

УДК 54.057:544.17:544.015.4:544.16

**СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ
АЗОМЕТИНОВЫХ БИЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(III) НА ОСНОВЕ
3,4,5-ТРИ(ТЕТРАДЕЦИЛОКСИ)БЕНЗОИЛОКСИ-4-САЛИЦИЛИДЕН-N'-ЭТИЛ-
N-ЭТИЛЕНДИАМИНА**

У.В. Червонова¹, М.С. Груздев¹, А.М. Колкер¹, О.Б. Аكوпова²

¹*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*

E-mail: uch@isc-ras.ru

²*Ивановский государственный университет, Россия*

Статья поступила 12 февраля 2015 г.

Синтезированы новые билигандные комплексы железа(III) на основе азометина 3,4,5-три(тетрадецилокси)бензоилокси-4-салицилиден-N'-этил-N-этилендиамина с внешнесферными анионами NO_3^- , PF_6^- , Cl^- , BF_4^- , ClO_4^- , CNS^- . Все целевые соединения были охарактеризованы гель-вытеснительной хроматографией, элементным анализом, электронной, ИК, ЯМР спектроскопией. Наличие иона-комплексообразователя подтверждено Фурье-ИК спектрами в дальней области. Найдено, что образуются билигандные полихелатные комплексы с октаэдрической упаковкой иона железа. Фазовые превращения в полученных координационных соединениях изучены методами дифференциальной сканирующей калориметрии и оптической поляризационной термомикроскопии. Установлено наличие нескольких полиморфных кристаллических модификаций, а также мезофаз. Мезоморфные свойства обнаружены для комплексов с хлорид- и тетрафторборат-анионами.

DOI: 10.15372/JSC20160309

Ключевые слова: комплексы железа(III), основание Шиффа, строение, масс-спектрометрия, мезоморфизм.

ВВЕДЕНИЕ

Создание новых типов лигандных систем стало важным шагом в химии металлокомплексов с такими физико-химическими свойствами, которые востребованы для научных исследований и практических применений. Особое значение как лиганды имеют основания Шиффа (азометины, имины) и их структурные аналоги — соединения, содержащие —N=CH-связи (имино-группа) [1], благодаря возможности широкой вариации получаемых лигандных структур (в зависимости от используемого альдегида и амина), их способности легко образовывать связь с металлами, а также разнообразному применению [2, 3]. Несомненный интерес представляет изучение новых мезогенных структур — дендримеров, обладающих большим внутренним свободным объемом, что позволяет расширить области применения жидкокристаллических материалов [4]. Перспективным с точки зрения возможных применений является сочетание свойств дендримера со специфическими свойствами ионов переходных металлов. Ион металла в металлодендримерах выступает в качестве структурной единицы и может "встраиваться" различным образом: либо в ядро дендримера [5], либо в виде комплексов металлов, координационно связанных с периферией дендримера [6], либо служить в качестве периферийных единиц

в точках ветвления дендримерных ветвей [7]. Основные направления исследований физических свойств металлодендримеров посвящены катализу [8], светопоглощающим и люминесцентным свойствам [9], электрохимическому поведению, сенсорным, магнитным и спин-переменным свойствам [10, 11], а также нанообъектам в медицине [12]. Стоит отметить работы по координации двухвалентного железа с азотсодержащим лигандом [13, 14] с получением жидкокристаллических комплексов Fe(II), проявляющих спин-переменные свойства, как яркий пример полифункциональных материалов и металлоорганических "сетей".

Наше исследование посвящено направленному синтезу серии металлокомплексов с дендримерной периферией, определению чистоты и структуры с помощью ряда современных физико-химических методов анализа, установлению взаимосвязи структуры с проявляемыми фазовыми переходами и надмолекулярными агрегатами. Ранее для комплекса железо(III) бис[3,4,5-три(тетрадецилокси)бензоилоксибензоил-4-окси-салицилиден-N'-этил-N-этилендиамина]нитрата (**1**) были исследованы магнитные свойства в зависимости от температуры [15]. Было найдено, что ион железа(III) в октаэдрическом координационном узле находится в высокоспиновом состоянии при комнатной температуре. При дальнейшем понижении температуры образец переходит в магнито-упорядоченное состояние. Такая ситуация является типичной для упорядочения антиферромагнитного типа в комплексах с димерной надмолекулярной архитектурой и высокоспиновым состоянием центрального иона [16]. Таким образом, показано решение задачи молекулярного дизайна координационных соединений, у которых жидкокристаллические фазовые переходы существенно изменяют спин-переменное поведение центрального магнитного иона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реактивы и растворители имели квалификацию ХЧ и не подвергались дополнительной очистке. Синтез 3,4,5-три(тетрадецилокси)бензоилокси-2-гидроксibenзальдегида проводили в соответствии со схемой 1, за счет образования сложноэфирной связи с *o*-гидроксисалициловым альдегидом, аналогично работе [17].

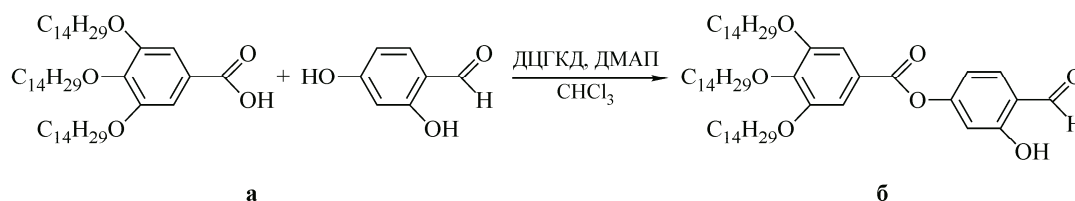
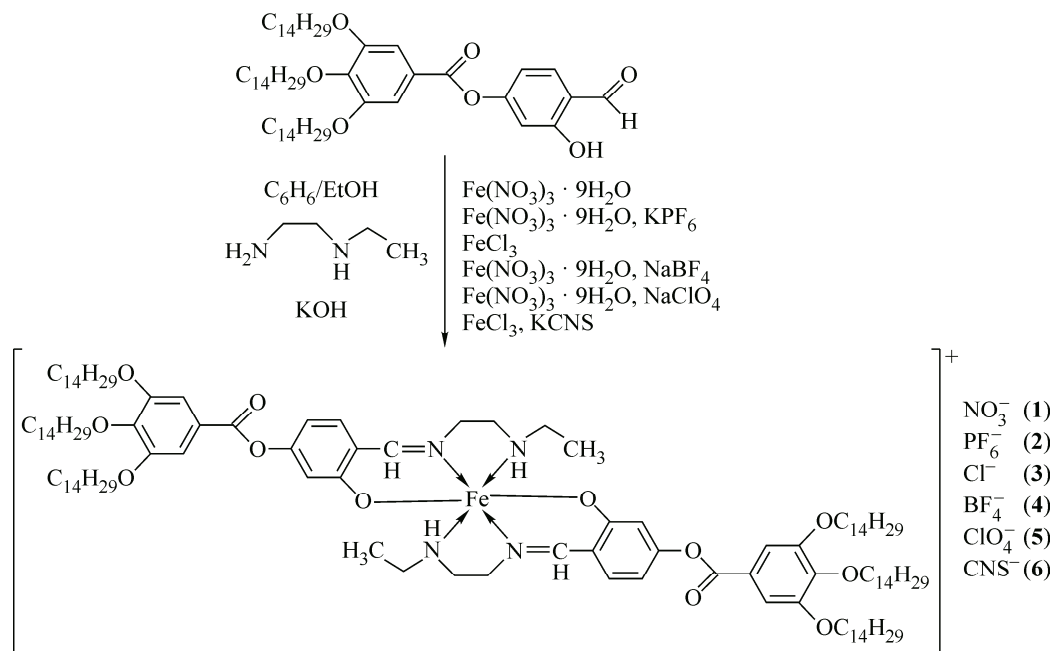


Схема 1. Синтез 3,4,5-три(тетрадецилокси)бензоилокси-2-гидроксibenзальдегида

Синтезы целевых соединений выполняли по схеме 2 в бинарном растворителе бензол/этанол [18, 19], использование которого позволяет добиться лучшего растворения исходных реагентов и ведет к более полному протеканию реакции комплексообразования. Азотетин получался непосредственно в растворе между 3,4,5-три(тетрадецилокси)бензоилокси-2-гидроксibenзальдегидом и N'-этил-N-этилендиамином в присутствии KOH, ускоряющего реакцию. Комплексообразование происходило при добавлении соли железа(III). Замену противоиона осуществляли за счет добавления двойного избытка соответствующих солей калия или натрия.

