

Металокрауни — клас поліядерних координаційних сполук, що є структурними та функціональними аналогами краун-ефірів. Вперше цей клас комплексів було отримано більш ніж два десятиліття тому, проте і нині вони є цікавим об'єктом для дослідження молекулярної будови, супрамолекулярної архітектури та багатьох фізико-хімічних властивостей. В останні роки інтерес до металокраунів обумовлено насамперед можливістю створення нових магнітних, сорбційних та люмінесцентних мультифункціональних матеріалів і нанокомпозитів на їх основі. На сьогоднішній день синтезовано металокрауни з похідними карбонових кислот, піразолу, триазолу, оксимів та гідроксамових кислот. Широкий вибір органічних лігандів, що можуть виступати основою для створення металокраунів, привів до різноманіття їх структурних типів. У даному огляді ми зосередили увагу на структурних особливостях металокраунів, одержаних з гідроксамовими кислотами.

УДК 541.49

І.О.Фрицький, А.В.Павліщук, І.О.Голень, І.С.Саф'янова

СТРУКТУРНІ ТИПИ ГІДРОКСАМАТНИХ МЕТАЛОКРАУНІВ

Огляд присвячено порівняно новому класу поліядерних комплексів, координаційних аналогів краун-ефірів — металокраунам. Даний клас сполук в останні роки інтенсивно досліджується завдяки цілому ряду притаманних їм нетривіальних властивостей — магнітних, сорбційних та люмінесцентних, що може дозволити в майбутньому використовувати їх як основу для створення мультифункціональних матеріалів. Зважаючи на численність та різноманіття структурних типів металокраунів, розглянуто основні особливості будови різних типів металокраунів, отриманих лише на основі гідроксамових кислот.

Ключові слова: металокрауни, структурні типи, гідроксамові кислоти, поліядерні комплекси.

Структурні види та номенклатура металокраунів. Історія металокраунів (МС) починається з 1989 року, коли у групі В. Пекораро були одержані представники цього класу поліядерних сполук на основі саліцилгідроксамової кислоти, що одразу ініціювало ряд досліджень у цій області [1–3]. Незмінно високий інтерес дослідників до цього класу сполук протягом останніх років пояснюється як нетривіальними властивостями поліядерних ансамблів, так і постійно зростаючою кількістю нових структурних типів металокраунів.

Металокрауни (МС) — це поліядерні металомacroциклічні комплекси, які містять фрагменти $-[M-N-O]-$, що, повторюючись, формують замкнену металомacroциклічну структуру з порожниною, куди додатково може бути вміщений іон металу відповідного розміру. Порожнина формується таким чином, що донорні атоми кисню гідроксаматних груп орієнтовані в напрямку її центру. Металокрауни частіше за все отримують на основі функціоналізованих гідроксамових кислот, і вони є структурними аналогами краун-ефірів, які містять послідовність $-[C-C-O]_n-$ (рис. 1) [4].

Як і у випадку краун-ефірів, позначення металокраунів базується на виділенні в назві розміру кільця і кількості донорних атомів кисню [4]. Наприклад, 15-металокраун-5 — це металокраун (МС) з 15-членним кільцем, що складається з п'яти фрагментів $-[M-N-O]-$, які повторюються з п'ятьма донорними атомами кисню. Розширене позначення утворюється за наступною схемою: $MX[\text{розмір кільця}-MC_{M'Z(L)}]$ — кількість донорних атомів кисню у кільці Y , де M — іон металу в центрі порожнини (в дужках — його ступінь окиснення); X — зв'язаний з ним аніон; M' — метал, який формує циклічний остов металокрауну, в дужках — ступінь окиснення, Z —

механізм зв'язування металу з донорними атомами кисню. Наприклад, $Ca[15-5]4$ означає металокраун з 15-членним кільцем, що складається з п'яти фрагментів $-[M-N-O]-$, який містить іон кальцію в центрі порожнини (ступінь окиснення 4), зв'язаний з ним аніон X та метал M' (ступінь окиснення 4).

