линия" расщеплена и уменьшается по интенсивности. Первые производные краев соответственно также сильно различны: для **3vNi** производная представляет собой узкий интенсивный максимум, первая производная для края поглощения **2vNi** расщеплена на несколько максимумов малой амплитуды. Такой вид XANES комплекса **2vNi** характерен для искаженного плоскочетырёхугольного окружения иона металла. Пик B края поглощения для **2vNi** при этом обусловлен электронным переходом $1s \rightarrow 4p_z$

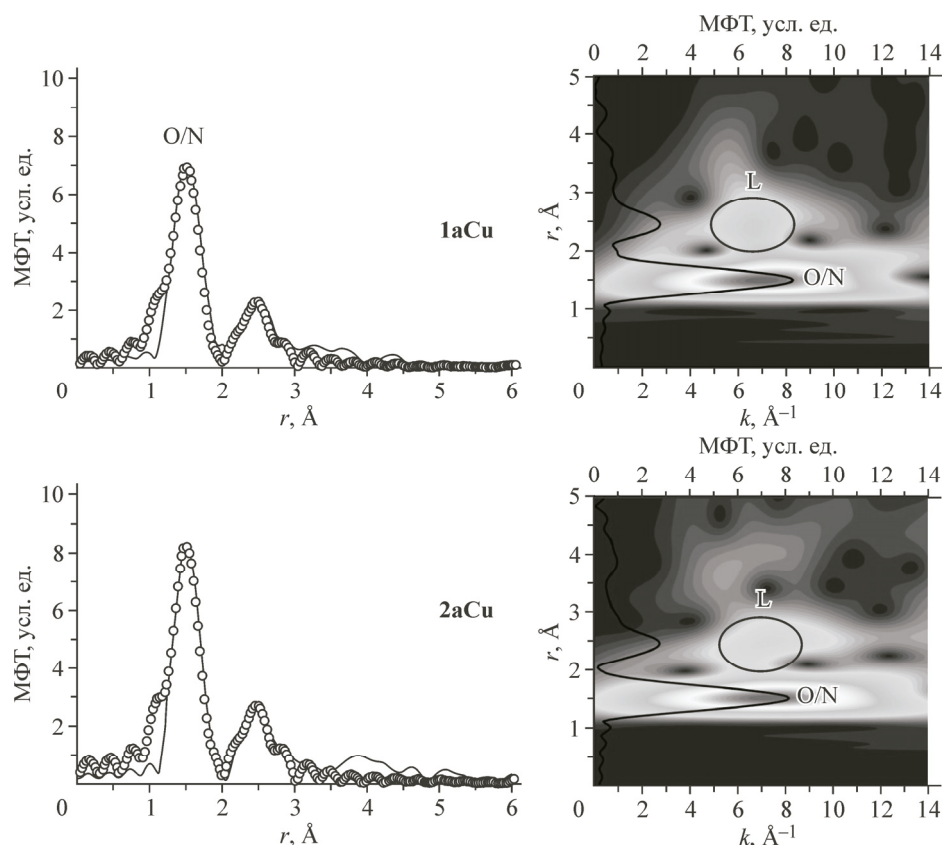


Рис. 3. МФТ EXAFS CuK-края для комплексов меди **1aCu**, **2aCu** (сплошная линия — эксперимент, пустые кружки — теория) и соответствующие WT-карты

Т а б л и ц а 1

Структурные данные для комплексов меди **1aCu**, **2aCu**, **3bCu**, **4bCu**, комплексов никеля и марганца **2вNi**, **3вNi**, **2вMn** и **3вMn**, полученные из многосферной подгонки EXAFS

Соединение	<i>N</i>	<i>R</i> , Å	σ^2 , Å ²	Атом	\mathcal{R} , %	Соединение	<i>N</i>	<i>R</i> , Å	σ^2 , Å ²	Атом	\mathcal{R} , %
1aCu	4	1,93	0,0042	O/N	1,9*	2вNi	4	1,86	0,0050	O/N	3,1***
	5,2	2,90	0,0042	C			3вNi	3	2,04	0,0033	O/N
2aCu	4	1,96	0,0035	O/N			2	2,11	0,0033	O/N	
	5,5	2,91	0,0035	C	3,0*		1	3,36	0,0055	Ni	
3bCu	4	1,92	0,0043	N/O	0,9**	2вMn	2	2,04	0,0030	O/N	4,0***
	1	3,65	0,0050	Cu				2	2,10	0,0030	O/N
4bCu	4	1,93	0,0032	N/O	1,1**	3вMn	3	2,00	0,0030	O/N	3,4***
	1	3,63	0,0050	Cu				2	2,12	0,0030	O/N
							1	3,37	0,0055	Mn	

* $\Delta r = 1,0\text{—}1,9$ Å.