Синтезированные вещества охарактеризованы по чистоте, индивидуальности и физико-химическим характеристикам ниже приведенными методами исследования.

Инфракрасные (ИК) спектры соединений были записаны на приборе Bruker Vertex 80V в области $7500\text{—}370\text{ см}^{-1}$ и $670\text{—}190\text{ см}^{-1}$ в таблетках KBr и CsBr. Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ^1H (500,17 МГц) и ^{13}C (125,76 МГц) регистрировали на приборе Bruker Avance-500, внутренний стандарт — тетраметилсилан. Элементный анализ твердых соединений выполнен на анализаторе FlashEA 1112 для элементов C, H, N и O. Гель-вытеснительная хроматография выполнена с помощью жидкостного хроматографа Shimadzu 10A с двухканальным



УФ детектором и дифференциальным рефрактометром, элюент — тетрагидрофуран. Электронные спектры поглощения (ЭСП) регистрировали на спектрофотометре Cary-100 Varian в кюветках толщиной 10 мм. Масс-спектры регистрировали на приборе Ultraflex III Bruker с времяпролетным анализатором масс с записью спектров в режиме положительных ионов. Образцы наносили на мишень в матрицах: 2,5-дигидроксibenзойная кислота (ДНВ) и *n*-нитроанилин (PNA). Фазовые переходы в образцах исследовали при помощи поляризационного микроскопа Мин-8, оснащенного нагревательным столиком с микрофотонасадкой. ДСК кривые записаны на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix с μ -сенсором фирмы NETZSCH. Скорость сканирования при нагревании и охлаждении 10 К/мин в атмосфере аргона.

Подробные методики синтеза и спектральные характеристики исходного 3,4,5-три(тетрадецилокси)бензоилокси-2-гидроксibenзальдегида и комплексов приведены в Приложении.

ПРИЛОЖЕНИЕ

3,4,5-Трис(тетрадецилокси)бензойная кислота (а). Навески тетрадецилбромида (20,22 г) и этилового эфира 3,4,5-тригидроксibenзойной кислоты (4,89 г) растворяли в 200 мл ацетона. Затем добавляли 4 % NaOH в C_2H_5OH и кипятили в течение 8 ч. За ходом реакции следили по тонкослойной хроматографии. Затем выливали в 1 М раствор HCl, твердый остаток отфильтровывали, а растворитель упаривали. Хроматографировали на Al_2O_3 , элюент — диэтиловый эфир. Растворитель отгоняли. Выход: 15 г (80 %). Найдено, %: С 76,78, Н 14,52, О 10,63. $C_{49}H_{90}O_5$. Вычислено, %: С 77,52, Н 11,95, О 10,54. MS (MALDI—ToF): m/z : найдено 781,94; вычислено 782,25 [M^+Na]. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 4326, 4250 (ср., межмолекулярная водородная связь), 3418 (сл., OH-колебания), 3081 (сл., ароматические C—H колебания), 2921—2850 (с., —CH₂-колебания), 2637—2530 (ср., —CH₃-колебания), 1688 (с., C=O-колебания), 1130 (с., —C—O—C—), 989—969 (ср., плоские деформационные колебания C—H 1,3,4,5-замещенного ароматического кольца), 936 (сл., OH-колебания), 866 (с., неплоские деформационные колебания C—H 1,3,4,5-замещенного ароматического кольца). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, TMC) δ , м. д.: 0,81 (т, 9H, CH₃—Alk, $J = 7,324$ Гц); 1,19 (м, 54H, —CH₂—Alk, $J = 44,556$ Гц); 1,41 (т, 6H, Alk—CH₂—CH₂—O—, $J = 6,714$ Гц); 1,68 (м, 6H, —CH₂—Alk, $J = 7,324$ Гц); 1,75 (м, 6H, —CH₂—Alk, $J = 7,935$ Гц); 3,95 (м, 6H, Alk—CH₂—O, $J = 6,104$ Гц); 7,19 (с, 2H, Ph—H); 11,98 (с, 1H, COOH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, TMC) δ , м. д.: 14,11 (CH₃—), 22,69 (CH₃—CH₂—), 26,06 (CH₃—CH₂—

CH_2 —), 29,70 (CH_2 —Alk), 31,92 ($\text{O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2$ —), 69,14 (O—CH_2 —Alk), 73,52 ($\text{O—CH}_2\text{—CH}_2$ —), 108,47 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 123,58 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 143,10 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 152,82 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 171,87 (C(O)OH).

3,4,5-Три(тетрадецилокси)бензоилокси-2-гидроксибензальдегид (б). Навеску 3,4,5-трис(тетрадецилокси)бензойной кислоты (6 г; 7,9 ммоль) растворяли в хлороформе. Добавляли 2,4-дигидроксибензальдегид (1,09 г; 7,9 ммоль) и перемешивали до полного растворения. Вносили навеску дициклогексилкарбодиимида (ДЦГКД) (2,25 г; 10,9 ммоль). Перемешивали в течение 30 мин. Затем добавляли каталитическое количество диметиламинопиридина (ДМАП). Перемешивание вели 12 ч. Выпавшую мочевину отфильтровывали на фильтре Шота. Отгоняли часть растворителя и хроматографировали на силикагеле, элюент — хлороформ. Вещество лиофилизировали из бензола. Выход: 5,6 г (80,6 %). Найдено, %: С 75,93, Н 11,17, О 12,70, $\text{C}_{56}\text{H}_{94}\text{O}_7$. Вычислено, %: С 76,49, Н 10,77, О 12,74. MS (MALDI—ToF): m/z : найдено 902,33; вычислено 902,36 [M^+Na]. ИК спектр, ν , см^{-1} : 4329, 4253 (сл., межмолекулярная водородная связь), 3433 (сл., ОН-колебания), 3091 (сл., ароматические СН-колебания), 2919—2848 (с., — CH_2 -колебания), 1727 (с., С=О-колебания), 1617 (с., Ph—ОН салицилового альдегида), 1386—1274 (с., Ph—CHO), 1193 (с., Alk—C—O—C(Ph)), 982 (ср., плоские деформационные колебания С—Н 1,3,4,5-замещенного ароматического кольца), 873 (сл., ОН-колебания). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , TMC) δ , м. д.: 0,81 (т, 9H, CH_3 —, $J = 6,104$ Гц); 1,28—1,19 (м, 54H, — CH_2 —Alk, $J = 49,438$ Гц); 1,41 (т, 6H, Alk— CH_2 — CH_2 —O—, $J = 6,104$ Гц); 1,69 (м, 6H, — CH_2 —Alk, $J = 6,714$ Гц); 1,76 (м, 6H, — CH_2 —Alk, $J = 6,714$ Гц); 3,97 (м, 6H, Alk— CH_2 —O, $J = 6,104$ Гц); 6,83—6,79 (д, 2H, Ph—H, $J = 7,935$ Гц); 7,19 (с, 1H, Ph—H); 7,56—7,54 (д, 2H, Ph—H, $J = 8,545$ Гц); 9,82 (с, 1H, OH—); 11,19 (с, 1H, COH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , TMC) δ , м. д.: 14,15 (CH_3 —), 22,72 (CH_3 — CH_2 —), 26,09 (— CH_2 —), 29,41 (— CH_2 —), 29,72 (— CH_2 —), 29,74 (— CH_2 —), 30,37 (— CH_2 —), 31,96 (CH_3 — CH_2 — CH_2 —), 69,30 (—O— CH_2 —Alk), 73,64 (—O— CH_2 —Alk), 108,64 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 110,98 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 114,18 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 118,69 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 123,06 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 134,97 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 143,39 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 153,04 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 157,82 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 163,21 ($\text{C}_{\text{аром}}$ —OH), 164,06 (C(O)O), 195,52 (CHO).