© І.О.Фрицький, А.В.Павліщук, І.О.Голень, І.С.Саф'янова, 2016

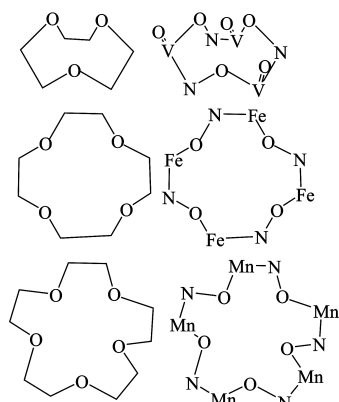


Рис. 1. Приклади металокраунів у порівнянні з органічними краун-ефірами.

третій гетероатом в кільці (найчастіше атом азоту); L — органічний ліганд; Y — незв'язаний аніон. Рідше реалізуються випадки структур аніонних металокраунів з незв'язаними катіонами, які за прийнятою номенклатурою у назві розташовують перед комплексним катіоном.

Нині відомі металокрауни, у порожнині яких містяться лантаніди, актиноїди, *s*- і *p*- та перехідні іони металів (Na^+ , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+}), тоді як кільце можуть формувати перехідні метали зі ступенем окиснення від 2+ до 5+, а також Ga^{3+} . На даний час відомо кілька типів гідроксаматних металокраунів: 9-МС-3, 12-МС-4, 15-МС-5 з повторюваною ланкою $[\text{M}-\text{N}-\text{O}]$, також є приклади комплексів з більш рідкісною для металокраунів структурою (колапсовані металокрауни, 6-МС-2, 15-МС-4, 24-МС-8).

Переважає більшість отриманих сполук на основі лігандів не мають в своєму складі гідроксаматної групи, а містять інші повторювані ланки. Зараз до класу металокраунів відносять сполуки з повторюваними ланками $[\text{M}-\text{N}-\text{C}-\text{O}]$ (“expanded metallacrowns”) [5], $[\text{M}-\text{O}-\text{C}-\text{O}]$ (металококоронати) [6], $[\text{M}-\text{N}-\text{N}]$ (азаметалокрауни) [7], $[\text{M}-\text{X}]$ (“молекулярні колеса”) [8]. Для всіх цих типів сполук дійсна та сама номенклатура, що й для металокраунів, одержаних на основі гідроксамових кислот. Поява нових підтипів металокраунів привела до значного різноманіття металокраунових структур від 8-МС-4 до 60-МС-20 [4].

У даному огляді зосереджено увагу на структурних особливостях гідроксаматних металокраунів, оскільки вони привертають найбільшу увагу

дослідників і проявляють цікаві властивості.

Структурний тип 9-металокраун-3. Більшість комплексів типу 9-МС-3 отримано на основі іонів ванадію (V), і їх структурною особливістю є те, що на відміну від більшості інших металокраунів, у них центральна порожнина завжди залишається вакантною [1, 9]. Це пояснюється тим, що ванадильні атоми кисню створюють стеричні затруднення, унеможливаючи координацію ще одного іона металу в середину порожнини, блокуючи її. Одним з перших представників 9-МС-3 є комплекс $[(\text{VO})_3(\text{salicylHA})_3(\text{CH}_3\text{OH})_3]$ (1), де salicylHA^{3-} — трианіон саліцилгідроксамової кислоти [1]. Кожний трианіон salicylHA^{3-} виступає тетрадентатним містковим лігандом, координуючись до двох іонів VO^{3+} , утворюючи конденсовані п'яти- та шестичленні хелатні цикли. У шестичленному хелатному циклі іони ванадію (V) координовані через фенолятний атом кисню і гідроксаматний атом азоту, а у п'ятичленному хелатному циклі — через два атоми кисню (карбоксильний і гідроксаматний). Повторення даного координаційного мотиву і приводить до утворення циклічної будови комплексу. Крім того, даний координаційний мотив обумовлює стереохімічну ізомерію кожного іона VO^{3+} . В отриманому комплексі 9-МС-3 усі три іони VO^{3+} пов'язані між собою псевдо-віссю третього порядку та приймають однакову абсолютну конфігурацію, що приводить до утворення лише $\Delta\Delta\Delta$ або $\Lambda\Lambda\Lambda$ ізомерів.