** $\Delta r = 1,0\text{—}3,5$ Å.

*** $\Delta r = 1,0\text{—}3,0$ Å, окно Hanning.

Примечания. *R* — межатомные расстояния; *N* — координационное число; σ^2 — фактор Дебая—Валлера; \mathcal{R} — функция качества подгонки.

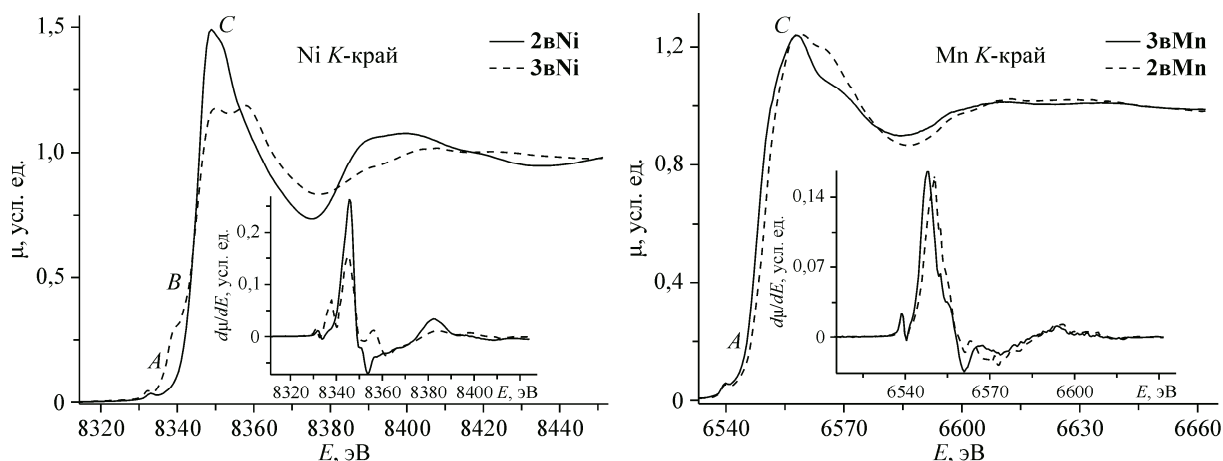


Рис. 4. Нормированные NiK-края для комплексов никеля: левая панель — **2vNi** (штрихи), **3vNi** (сплошная линия) и MnK-края для комплексов марганца: правая панель — **2vMn** (штрихи) и **3vMn** (сплошная линия); на вставках показаны первые производные K-краев поглощения

(ось z перпендикулярна плоскости квадрата). Максимум поглощения C формируется преимущественно за счет электронных переходов $1s \rightarrow 4p_{xy}$. Параметры XANES комплекса **3vNi** отвечают более симметричному окружению, например, искаженному октаэдрическому. XANES MnK-краев комплексов **2vMn** и **3vMn** имеют основные различия в области "белой линии", тогда как предкраевая область A имеет практически одинаковые амплитуды пиков. Первая производная края **3vMn** менее расщеплена по сравнению с производной **2vMn**. В отличие от XANES комплексов **2vNi**, **3vNi** даже качественный анализ для предсказания геометрии координационного узла в этих соединениях затруднен.