Бис[3,4,5-три(тетрадецилокси)бензоилоксибензоил-4-окси-салицилиден-N'-этил-N-этилендиамин]нитрат железа(III) (1). Навеску 3,4,5-три(тетрадецилокси)-бензоилокси-2-гидроксибензальдегида (0,9 г) растворили в бензоле (6 мл). Добавили N'-этил-N-этилендиамин (0,09 г), растворенный в этиловом спирте (10 мл), перемешивали в течение 5 мин и вносили спиртовой раствор KOH (0,113 г, 10 мл). Медленно по каплям приливали раствор $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,21 г) в этаноле. Перемешивали в течение 2 ч, отфильтровывали на стеклянном мелкопористом фильтре, промывали этиловым спиртом. Продукт переосаждали из смеси осушенных растворителей бензол—этанол (1/6) с последующей лиофилизацией из бензола. Продукт — твердый мелкодисперсный порошок темно-коричневого цвета. Выход: 1,02 г. Найдено, %: С 70,71, Н 11,44, N 3,29, О 10,83. $\text{C}_{120}\text{H}_{206}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{FeNO}_3$. Вычислено, %: С 71,53, Н 10,30, N 3,47, О 11,91. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3182,81 (сл., ароматические, валентные С—Н колебания), 2927,26, 2852,52 (с., — $(\text{CH}_2)_n$ — CH_3), 1734,71 (с., С=O), 1635,46 (с., С=N), 1384,23 (с., колебания NO_3^-), 1193,75, 1120,03 (с., Alk—C—O—C(Ph)), 990,41 (ср., NH-колебания), 864,73, 824,91 (с., симметричные колебания 1,4-дизамещенного ароматического кольца).

Бис[3,4,5-три(тетрадецилокси)бензоилоксибензоил-4-окси-салицилиден-N'-этил-N-этилендиамин]гексафторфосфат железа(III) (2). Синтез вели аналогично комплексу (1). Через 15 мин после добавления спиртового раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,21 г) вносили навеску KPF_6 (0,37 г), растворенного в этаноле с добавлением нескольких капель воды. Синтез вели в течение 4 ч. Осадок отфильтровывали на стеклянном фильтре, переосаждали из смеси осушенных растворителей бензол—этанол (1/6) с последующей лиофилизацией из бензола. Продукт — твердый мелкодисперсный порошок темно-коричневого цвета. Выход: 1,11 г. Найдено, %: С 69,04, Н 9,60, N 3,09, О 9,87. $\text{C}_{120}\text{H}_{206}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{FePF}_6$. Вычислено, %: С 68,70, Н 9,89, N 2,67, О 9,15. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3209,91, 3119,28 (сл., ароматические, валентные С—Н колебания), 2916,70, 2849,18 (с., — $(\text{CH}_2)_n$ — CH_3), 1736,78 (с., С=O), 1626,17 (с., С=N), 1192,36, 1121,72 (с., Alk—C—O—C(Ph)), 989,12 (ср., NH-колебания), 845,18 (с., колебания PF_6^-).

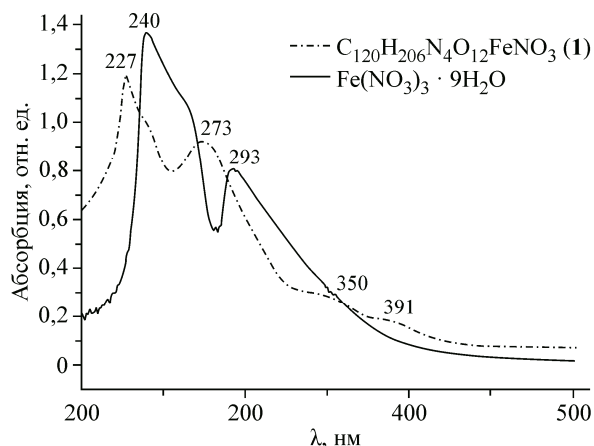
Бис[3,4,5-три(тетрадецилокси)бензоилоксибензоил-4-окси-салицилиден-N'-этил-N-этилендиамина]хлорид железа(III) (3). Синтез вели аналогично комплексу (1). После внесения спиртового раствора KOH (0,113 г, 10 мл) медленно по каплям приливали раствор FeCl₃ (0,083 г) в этаноле. Перемешивали в течение 2 ч, отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали этиловым спиртом, переосаждали из смеси осушенных растворителей бензол—этанол (1/6) с последующей лиофилизацией из бензола. Продукт — твердый мелкодисперсный порошок темно-коричневого цвета. Выход: 0,89 г. Найдено, %: С 71,58, Н 10,79, N 2,32, О 9,60. C₁₂₀H₂₀₆N₄O₁₂FeCl. Вычислено, %: С 72,49, Н 10,44, N 2,82, О 9,66. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3078,75 (сл., ароматические, валентные С—Н-колебания), 2920,26, 2852,29 (с., —(CH₂)_n—CH₃), 1730,12 (с., C=O), 1630,16 (с., C=N), 1191,69, 1118,42 (с., Alk—C—O—C(Ph)), 988,05 (с., NH-колебания), 544,60 (сл, колебания Cl⁻).

Бис[3,4,5-три(тетрадецилокси)бензоилоксибензоил-4-окси-салицилиден-N'-этил-N-этилендиамина]тетрафторборат железа(III) (4). Синтез вели аналогично комплексу (1). Через 15 мин. после добавления спиртового раствора Fe(NO₃)₃·9H₂O (0,21 г) вносили навеску NaBF₄ (0,22 г), растворенного в нескольких каплях воды. Реакцию вели в течение 6 ч и реакционную массу выдерживали 12 ч в холодильнике. Отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали этиловым спиртом, переосаждали из смеси осушенных растворителей бензол—этанол (1/6) с последующей лиофилизацией из бензола. Продукт — твердый мелкодисперсный порошок темно-коричневого цвета. Выход: 1,03 г. Найдено, %: С 71,04, Н 9,72, N 3,15, О 11,01. C₁₂₀H₂₀₆N₄O₁₂FeBF₄. Вычислено, %: С 70,66, Н 10,18, N 2,75, О 9,41. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3182,81, 3064,19 (сл., ароматические, валентные С—Н колебания), 2921,59, 2848,29 (с., —(CH₂)_n—CH₃), 1716,79 (с., C=O), 1624,83 (ср., C=N), 1213,02, 1190,36, 1111,73 (с., Alk—C—O—C(Ph)), 1033,09 (с., колебания BF₄⁻), 987,78 (ср., NH-колебания).

Бис[3,4,5-три(тетрадецилокси)бензоилоксибензоил-4-окси-салицилиден-N'-этил-N-этилендиамина]перхлорат железа(III) (5). Синтез вели аналогично комплексу (1). Через 15 мин. после добавления спиртового раствора Fe(NO₃)₃·9H₂O (0,21 г) вносили навеску NaClO₄ (0,249 г), растворенного в этаноле. Синтез вели в течение 4 ч. Осадок отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали этиловым спиртом, переосаждали из смеси осушенных растворителей бензол—этанол (1/6) с последующей лиофилизацией из бензола. Продукт — твердый мелкодисперсный порошок темно-коричневого цвета. Выход: 1,05 г. Найдено, %: С 69,86, Н 9,50, N 2,14, О 13,67. C₁₂₀H₂₀₆N₄O₁₂FeClO₄. Вычислено, %: С 70,29, Н 10,03, N 2,73, О 12,48. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3200,79 (ср, ароматические, валентные С—Н колебания), 2917,81, 2852,51 (с., —(CH₂)_n—CH₃), 1733,01 (с., C=O), 1628,83 (с., C=N), 1193,47 (с., Alk—C—O—C(Ph)), 1115,73 (с., колебания ClO₄⁻), 989,78 (ср., NH-колебания).

Бис[3,4,5-три(тетрадецилокси)бензоилоксибензоил-4-окси-салицилиден-N'-этил-N-этилендиамина]тиоцианат железа(III) (6). Синтез вели аналогично комплексу (3). Через 10 мин. после добавления спиртового раствора FeCl₃ (0,053 г) вносили навеску KCNS (0,129 г), растворенного в этаноле. Синтез вели в течение 4 ч. Затем в течение суток выдерживали реакционную массу в холодильнике. Осадок отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали этиловым спиртом, переосаждали из смеси осушенных растворителей бензол—этанол (1/6) с последующей лиофилизацией из бензола. Продукт — твердый мелкодисперсный порошок темно-коричневого цвета. Выход: 0,59 г. Найдено, %: С 71,43, Н 9,78, N 2,99, О 9,01, S 2,03. C₁₂₀H₂₀₆N₄O₁₂FeCNS. Вычислено, %: С 72,27, Н 10,32, N 3,48, О 9,55, S 1,59. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3067,56 (сл., ароматические, валентные С—Н колебания), 2920,16, 2849,25 (с., —(CH₂)_n—CH₃), 2044,15 (с., колебания CNS⁻), 1714,61 (с., C=O), 1585,29 (с., C=N), 1214,03, 1108,35 (с., Alk—C—O—C(Ph)), 997,11 (ср., NH-колебания).