Доказом ступеня окиснення +5 іонів ванадію є відсутність сигналу у спектрах ЕПР, що вказує на діамантність даної сполуки і свідчить про електронну конфігурацію d^0 іонів ванадію. Отриманий комплекс швидко руйнується у водних розчинах та ДМФА, проте є стійким у сухому ацетонітрилі [1]. Аналогічні за будовою до сполуки 1 комплекси VO^{3+} були отримані на основі 4-гідроксисаліцилгідроксамової, 5-дейтеро- та 3,5-бідейтеросаліцилгідроксамової та 3-гідроксинафталінгідроксамової кислот. Було помічено, що зростання лінійних розмірів ліганду приводить до збільшення розміру центральної порожнини комплексу [9].

Комплекси типу 9-МС-3 на основі іонів Fe^{3+} на відміну від аналогів, отриманих з VO^{3+} , зазвичай містять координований іон металу в центральній порожнині, що додатково підтверджує значний вплив стеричного фактора на будову

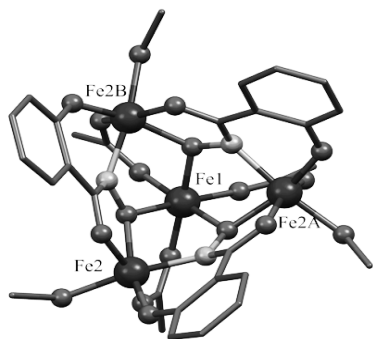


Рис. 2. Фрагмент молекулярної будови комплексу $[\text{Fe}_4(\text{salicylHA})_3(\text{MeOH})_3(\text{CH}_3\text{COO})_3]$ (2).

9-МС-3. У комплексі $[\text{Fe}_4(\text{salicylHA})_3(\text{MeOH})_3(\text{CH}_3\text{COO})_3]$ (2) спосіб координації трианіону salicylHA^{3-} практично такий самий, як і в сполуці 1, проте гідроксаматні атоми кисню додатково координуються до периферійних іонів Fe^{3+} , таким чином кожний трианіон salicylHA^{3-} виступає пентадентатним лігандом (рис. 2). Три координаційні позиції центрального іона Fe^{3+} доповнені трьома карбоксильними атомами кисню від трьох ацетат-аніонів. Останні у комплексі 2 виступають бідентатно-містковими лігандами, додатково координуючись другим атомом кисню карбоксильних груп до периферійних іонів Fe^{3+} . Дослідження магнітної поведінки комплексу 2 свідчить про наявність слабких обмінних взаємодій як між сусідніми периферійними іонами заліза (III) металокрауну, так і між центральним і периферійними іонами заліза ($J = -4.92 \text{--} -0.47 \text{ см}^{-1}$ відповідно). Комплекс 2 зберігає свою будову у розчинах в ДМФА та ацетонітрилі, проте з часом зазнає деградації в метанолі та воді [3].

Велике різноманіття 9-МС-3 було отримано на основі лігандів, які не містять гідроксаматної групи, наприклад, на основі оксим- [10] та піразолвмісних лігандів [11]. Такі комплекси відносять до підтипів “зворотних” металокраунів (“inversed metallacrowns”) та азометалокраунів і вони не будуть розглядатися в даній роботі.