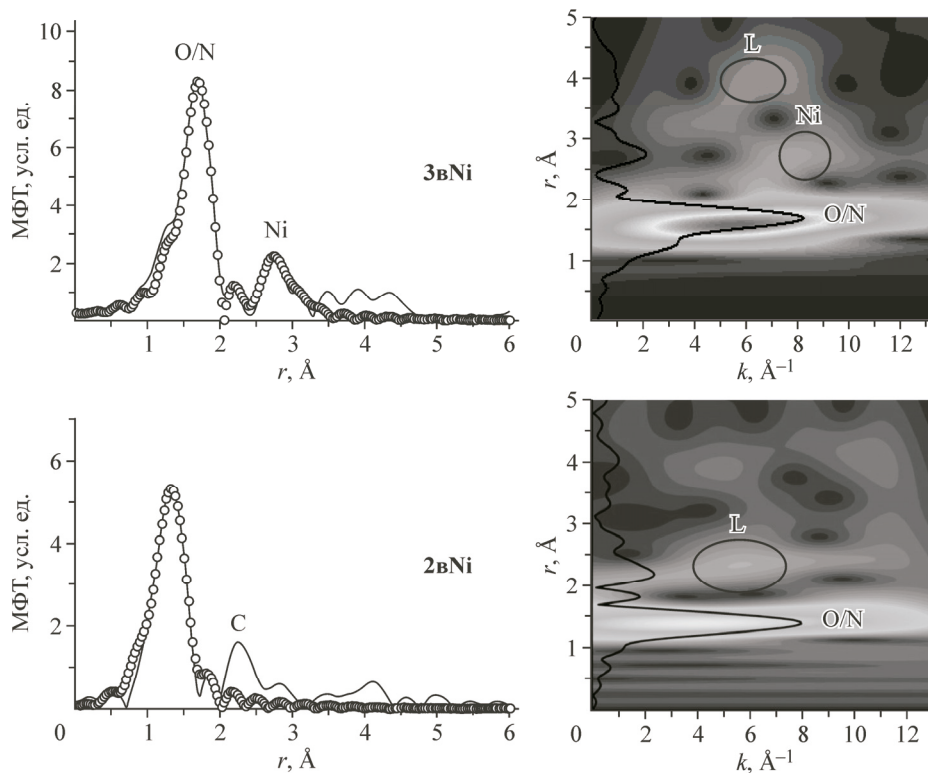


Рис. 5. МФТ NiK-края для комплексов **2vNi**, **3vNi** (левая панель) и WT-карты для этих соединений (правая панель), сплошная линия — эксперимент, пустые кружки — теория

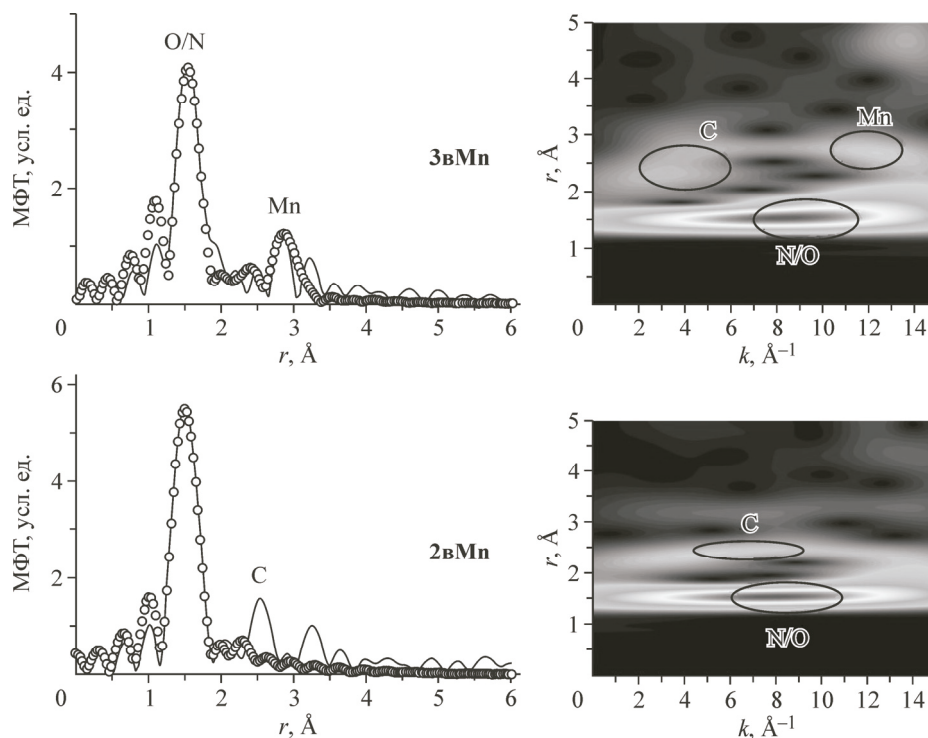


Рис. 6. МФТ EXAFS MnK-края для комплексов **2vMn**, **3vMn** (левая панель) и WT-карты для этих соединений (правая панель), сплошная линия — эксперимент, пустые кружки — теория