Получение монокристаллов из концентрированных растворов синтезированных соединений не дало желаемого результата. Вероятно, это можно объяснить наличием большого количества протяженных алкильных цепей.

Рис. 1. УФ спектры комплекса (1) и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для подтверждения чистоты и строения синтезированных олигомерных соединений выполнен хроматографический анализ, зарегистрированы электронные, ИК, ЯМР и масс-спектры образцов.

УФ спектроскопия. Так как комплексообразование идет с седиментацией целевого продукта в виде мелкодисперсного порошка, который может быть загрязнен исходной железосодержащей солью, необходимо было установить чистоту хелатных соединений. В литературе описаны случаи применения метода электронной спектроскопии для определения примесей исходных веществ в целевом соединении [20]. Электронные спектры поглощения регистрировали в растворе дихлорметана. Как видно из приведенного электронного спектра (1) и его сравнения с исходной солью $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, в полученном соединении отсутствуют следы не прореагировавших солей после седиментации и дополнительной лиофилизации (рис. 1).

Анализ полученных экспериментальных данных позволяет сделать вывод об отсутствии не вступивших в реакцию исходных солей $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и FeCl_3 . Спектры всех комплексов, за исключением (6), демонстрируют четыре полосы. Высокоэнергетическая полоса 227—228 нм отвечает за возбуждение π -электронов (π — π^* переходы) ароматических колец. Полоса 273—268 нм соответствует n — π^* внутримолекулярным переходам сопряженных ароматических систем. Полоса 349—351 нм ассоциируется с π — π^* переходом хромофора основания Шиффа ($\text{CH}=\text{N}$) [21, 22]. Слабая полоса при 391—394 нм характеризует внутримолекулярный энергетический перенос от p -электронов π орбиталей донорного атома лиганда к d -орбиталям металла [23, 24]. Характеристические полосы переходов приведены в табл. 1.

Хроматографический анализ. Химическую чистоту и однородность металлохелатов (1)—(6) анализировали также методом гель-вытеснительной хроматографии с элюированием образцов сухим тетрагидрофураном. В качестве стандарта использовали 1,2-дихлорбензол. На рис. 2 в качестве примера приведены хроматограммы комплексов с тетрафторборат- (4) и тиоцианат- (6) ионами. Время элюирования комплекса соответствует τ_2 .

На хроматограммах координационных соединений присутствуют малоинтенсивные пики (τ_1), характерные для агрегатов с высокой молекулярной массой [25, 26]. Параметры хроматографического распределения соединений (1)—(6) приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 1

Положения максимумов электронных полос поглощения и относительных коэффициентов поглощения (в скобках) в максимумах этих полос комплексов (1)—(6) и исходных солей

№	Соединение	λ_1 , нм	λ_2 , нм	λ_3 , нм	λ_4 , нм	№	Соединение	λ_1 , нм	λ_2 , нм	λ_3 , нм	λ_4 , нм
1	$\text{C}_{120}\text{H}_{206}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{FeNO}_3$	227 (1,19)	273 (0,92)	350 (0,28)	391 (0,17)	5	$\text{C}_{120}\text{H}_{206}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{FeClO}_4$	228 (1,62)	274 (1,26)	348 (0,34)	394 (0,18)
2	$\text{C}_{120}\text{H}_{206}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{FePF}_6$	227 (1,41)	275 (1,09)	349 (0,29)	393 (0,14)	6	$\text{C}_{120}\text{H}_{206}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{FeCNS}$	228 (0,64)	268 (0,74)	—	—
3	$\text{C}_{120}\text{H}_{206}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{FeCl}$	228 (2,04)	271 (1,83)	350 (0,38)	393 (0,23)		$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	240 (1,37)	293 (0,81)	—	—
4	$\text{C}_{120}\text{H}_{206}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{FeBF}_4$	227 (0,83)	270 (0,74)	351 (0,14)	392 (0,08)		FeCl_3	249 (2,11)	329 (1,51)	361 (1,75)	—

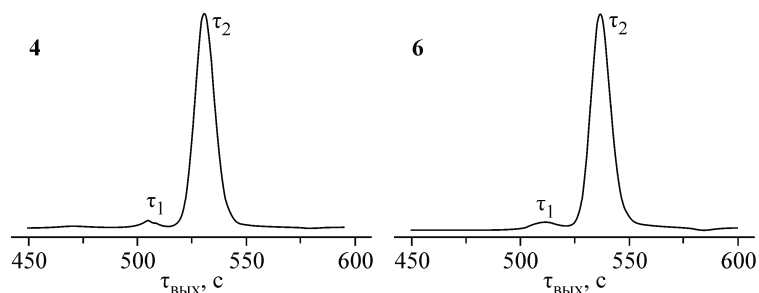


Рис. 2. Хроматограммы комплексов 4 и 6

Т а б л и ц а 2

Параметры хроматографического распределения соединений 1—6

№	Соединение	M	$\tau_{2\text{нач}}$	$\tau_{2\text{кон}}$	P_i	P_z
1	$C_{120}H_{206}N_4O_{12}FeNO_3$	2014,93	8,69	9,19	1,038	1,037
2	$C_{120}H_{206}N_4O_{12}FePF_6$	2097,90	8,71	9,40	1,040	1,035
3	$C_{120}H_{206}N_4O_{12}FeCl$	1988,43	8,65	9,42	1,047	1,039
4	$C_{120}H_{206}N_4O_{12}FeBF_4$	2039,75	8,65	9,36	1,025	1,024
5	$C_{120}H_{206}N_4O_{12}FeClO_4$	2050,37	8,74	9,42	1,038	1,033
6	$C_{120}H_{206}N_4O_{12}FeCNS$	2011,02	8,71	9,31	1,026	1,024

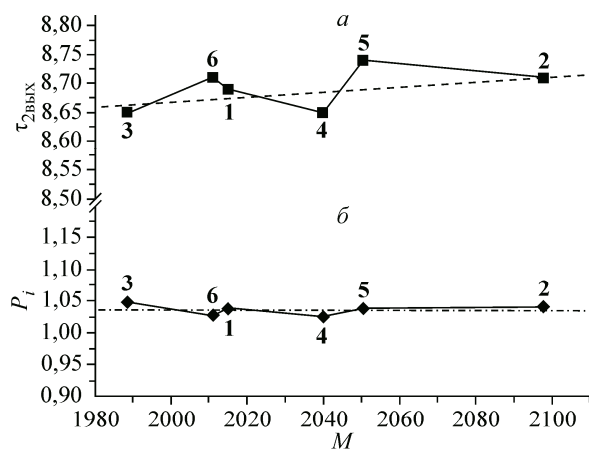
Примечание: P_i — индекс полидисперсности, P_z — соотношение удерживаемого объема V_r и молекулярной массы M .

Существенный вклад в полидисперсность образца вносит влияние противоиона. С увеличением способности противоиона образовывать водородные связи повышается индекс полидисперсности соединения, что может являться объяснением механизма образования представленными комплексами агрегатов (τ_1). Это находит свое подтверждение в данных масс-спектрометрии и ИК спектроскопии. Линейная зависимость $\tau_{2\text{вых}}$ от молекулярной массы говорит об идентичности всего гомологического ряда анализируемой серии (рис. 3).

ЯМР спектроскопия. В 1H ЯМР спектрах комплексов присутствуют два ряда уширенных сигналов в области слабого (7—8 м.д.) и сильного (0,5—4 м.д.) полей, что говорит о парамагнитном характере образцов, т.е. влиянии иона металла на колебания протонов молекулы азометина. Такого рода резкое смещение, уширение с отсутствием мультиплетности сигналов в ЯМР

спектрах координационных соединений с парамагнитными ионами металлов является типичным и соответствует данным работы [27].

ИК спектроскопия. Исследование образцов методом ИК спектроскопии позволило установить наличие основания Шиффа и координированного иона Fe(III) в структуре комплексов. Полосы в области 5850—5839 и 5709—5703 cm^{-1} относятся к колебаниям двух аминов — третичного и вторичного соответственно (рис. 4) [28].