Структурний тип 12-металокраун-4. Для отримання металокраунів типу 12-МС-4 використовують біфункціональні ліганди, в яких друга функціональна група зазвичай знаходиться у β -положенні по відношенню до гідроксаматної. При координації таких лігандів до іонів металів утворюються конденсовані п’яти- і шестичленні хелатні кільця, які зв’язують сусідні периферій-

ні іони металів. Така координація повторюється по всьому металомакроциклу і обумовлює його майже площинну будову. Типовими лігандами, на основі яких отримують комплекси типу 12-МС-4, є β -аміногідроксамові кислоти та арилгідроксамові кислоти з додатковою донорною групою в *орто*-положенні по відношенню до гідроксаматної.

Прикладом сполук цього структурного типу є комплекс $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_4(\text{salicylHA})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{DMF})_6]$ (3) (рис. 3, а), отриманий на основі саліцилгідроксамової кислоти [2]. Для реалізації структур типу 12-МС-4 ліганди повинні мати *транс*-конформацію, оскільки у випадку *цис*-координації ліганду з конфігурацією пропелера (як $\Delta\Delta\Delta$, так і $\Lambda\Lambda\Lambda$) спостерігається утворення структур типу 9-МС-3. Металомакроциклічне кільце комплексу 3 є електронейтральним завдяки тому, що чотири ліганди salicylHA^{3-} нейтралізують заряд чотирьох іонів Mn^{3+} . У середині порожнини комплексу знаходиться іон Mn^{2+} , координаційне оточення якого складається з чотирьох гідроксаматних атомів кисню в екваторіальній площині. Крім того, центральний іон Mn^{2+} зв’язаний з двома периферійними іонами Mn^{3+} , розташованими в *транс*-положенні відносно іона Mn^{2+} , двома аце-

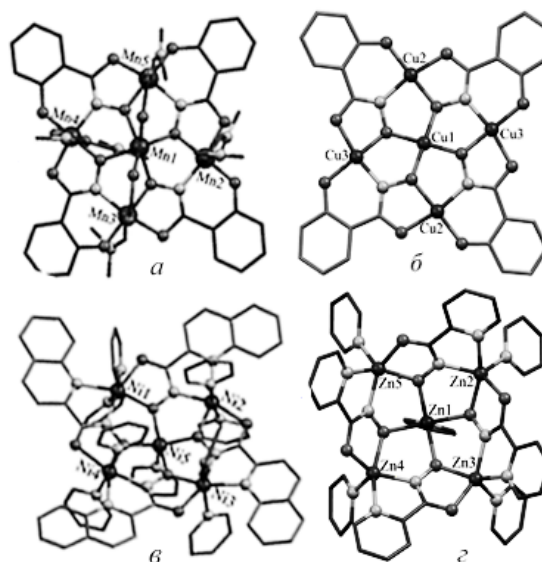


Рис. 3. Фрагмент молекулярної будови комплексів $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_4(\text{salicylHA})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{DMF})_6]$ (3, а); $[\text{Cu}^{\text{II}}_5(\text{salicylHA})_4(\text{Et}_3\text{NH})_2]$ (4, б); $[\text{Ni}^{\text{II}}_5(\text{quinHA})_4\text{py}_9](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{py}$ (5, в); $[\text{Zn}^{\text{II}}_5(\text{picHA})_4\text{py}_5]_2 \cdot (\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{py}$ (6, г).

татними містками, які компенсують його заряд. Координаційне оточення периферійних іонів Mn^{3+} в екваторіальній площині складається з трьох атомів кисню (карбоксилатного, гідроксаматного і фенолятного) та гідроксаматного атома азоту [2]. Комплекси $12-MC_{Mn^{III}N}(salicylHA)^{-4}$ можуть виступати у ролі “хазяїна”, зв’язуючи різні іони металів у центральну порожнину.