МФТ EXAFS Ni и MnK-краев для комплексов никеля и марганца показаны на рис. 5 и 6. Оба МФТ комплексов никеля состоят из основного пика при разных значениях $r = 1,32 \text{ \AA}$ (**2vNi**) и $r = 1,68 \text{ \AA}$ (**3vNi**), соответствующего проявлению ближайшей КС. Амплитуда основного пика МФТ **2vNi** существенно ниже по сравнению с амплитудой основного пика МФТ **3vNi**, что может указывать на меньшее значение координационного числа в первом соединении. Пики с малой амплитудой при больших r ($r = 2,25 \text{ \AA}$ для **2vNi**) и $r = 2,71 \text{ \AA}$ для **3vNi**) отражают проявление дальних КС. Из рис. 5 видно, что WT-карта **3vNi** помимо области, соответствующей рассеянию на первой КС, явно содержит область, для которой максимум рассеяния смещен в сторону больших значений волновых векторов. Вейвлет-карта **2vNi** имеет только область рассеяния при малых k . Можно сделать вывод, что пик МФТ при $r = 2,71 \text{ \AA}$ для **3vNi** соответствует рассеянию на атоме никеля, тогда как пик МФТ при $r = 2,25 \text{ \AA}$ для **2vNi** отвечает рассеянию на легких атомах окружения лигандов L (например, углерода). МФТ EXAFS MnK-краев комплексов **2vMn**, **3vMn** (см. рис. 6) из основного пика при $r = 1,51 \text{ \AA}$ и последующих пиков при больших r ($r = 2,54 \text{ \AA}$ для **2vMn** и $r = 2,87 \text{ \AA}$ для **3vMn**). Анализ WT-карт указывает, что для данных пиков области рассеяния фотоэлектронов имеются различные координаты по значению k . Для комплекса **3vMn** область рассеяния сдвинута в большую сторону по сравнению с положением этой области в комплексе **2vMn** и соответствует расстоянию Mn...Mn. Таким образом, можно утверждать, что в комплексе **3vMn** реализуется димерная структура, тогда как комплекс **2vMn** является мономером.

Полученные из теоретического анализа EXAFS структурные параметры КС в исследованных комплексах **2vNi**, **3vNi**, **2vMn** и **3vMn** приведены в табл. 1. Димерные молекулы **3vNi** и **3vMn** имеют близкие значения расстояний Ni...Ni и Mn...Mn около $3,36$ и $3,37 \text{ \AA}$ соответственно. Из табл. 1 видно, что КЧ комплексообразователя в мономерах **2vNi** и **2vMn** равно 4, тогда как в димерах **3vNi** и **3vMn** КЧ увеличивается до 5, указывая на дополнительную координацию к ионам металла, возможно, молекул растворителя.

Данные, полученные из анализа EXAFS, находятся в хорошем соответствии с магнетохимическими измерениями для комплексов **1—4**. Величины магнитных моментов комплексов (в рас-

Величины магнитных моментов комплексов 1—3 в расчете на один ион металла

Соединение	$\mu_{\text{эфф}}$, М.Б. (298 К)	$\mu_{\text{эфф}}$, М.Б. (77,4 К)	Соединение	$\mu_{\text{эфф}}$, М.Б. (298 К)	$\mu_{\text{эфф}}$, М.Б. (77,4 К)
1aCu	1,93	1,78	3вNi	2,95	2,54
2aCu	1,87	1,75	2вMn	5,90	5,88
3бCu	1,00	0,14	3вMn	5,20	3,98
4бCu	1,10	0,15			

чете на один ион металла) при комнатной и температуре кипения жидкого азота приведены в табл. 2. Комплекс никеля **2вNi** диамагнитен, что свидетельствует о плоскоквадратной координации центрального иона.