- (1) $C_{120}H_{206}N_4O_{12}FeNO_3$ (4) $C_{120}H_{206}N_4O_{12}FeBF_4$
 (2) $C_{120}H_{206}N_4O_{12}FePF_6$ (5) $C_{120}H_{206}N_4O_{12}FeClO_4$
 (3) $C_{120}H_{206}N_4O_{12}FeCl$ (6) $C_{120}H_{206}N_4O_{12}FeCNS$

Рис. 3. Зависимость времени выхода комплекса $\tau_{2\text{вых}}$ от молекулярной массы (а); зависимость индекса полидисперсности P_i от молекулярной массы комплекса (б)

Рис. 4. ИК спектры комплексов в области 7000—4000 cm^{-1}

В области 3400—2600 cm^{-1} преобладают полосы 2924—2831 cm^{-1} валентных колебаний алкильных и метильных фрагментов. Колебания протонов ароматических колец $\nu_{\text{H-ph}}$ на 3226—3185 cm^{-1} имеют малую интенсивность и существенно уширены за счет экранирования колебаний алкильных цепей. Об образовании связи азометина —CH=N— свидетельствует полоса колебаний при $\sim 1625 \text{ cm}^{-1}$, расположенная рядом с полосой колебаний карбоксильной группы C=O (1736—1732 cm^{-1}), рис. 5 [29, 30].

В ряду комплексов от **1** к **6** происходит смещение и расщепление полосы колебаний группы C=O от 1736—1732 cm^{-1} к 1716, 1706 cm^{-1} . Можно предположить, что данное расположение полос обусловлено взаимодействием катионной части комплекса с анионом. Наблюдается затухание полосы колебаний связи азометина CH=N (1635—1625 cm^{-1}). Полосы при 1583 и 1539 cm^{-1} демонстрируют симметричную координацию иона Fe^{3+} с двумя молекулами лиганда, указывая на то, что металл координирует через атомы азота азометиновой группы [31—33]. Отсутствие в спектрах комплексов полосы колебаний фрагмента Ph—OH салицилового альдегида на 1617 cm^{-1} свидетельствует о координации металла через депротонированную фенольную группу (Ph—O^-), расположенную рядом с азометиновым фрагментом.

В ИК спектрах каждого комплекса наблюдаются полосы поглощения, характерные для колебания противоионов (рис. 6). Так, в случае нитрат-иона это 825 cm^{-1} и уширенный сигнал $\sim 1384 \text{ cm}^{-1}$ (**1**), для гексафторфосфат-иона — интенсивный сигнал ~ 846 и 558 cm^{-1} (**2**), для хлорид-иона $\sim 544 \text{ cm}^{-1}$ (**3**), для тетрафторборат-иона ~ 1033 , 539, 519 cm^{-1} (**4**), для перхлорат-иона ~ 1116 и 626 cm^{-1} (**5**), для тиоцианат-иона $\sim 2044 \text{ cm}^{-1}$ (**6**) [34, 35].

Колебания связей координированного иона Fe(III) зарегистрированы в дальней области (690—170 cm^{-1}) ИК спектра (табл. 3), полученного в таблетках CsBr [36, 37].

Масс-спектрометрия. Устойчивость комплексов и наличие железа в их структуре подтверждаются данными масс-спектрометрии [38, 39]. Известно, что данный метод наиболее эффективен для определения масс тяжелых ионов. Поэтому представляется интересным исполь-

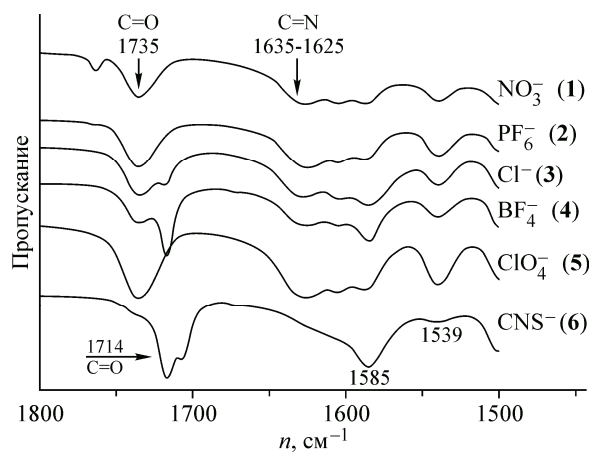
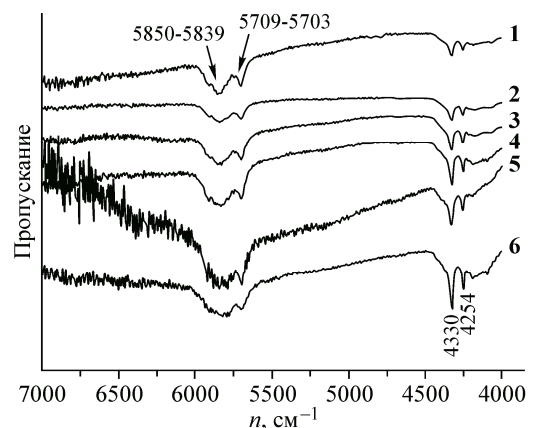


Рис. 5. ИК спектры комплексов в области 1800—1500 cm^{-1}



(1) $\text{C}_{120}\text{H}_{206}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{FeNO}_3$ (4) $\text{C}_{120}\text{H}_{206}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{FeBF}_4$
(2) $\text{C}_{120}\text{H}_{206}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{FePF}_6$ (5) $\text{C}_{120}\text{H}_{206}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{FeClO}_4$
(3) $\text{C}_{120}\text{H}_{206}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{FeCl}$ (6) $\text{C}_{120}\text{H}_{206}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{FeCNS}$

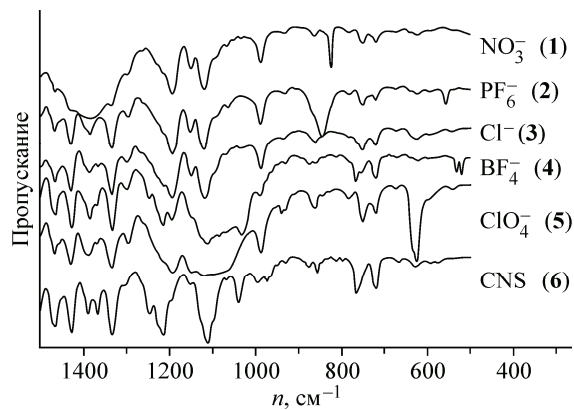


Рис. 6. ИК спектры комплексов в области 1500—500 cm^{-1}

Положения максимумов полос ИК поглощения для валентных колебаний связей Fe—N и Fe—O комплексов 1—6 в дальней области

Соединение	Fe—N	Fe—O	Соединение	Fe—N	Fe—O
C ₁₂₀ H ₂₀₆ N ₄ O ₁₂ FeNO ₃ (1)	541	419	C ₁₂₀ H ₂₀₆ N ₄ O ₁₂ FeBF ₄ (4)	— *	419
C ₁₂₀ H ₂₀₆ N ₄ O ₁₂ FePF ₆ (2)	541	419	C ₁₂₀ H ₂₀₆ N ₄ O ₁₂ FeClO ₄ (5)	542	419
C ₁₂₀ H ₂₀₆ N ₄ O ₁₂ FeCl (3)	546	420	C ₁₂₀ H ₂₀₆ N ₄ O ₁₂ FeCNS (6)	541	417

* Наложение более интенсивной полосы поглощения противоиона BF₄.

зование метода времяпролетной масс-спектрометрии в комбинации с результатами других физико-химических методов для определения координационной сферы металлов. В масс-спектрах комплексов, при регистрации в режиме положительно заряженных частиц, присутствует ряд устойчивых ионов, характеризующих фрагмент азометина ~948 ат. ед. [L]⁺ и железо в его ближайшем окружении состава "два лиганда—железо", т.е. образуются билигандные системы [2L·Fe]⁺ массой 1949—1952 ат. ед. Слабое взаимодействие внешнесферного аниона с внутренней координационной сферой выражается в отсутствии устойчивых молекулярных ионов комплексов состава [2L·Fe]⁺X⁻ [40]. У всех соединений в масс-спектрах четко детектируются устойчивые осколочные ионы состава 972 ат. ед. [L·Na]⁺ и 1004 ат. ед. массы [L·Fe]⁺, производные от распада билигандной системы [2·Fe]⁺. Стоит отметить, что устойчивость и интенсивность осколочных ионов относительно фрагмента 948 [L]⁺ достаточно высока и достигает 54, 10 и 7 % соответственно.