Дослідження магнітних властивостей комплексу $[Mn^{II}Mn^{III}_4(salicylHA)_4(CH_3COO)_2(DMF)_6]$ (3) показало наявність слабких антиферромагнітних обмінних взаємодій між сусідніми периферійними іонами Mn^{3+} та між центральним іоном Mn^{2+} і периферійними іонами Mn^{3+} (-6.3 та -4.2 cm^{-1} відповідно). Дослідження магнітної сприйнятливості у перемінному магнітному полі вказують на те, що сполука демонструє поведінку, типову для молекул-магнітів (величина анізотропного бар'єру 14.7 cm^{-1} , час релаксації $-1.4 \cdot 10^{-7}$ с) [12].

Було виділено сполуки, в центральній порожнині яких містяться Na^+ (два іони), Li^+ (один іон), K^+ (два іони) [13, 14], фрагмент Mn_2O_2 [15], Dy^{3+} та Y^{3+} [4]. Крім того, нещодавно було показано, що комплекс $12-MC_{Mn^{III}N}(salicylHA)^{-4}$ може одночасно зв'язувати іон лантаноду (III) та іон Na^+ або K^+ , утворюючи при цьому гетеротриметалічні сполуки складу $[Ln^{III}M^{II}Mn^{III}_4(salicylHA)_4(OAc)_4(OH)_4] \cdot 4H_2O \cdot 6DMF$ (4), де $M^+ = Na$ або K , а $Ln^{3+} = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Y$ [16]. Іони Ln^{3+} та M^+ знаходяться у *транс*-позиціях відносно площини металомакроциклічного фрагменту. Збільшення іонних радіусів іона Ln^{3+} приводить до зростання лінійних розмірів металокраунового фрагменту (збільшення довжин зв'язків і порожнини металомакроциклічного фрагменту). Заміна іонів Na^+ на K^+ не викликає значних змін розмірів комплексного фрагменту, проте приводить до утворення комплексів з більш площинною будовою останнього (рис. 4).

Аналогічним за будовою до комплексу 3 є комплексний моноаніон $[Fe^{III}_2[Fe^{III}(salicylHA)(\mu_2-SO_4)_{0.5}(CH_3OH)_{1.5}]_4]^-$ (5), в якому замість іонів мангану в утворенні металомакроциклічного остову беруть участь іони заліза (III) [17]. Також на основі саліцилгідроксамової кислоти було отримано комплекс типу 12-MC-4 з галієм (III). Будова остову металомакроциклічного комплексного аніону $Na_2\{[Na_{0.5}[Ga(salicylHA)_4]_2(\mu_2-OH)_4]\}^-$ (6) в цілому є подібною до описаних вище комплексів на основі мангану (II/III) і заліза

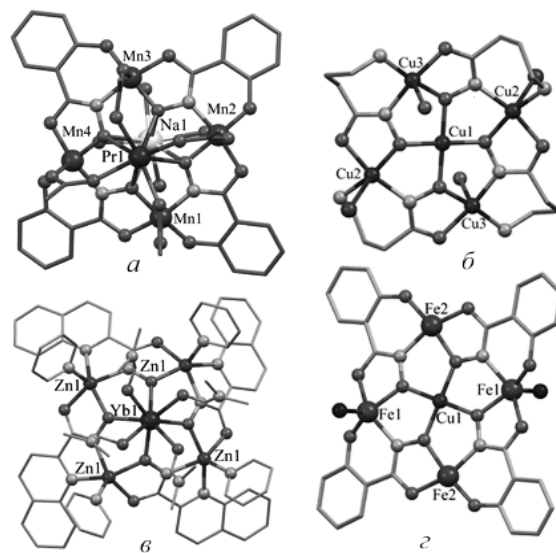


Рис. 4. Фрагменти молекулярної будови комплексів $[PrNaMn_4(salicylHA)_4(OAc)_4(OH)_4] \cdot 4H_2O \cdot 6DMF$ (4, а); $[Cu_5(gabaHA)_4Cl_2(H_2O)_2] \cdot 9H_2O$ (9, б); $[YbZn_4quinHA_4py_4DMF_4](NO_3)_3$ (18, в); $[CuFe_4(salicylHA)_4](DMF)_6Cl_2 \cdot 2DMF$ (23, г).