Для соединений **1aCu**, **2aCu** и **2вMn** величина $\mu_{\text{эфф}}$ при понижении температуры до 77,4 К практически не изменяется, что указывает на отсутствие магнитного обменного взаимодействия между ионами металла и, следовательно, моноядерное строение комплексов.

Для комплексов типа **3бCu**, **4бCu**, **3вNi** и **3вMn** при охлаждении до 77,4 К наблюдается понижение величины $\mu_{\text{эфф}}$, что указывает на реализацию обменного взаимодействия антиферромагнитного типа между ионами металлов в биядерной молекуле. Для соединений **3бCu** и **4бCu** величины параметров обмена $2J$, рассчитанные в рамках изотропной модели Гейзенберга, Дирака, Ван—Флека (ГДВФ) [50] по уравнению Блини—Бауэрса [51], составляют -508 и -460 см^{-1} соответственно. Столь большие значения обменных параметров характерны для биядерных комплексов меди(II) с бис-азометинами на основе 1,3-диаминопропанола-2, структура которых включает так называемые "компаратментальные" экзогенные 1,2-N,N'-мостики [15, 52]. Такие комплексы имеют практически плоское строение, что способствует эффективному перекрыванию "магнитных" $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей ионов меди(II) и, как следствие, очень сильному антиферромагнитному обмену. Расстояние Cu...Cu в подобных комплексах, для которых имеются рентгеноструктурные данные, составляет порядка 3,4—3,6 Å [52]. Результаты EXAFS комплексов **3бCu** и **4бCu** (см. табл. 1) хорошо согласуются с этими данными.

В комплексах **3вNi** и **3вMn** также имеет место антиферромагнитное обменное взаимодействие между парамагнитными центрами, однако температурную зависимость магнитной восприимчивости не удалось удовлетворительно описать в рамках модели ГДВФ, что является достаточно обычным для подобных систем [50]. Значительно более слабый, нежели в медных комплексах **3бCu** и **4бCu**, антиферромагнитный обмен в комплексах **3вNi** и **3вMn** обусловлен иной природой экзогенного мостика; ацетатный 1,3-O,O'-мостик является "антикомпаратментальным", и в ацетатно-мостиковых комплексах имеет место сравнительно слабое антиферромагнитное обменное взаимодействие [15, 52]. Помимо этого в биядерных комплексах металлов, ионы которых содержат два или более неспаренных электрона, имеются перекрестные каналы обмена, вносящие ферромагнитный вклад в результирующее обменное взаимодействие [53].