На основании полученных данных можно построить структурную модель комплексов, которая в общем виде приведена на схеме 3.

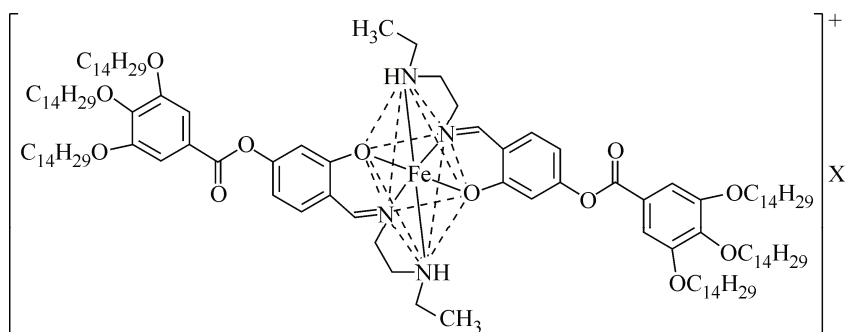


Схема 3. Модель билигандного комплекса железа(III), X⁻ = NO₃⁻, PF₆⁻, Cl⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻, CNS⁻

В масс-спектрах зарегистрировано наличие достаточно интенсивных клатратных ионов с молекулярной массой ~2130, 2158, 2364 состава [2L·Fe]⁺+остаток матрицы (синапиновая кислота) (рис. 7, а) [41] и димерных структур, о чем свидетельствует присутствие в масс-спектре ионов с молекулярной массой ~4000—4200 (см. рис. 7, б).

На процесс димеризации также указывают пики на гель-вытеснительных хроматограммах τ₁ (см. рис. 2), отвечающие за выход высокомолекулярных соединений (димеров), и полосы колебаний сильных межмолекулярных взаимодействий в ближней области ИК спектров (4350—4250 см⁻¹), предположительно относящиеся к взаимодействию противоиона с протоном азометина. На схеме 4 представлена предполагаемая модель агрегации комплекса с тетрафторборат-анионом 4.

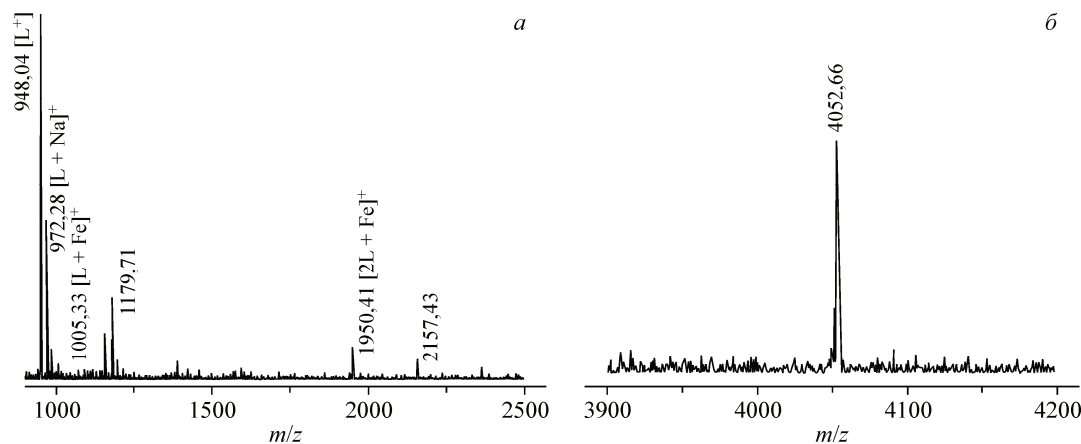


Рис. 7. Фрагмент масс-спектра комплекса **5**, свидетельствующий об образовании клатратных ионов (а); фрагмент масс-спектра комплекса **2**, свидетельствующий об образовании димера (б)

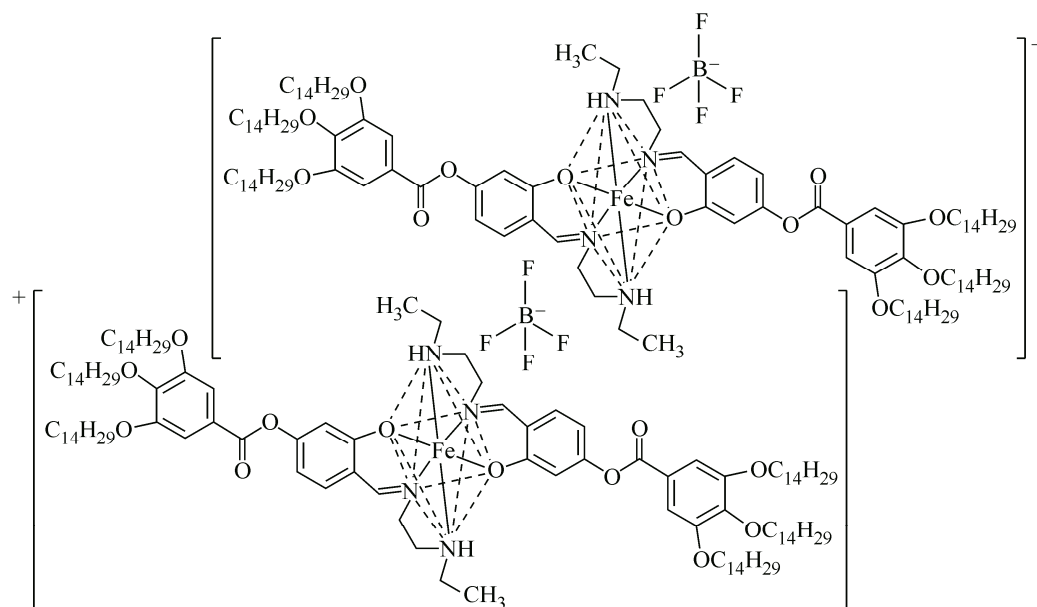


Схема 4. Образование димера комплекса **4**

Фазовые переходы в комплексах. Температурная устойчивость комплексов **1—6** была изучена по данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и оптической поляризационной термомикроскопии. Данные по температурам и энтальпии фазовых переходов, полученные методом ДСК, сведены в табл. 4.

По данным ДСК комплекс **1** проявляет несколько обратимых эндотермических фазовых переходов по типу "твёрдый—твёрдый" (рис. 8).

При отрицательных температурах соединение находится в застеклованном состоянии, которое с ростом температуры переходит в твердофазное ($T_{пл1} = 41,14$ °С) с последующим фазовым переходом при $T_{пл2} = 49,52$ °С. Фазовый переход при температуре $T_{пл3} = 144,23$ °С можно отнести к переходу вещества в расплав. Данные термополяризационной микроскопии подтверждают выводы, сделанные из ДСК эксперимента, а именно: при 25 °С вещество находится в твердом состоянии, при температуре 54 °С наблюдается переход одной формы кристаллов в другую, что дает основание предположить наличие твердофазного перехода.

Термомикроскопические исследования комплекса **2** показали, что при температуре выше 50 °С происходит процесс плавления образца без наблюдения анизотропии. Кристаллы частич-

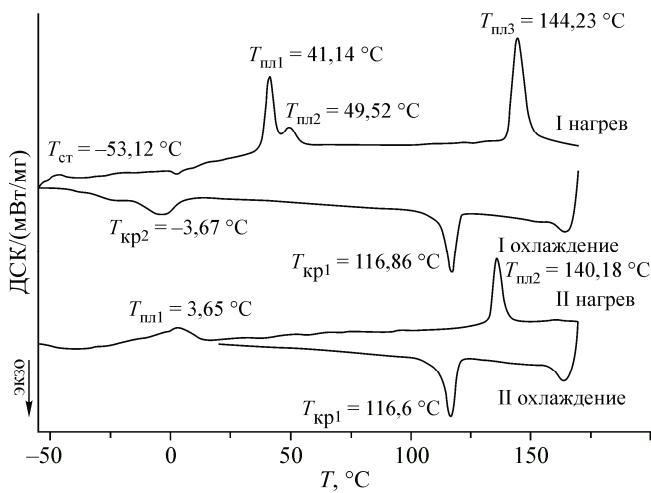


Рис. 8. ДСК кривые комплекса 1

но сохраняются в изотропном поле до температуры 187 °С, претерпевая визуально наблюдаемые изменения около 140 °С.