Исходя из результатов исследования комплексов Cu, Ni и Mn с формил-кумарин и формил-пионовыми лигандами двумя взаимно дополняющими методами исследования — рентгеновской спектроскопии и магнетохимии — установлено образование двух типов структур: димерные и мономерные. Возможность образования димерных молекул зависит в основном от наличия депротонирующего агента и дополнительного лиганда, способного образовывать экзогенные мостики, и не зависит от природы альдегидного фрагмента бис-азометина-пирона либо кумарина и металла-комплексобразователя.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 14-03-00788.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mishra A.P., Mishra R.K., Pandey M.D. // Координац. химия. – 2011. – **56**. – С. 1840.
2. Sarkar S., Dey K. // Spectrochim. Acta PA. – 2010. – **77**. – Р. 740.
3. Kui Cheng, Qing-Zhong Zheng, Hai-Liang Zhu // Inorg. Chem. Commun. – 2009. – **12**. – Р. 1116.
4. Absule S., Barve D., Chen D. et al. // J. Med. Chem. – 2006. – **49**. – Р. 7242.
5. Barve D., Ahmed F., Absule S. et al. // J. Med. Chem. – 2006. – **49**. – Р. 3800.
6. Метелица А.В., Бурлов А.С., Безуглый С.О. и др. // Координац. химия. – 2006. – **32**. – С. 894. [Metelitsa A.V., Burlov A.S., Bezuglyi S.O. et al. // Russ. J. Coord. Chem. – 2006. – **32**. – Р. 858.]
7. Chattopadhyay T., Mukherjee M., Banu K.S. // J. Coord. Chem. – 2009. – **62**. – Р. 967.
8. Chang K.H., Huang C.C., Lui Y.H. et al. // Dalton Trans. – 2004. – Р. 1731.
9. Comprehensive Coordination Chemistry II. – V.9 / Ed. M.D. Ward – Amsterdam: Elsevier, 2004.
10. Dunach E., Esteves A.P., Medeiros M.J. et al. // J. Electroanal. Chem. – 2004. – **566**. – Р. 39.
11. Mirkhani V., Tangestaninejad S., Mognadam M. et al. // Bioorg. Med. Chem. – 2004. – **12**. – Р. 903.
12. Бурлов А.С., Николаевский С.А., Богомяков А.С. и др. // Координац. химия. – 2009. – **35**. – С. 495. [Burlov A.S., Nikolaevskii S.A., Bogomyakov A.S. et al. // Russ. J. Coord. Chem. – 2009. – **35**, N 7. – Р. 486.]
13. Бурлов А.С., Икорский В.Н., Николаевский С.А. и др. // Журн. неорганической химии. – 2008. – **53**, № 10. – С. 1677. [Burlov A.S., Ikorskii V.N., Nikolaevskii S.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. – 2008. – **53**, N 10. – Р. 1566.]
14. Бурлов А.С., Ураев А.И., Икорский В.Н. и др. // Журн. общ. химии. – 2008. – **78**, № 6. – С. 1002. [Burlov A.S., Uraev A.I., Ikorskii V.N. et al. // Russ. J. Gen. Chem. – 2008. – **78**, N 6. – Р. 1230.]
15. Коган В.А., Луков В.В., Щербakov И.Н. // Координац. химия. – 2010. – **36**. – С. 403. [Kogan V.A., Lukov V.V., Shcherbakov I.N. // Russ. J. Coord. Chem. – 2010. – **36**. – Р. 401.]
16. Луков В.В., Коган В.А., Левченко С.И. и др. // Координац. химия. – 2015. – **41**. – С. 3. [Lukov V.V., Kogan V.A., Levchenkov S.I. et al. // Russ. J. Coord. Chem. – 2015. – **41**. – Р. 1.]
17. Chaundhuri P. // Coord. Chem. Rev. – 2003. – **243**. – Р. 143.
18. Левченко С.И., Щербakov И.Н., Попов Л.Д. и др. // Журн. структур. химии. – 2015. – **56**. – С. 120. [Levchenkov S.I., Shcherbakov I.N., Popov L.D. et al. // J. Struct. Chem. – 2015. – **56**. – Р. 113.]
19. Гарновский А.Д., Васильченко В.Г., Гарновский Д.А. // Росс. хим. журн. – 2009. – **53**. – С. 100.
20. Shimazaki Y., Yajima T., Tani F. et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – **129**. – Р. 2559.
21. Shimazaki Y., Arai N., Dunn T. et al. // Dalton Trans. – 2011. – **40**. – Р. 2469.
22. Чигаренко Г.Г., Пономаренко А.Г., Бурлов А.С. и др. Патент РФ, № 2119533 // Бюлл. изобр. – 1998. – № 27.
23. Пономаренко А.Г., Чигаренко Г.Г., Бурлов А.С. и др. Патент РФ, № 2339683 // Бюлл. изобр. – 2008. – № 33.
24. Котова О.В., Елисеева С.В., Аверюшкин А.С. // Изв. РАН. Сер. химии. – 2008. – **57**. – С. 1846. [Kotova O.V., Eliseeva S.V., Averjushkin A.S. et al. // Russ. Chem. Bull. – 2008. – **57**. – Р. 1880.]
25. Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Стариков Д.А. и др. // Вестник ЮНЦ РАН. – 2010. – **6**. – С. 32.
26. Sorrell T.N. // Tetrahedron. – 1989. – **45**. – Р. 3.
27. Власенко В.Г., Ураев А.И., Гарновский А.Д. и др. // Изв. РАН Сер. физ. – 2008. – **72**. – С. 500. [Vlasenko V.G., Uraev A.I., Garnovskii A.D. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys. – 2008. – **72**. – Р. 468.]
28. Nivorozhkin A.L., Uraev A.I., Bondarenko G.I. et al. // Chem. Commun. – 1997. – Р. 1711.
29. Solomon E.I., Baldwin M.J., Lavery M.D. // Chem. Rev. – 1992. – **92**. – Р. 521.
30. Biomimetic Inorganic Chemistry / Eds. R.H. Holm, E.I. Solomon // Chem. Rev. – 2004. – **104**. – Р. 347.
31. Lewinski J., Zachara J., Justyniak I., Dranka M. // Coord. Chem. Rev. – 2006. – **249**. – Р. 1185.
32. Nabei A., Kuroda-Sowa T., Okubo T. et al. // Inorg. Chem. Acta. – 2008. – **361**. – Р. 3489.
33. Ross T.M., Neville M., Innes D.S. et al. // Dalton Trans. – 2010. – **39**. – Р. 149.
34. Popov L.D., Tupolova Y.P., Lukov V.V. et al. // Inorg. Chem. Acta. – 2009. – **362**. – Р. 1673.
35. Tupolova Y.P., Kogan V.A., Lukov V.V. et al. // Transit. Met. Chem. – 2007. – **32**. – Р. 656.
36. Popov L.D., Levchenkov S.I., Shcherbakov I.N. et al. // Inorg. Chem. Comm. – 2012. – **17**. – Р. 1.
37. Shcherbakov I.N., Levchenkov S.I., Tupolova Y.P. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2013. – **28**. – Р. 5033.
38. Grazul M., Budzisz E. // Coord. Chem. Rev. – 2009. – **253**. – Р. 2588.
39. Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. – 2009. – **603**. – Р. 95.
40. Кочубей Д.И., Бабанов Ю.А., Замараев К.И., Ведринский Р.В., Крайзман В.Л., Кулипанов Г.Н., Мазалов Л.Н., Скринский А.Н., Федоров В.И., Хельмер Б.Ю., Шуваев А.Т. Рентгеноспектральный метод изучения структуры аморфных тел: EXAFS-спектроскопия. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1988.
41. Newville M. // J. Synchrotron Rad. – 2001. – N 8. – Р. 96.