Для комплекса 3 по данным термомикроскопических наблюдений при температуре 41 °С зафиксировано формирование предположительно кубической мезофазы (рис. 9), которая имеет текстуру и поведение, подобное описанному в работе [42].

При нагреве до $T = 45\text{ °C}$ образец переходит в изотропное состояние, температура

перехода которого существенно отличается от данных ДСК (см. рис. 9, а), что предположительно может указывать на формирование кубической мезофазы, поскольку для нее характерно отсутствие пиков на кривых ДСК-анализа [43]. При $T = 101,9\text{ °C}$ наблюдается просвет-

Т а б л и ц а 4

Температуры фазовых переходов, изменения теплоемкости ΔC_p и энтальпии ΔH для комплексов 1—6 в цикле нагрева

№	Соединение	$T_{ст},\text{ °C}$	$\Delta C_p, \text{ Дж/г}\cdot\text{K}$	$T_{ф1},\text{ °C}$	$\Delta H, \text{ Дж/г}$	$T_{ф2},\text{ °C}$	$\Delta H, \text{ Дж/г}$	$T_{ф3},\text{ °C}$	$\Delta H, \text{ Дж/г}$
1	$C_{120}H_{206}N_4O_{12}FeNO_3$	-53,12	0,58	41,14	12,46*	49,52	12,46*	144,23	17,42
2	$C_{120}H_{206}N_4O_{12}FePF_6$	—	—	10,53	1,80	40,54	22,58	139,89	4,42
3	$C_{120}H_{206}N_4O_{12}FeCl$	6,46	0,37	100,42	46,49	121,34	0,89	—	—
4	$C_{120}H_{206}N_4O_{12}FeBF_4$	—	—	48,15	76,39	—	—	—	—
5	$C_{120}H_{206}N_4O_{12}FeClO_4$	-54,29	0,31	46,02	26,20	123,10	1,20	—	—
		22,36	0,17						
6	$C_{120}H_{206}N_4O_{12}FeCNS$	9,24	0,68	41,44	107,09*	46,73	107,09*	—	—

* Общая площадь пика под кривой.

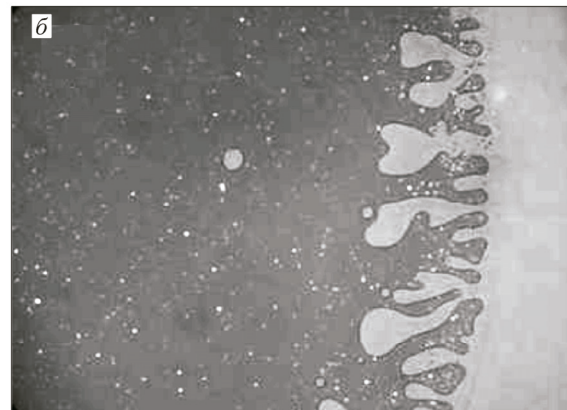
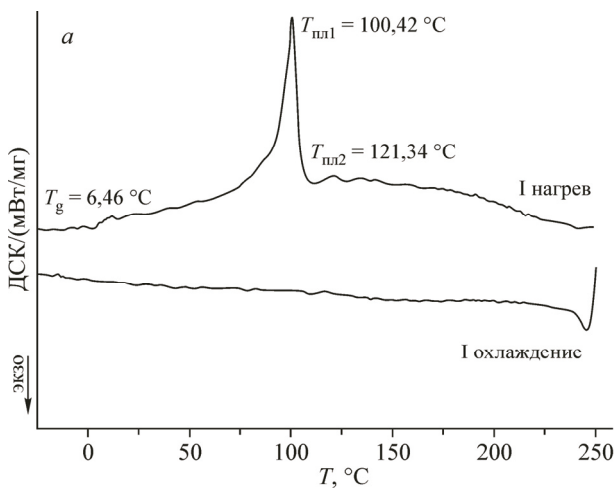
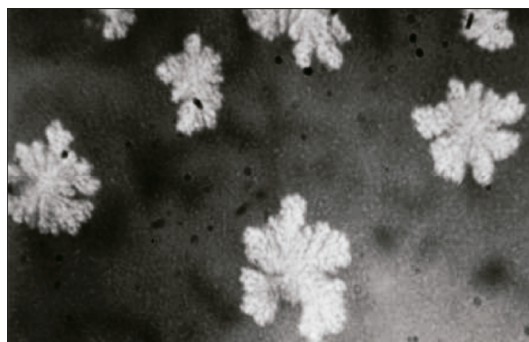


Рис. 9. ДСК кривые комплекса 3 (а); текстура "кристаллы+кубическая фаза", цикл нагрева, $T = 41,5\text{ °C}$, николи скрещены, увеличение 100 (б)

Рис. 10. Пальцеобразные домены в текстуре комплекса **3**, цикл охлаждения, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, николи параллельны, увеличение 200



ление образца, жидкость становится не такой текучей как в изотропном состоянии, при нажатии образца появляется двулучепреломление. При дальнейшем нагреве до $T = 144,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ текучесть возрастает и образец переходит в изотропное состояние. При постепенном охлаждении образца до комнатной температуры наблюдается формирование пальцеобразных доменов в застеклованном состоянии (рис. 10). Наличие таких доменов характерно для дискотических мезогенов с гексагональной структурой мезофазы [44]. Известно, что ЖК обладают полиморфизмом. По каламитным ЖК есть ряд примеров, когда при нагреве у веществ наблюдаются одни фазовые переходы, а при охлаждении могут наблюдаться переходы совсем в другие фазовые состояния [45]. Такого рода примеры существуют и для дискотических ЖК, а также близким к ним соединениям — фасмидам.

В цикле нагрева комплекс **4** плавится при температуре $48\text{ }^{\circ}\text{C}$, при охлаждении образец из изотропного расплава переходит в застеклованную мезофазу (рис. 11), а затем постепенно кристаллизуется.

Для комплекса **5** с противоионом ClO_4^- наблюдается четкий фазовый переход по типу "твердое—твердое" при температуре $46,02\text{ }^{\circ}\text{C}$ (см. табл. 4). Предшествующие ему две ступени стеклования при $T = -54,29\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $T = 22,36\text{ }^{\circ}\text{C}$ свидетельствуют о том, что соединение находится в метастабильном застеклованном состоянии, т.е. аморфно. Плавление происходит при температуре $123,10\text{ }^{\circ}\text{C}$. В цикле охлаждения образец кристаллизуется при температуре $-2,57\text{ }^{\circ}\text{C}$. Выводы по данным ДСК подтверждаются термополяризационной микроскопией. Так, вещество плавится при $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ и долгое время находится в стабильном расплавленном состоянии (мезотропном). Нам удалось провести вынужденную кристаллизацию образца при его сдвиге и $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, что указывает на его существенное переохлаждение и свидетельствует о чистоте полученного комплекса.

Термомикроскопические наблюдения комплекса **6** показали, что при $T = 46\text{ }^{\circ}\text{C}$ вещество плавится, переходя в расплав коричневого цвета, и при охлаждении кристаллизуется в виде игольчатых сферолитов.