42. *Zabinsky S.I., Rehr J.J., Ankudinov A., Albers R.C., Eller M.J.* // *Phys. Rev.* – 1995. – **B52**. – P. 2995.
43. *Stern E.A.* // *Phys. Rev. B.* – 1993. – **48**. – P. 489825 – 489827.
44. *Bunker G.* *Introduction to XAFS: A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy.* – Cambridge University Press, 2010.
45. *Funke H., Scheinost A.C., Chukalina M.* // *Phys. Rev. B.* – 2005. – **71**. – P. 094110.
46. *Funke H., Chukalina M., Scheinost A.C.* // *J. Synchrotron Rad.* – 2007. – **14**. – P. 426.
47. *Бурлов А.С., Власенко В.Г., Кощиченко Ю.В. и др.* // *Координац. химия.* – 2016. – **42**, № 4. – С. 237. [*Burlov A.S., Vlasenko V.G., Koshchienko Y.V. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2016. – **42**. – P. 267.]
48. *Бурлов А.С., Власенко В.Г., Гарновский Д.А. и др.* // *Журн. структур. химии.* – 2015. – **56**, № 3. – С. 564. [*Burlov A.S., Vlasenko V.G., Garnovskii A.D. et al.* // *J. Struct. Chem.* – 2015. – **56**. – С. 504.]
49. *Shcherbakov I.N., Levchenkov S.I., Tupolova Yu.P. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2013. – **13**. – P. 5033.
50. *Kahn O.* *Molecular magnetism.* – New York: VCH Publishers, 1993.
51. *Vleaney B., Bowers K.D.* // *Proc. R. Soc. London. A.* – 1952. – **214**, N 1119. – P. 451.
52. *Луков В.В., Щербаков И.Н., Левченков С.И. и др.* // *Координац. химия.* – 2017. – **43**, № 1. – С. 3. [*Lu- kov V.V., Shcherbakov I.N., Levchenkov S.I. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2017. – **43**, N 1. – P. 1.]
53. *Ракитин Ю.В., Калинин В.Т.* *Современная магнетохимия.* – СПб.: Наука, 1994.