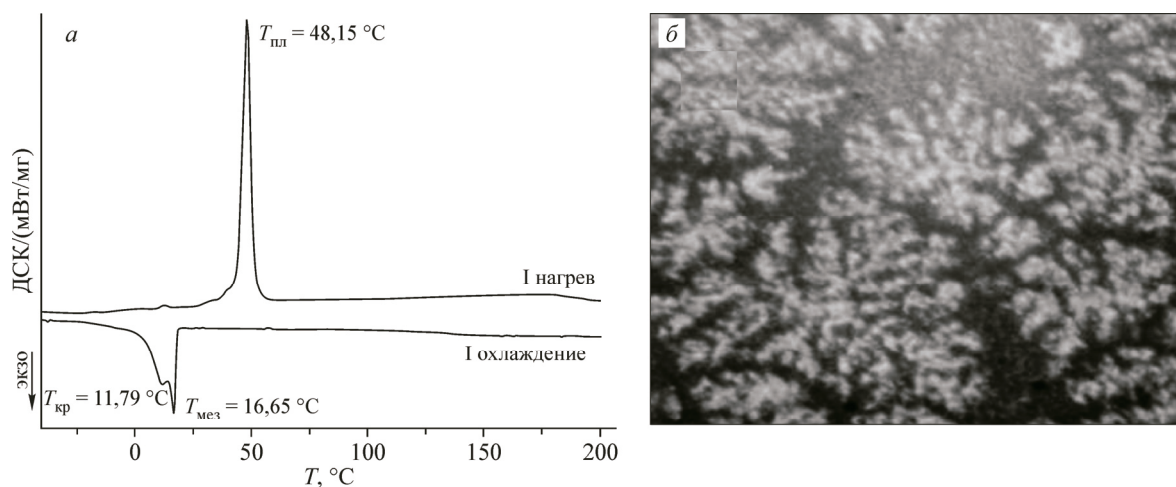


Рис. 11. ДСК кривые комплекса **4** (а); текстура застеклованной мезофазы, цикл охлаждения, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, николи параллельны, увеличение ~ 200 (б)

ВЫВОДЫ

Получены шесть новых билигандных комплексов Fe(III) на основе 3,4,5-три(тетрадецилокси)бензоилокси-4-салицилиден-N'-этил-N-этилендиамина с противоионами NO_3^- (1), PF_6^- (2), Cl^- (3), BF_4^- (4), ClO_4^- (5), CNS^- (6). Все целевые соединения были охарактеризованы с помощью ряда физико-химических методов анализа. Наличие иона-комплексообразователя подтверждено Фурье-ИК спектрами в дальней области. Структура соединений подтверждена данными масс-спектрометрических исследований и методом элементного анализа. Найдено, что образуются билигандные комплексы с октаэдрической упаковкой иона железа. Исследование фазовых превращений в полученных соединениях позволило установить жидкокристаллические свойства для комплексов с хлорид- и тетрафторборат-анионами. Представляет интерес изучить в дальнейшем влияние природы металла-комплексообразователя на возможность формирования мезофазы у комплексов с таким же набором (рядом) противоионов.

Спектральные исследования и дифференциальная сканирующая калориметрия выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК-70.2014.3 и гранта Российского фонда фундаментальных исследований 14-03-31280_мол_а, гранта Минобрнауки РФ № 4.106.2014К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скопенко В.В. и др. Координационная химия. / В.В. Скопенко, А.Ю. Цивадзе, Л.И. Савранский, А.Д. Гарновский. – М.: ИКЦ Академкнига, 2007.
2. Smith D.K., Diederich F. In: Topics in Current Chemistry. – Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 2000. – 210. – P. 183 – 227.
3. Wei-Shi Li, Takuzo Aida // Chem. Rev. – 2009. – 109. – P. 6047.
4. Donnio B. // Inorg. Chim. Acta. – 2014. – 409. – P. 53.
5. Balzani V., Ceroni P., Juris A. et al. // Coord. Chem. Rev. – 2001. – 219. – P. 545.
6. Ottaviani M.F., Ghatlia N.D., Bossman S.H. et al. // J. Am. Chem. Soc. – 1992. – 114. – P. 8946.
7. Astruc D., Blais J.-C., Cloutet E. et al. In: Topics in Current Chemistry. – Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 2000. – 210. – P. 229 – 259.
8. Hwang S.H., Shreiner C.D., Moorefield C.N., Newkome G.R. // New J. Chem. – 2007. – 31. – P. 1192.
9. Astruc D., Boisselier E., Ornelas C. // Chem. Rev. – 2010. – 110, N 4. – P. 1857.
10. Gorman C. // Adv. Mater. – 1998. – 10, N 4. – P. 295.
11. Halcrow M.A. Spin-crossover materials: properties and applications. – UK: John Wiley and Sons, Ltd, 2013.
12. Angurell I., Rossell O., Seco M. // Inorg. Chim. Acta. – 2014. – 409. – P. 2.
13. Seredyuk M., Gaspar A.B., Ksenofontov V. et al. // Inorg. Chem. – 2008. – 47, N 22. – P. 10232.
14. Seredyuk M., Gaspar A.B., Ksenofontov V. et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2008. – 130. – P. 1431.
15. Пятаев А.В., Мананов Р.А., Домрачева Н.Е. и др. // Ученые записки Казанского университета. – 2012. – 154, N 3. – С. 26.
16. Luetkens H., Klauß H.-H., Benda R. et al. // Нур. Int. – 1999. – 120-121, N 1-8. – P. 243.
17. Червонова У.В., Груздев М.С., Колкер А.М. // Журн. общей химии. – 2011. – 81, № 9. – С. 1515.
18. Червонова У.В. Дендримерные азометиновые комплексы железа(III): синтез, спиновые состояния и фазовые переходы. Автореферат дис. ... канд. хим. наук. – Иваново: ИХР РАН, 2012.
19. Груздев М.С., Червонова У.В., Колкер А.М., Голубева А.С. // Журн. структур. химии. – 2012. – 53, № 5. – С. 865.
20. Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009.
21. Baker A.W., Shulgin A.T. // J. Am. Chem. Soc. – 1959. – 81. – P. 1523.
22. Rathore K., Singh R.K.R., Singh H.B. // E.-J. Chem. – 2010. – 7, N S1. – P. S566.
23. Ruiz R., Sanz J., Lloret F. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1993. – P. 3035.
24. Karaböcek N. // Transition Met. Chem. – 2006. – 31. – P. 118.
25. Graves C.R., Merlau M.L., Morris G.A. et al. // Inorg. Chem. – 2004. – 43. – P. 2013.
26. Trathnigg B. // Prog. Polym. Sci. – 1995. – 20. – P. 615.

27. Маров И.Н., Костромина Н.А. ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений. – М.: Наука, 1979.
28. Вечкасов И.А. и др. Приборы и методы анализа в ближней инфракрасной области / И.А. Вечкасов, Н.А. Кручинин, А.И. Поляков, В.Ф. Резинкин. – М.: Химия, 1977.
29. Претч Э. Определение строения органических соединений. – М.: Мир, 2006.
30. Беккер Х., Беккерт Р., Бергер В. и др. Органикум: В 2-х т. Пер. с нем. 4-е изд. – М.: Мир, 2008. – Т. I.
31. Daneshar N., Etezami A.A., Khandar A.A., Saghatforoush L.A. // Polyhedron. – 2003. – **22**, N 11. – P. 1437.
32. Saghatforoush L.A., Aminkhani A., Chalabian F. // Transit. Met. Chem. – 2009. – **34**. – P. 899.
33. Gruzdev M.S., Domracheva N.E., Chervonova U.V. et. al. // J. Coord. Chem. – 2012. – **65**, N 10. – P. 1812.
34. Казыцына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ, ИК и ЯМР спектроскопии в органической химии. – М.: Высшая школа, 1971.
35. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир, 1965.
36. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1966.
37. Финч А. и др. Применение длинноволновой ИК спектроскопии в химии / А. Финч, П. Гейтс, К. Редклиф, Ф. Диксон, Ф. Бенгли. – М.: Мир, 1973.
38. Cotter R.J. Time-of-flight Mass Spectrometry: Instrumentation and Applications in Biological Research. – Washington: ACS Professional Reference Books, 1997.
39. Заикин В.Г. Масс-спектрометрия синтетических полимеров. – М.: ВМСО, 2009.
40. Груздев М.С. Влияние молекулярной структуры дендримерных комплексов и нанокмозитов — производных поли(пропилен имина), на их мезоморфные свойства. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Иваново: Ивановский государственный университет, 2006.
41. Бабаев В.М. Синтез и масс-спектрометрическое исследование производных дитерпеноида изостевиола с кислород- и азотсодержащими фрагментами // Дис. ... канд. хим. наук. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2012.
42. Smirnova A.I., Bruce D.W. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2011. – **4**, № 38. – С. 120.
43. Khoo I.-C. Liquid crystals – Wiley-Interscience, John Wiley & sons, Inc., Publication, 2007. – 368 p.; Ingo Dierking Textures of liquid crystals. – Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KgaA 2003. – 218 p.
44. Акопова О.Б., Булавкова М.Г., Груздев М.С., Лукьянов И.Ю. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2010. – **2**, N 32. – С. 46.
45. Nguyen Huu Tinh, Destrade C., Levelut A.M., Malthete J. // J. Physique. – 1986. – **47**, N 4. – P. 553.