(III), проте у структурі спостерігається ряд цікавих особливостей. По-перше, порожнина в металокрауновому фрагменті комплексу 6 залишається вакантною (рис. 5, а), а по-друге, два тетраядерні металокраунові фрагменти пов'язані між собою за допомогою чотирьох гідроксид-аніонів, які містково координовані до чотирьох пар іонів галію (III). В утворену порожнину інкорпорується іон натрію, який утримується вісьмома зв'язками з гідроксаматними атомами кисню ліганду. Крім того, до кожного з двох металомакроциклічних кілець через чотири гідроксаматні атоми кисню координовані ще два іони натрію [18].

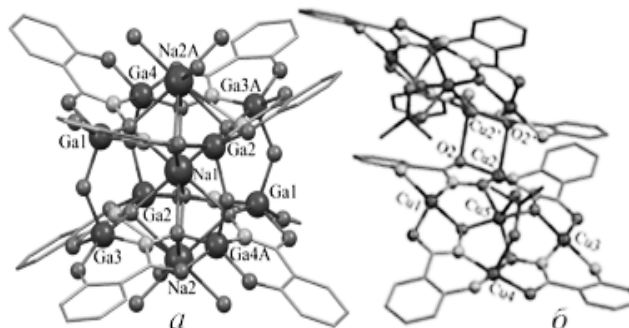


Рис. 5. Фрагменти молекулярної будови комплексів $Na_2\{[Na_{0.5}[Ga(salicylHA)_4]_2(\mu_2-OH)_4]\}^-$ (6, а); $[Cu_5(2-Apha-NA)_4(\mu-SO_4)(H_2O)_2] \cdot 10H_2O$ (8, б).

У літературі широко представлені комплекси міді (II) типу 12-МС-4 на основі різних β -аміногідроксамових кислот [17–20]. Металокрауновий блок у таких сполуках (рис. 3, б) складається з п'яти іонів міді (II) — чотирьох периферійних та одного центрального, який координується в центральну порожнину комплексу через чотири гідроксаматні атоми кисню. Координаційна сфера периферійних іонів міді (II) в екваторіальній площині складається з двох атомів азоту (амінного і гідроксаматного) і двох атомів кисню (карбоксилатного і гідроксаматного).

Використання β -аміногідроксамових кислот приводить до утворення хіральних комплексів типу 12-МС-4 [21]. Так, на основі S - β -фенілаланін-гідроксамової кислоти (H_2S - β -pheha) було отримано комплекс $Cu(OAc)_2[Cu_5(S$ - β -pheha) $_4(OAc)(H_2O)] [Cu_5(S$ - β -pheha) $_4(OAc)Cl]OAc$ (7) [22], який, згідно з даними UV-Vis, ESI та колового дихроїзму, зберігає свою будову та оптичну активність у розчині. Дослідження магнітних властивостей комплексів Cu^{2+} типу 12-МС-4 показало наявність антиферомагнітних обмінних взаємодій між іонами міді (II). Значення параметру обмінної взаємодії (J) суттєво відрізняються для металокраунів, отриманих на основі аліфатичних та ароматичних гідроксамових кислот. Так, значення J для комплексів міді (II) типу 12-МС-4, одержаних на основі аліфатичних гідроксамових кислот, між сусідніми периферійними іонами міді (II) знаходиться в діапазоні від -62 до -85 cm^{-1} , а величина J між центральним та периферійними іонами міді (II) знаходиться в межах від -120 до -163 cm^{-1} . Для комплексів міді (II) типу 12-МС-4, отриманих на основі арилгідроксамових кислот, параметр обмінної взаємодії між сусідніми периферійними іонами міді знаходиться у межах від -86 до -295 cm^{-1} , між центральним та периферійними іонами міді (II) — в діапазоні між -49 та -140 cm^{-1} [23].

Крім β -амінокислот, для синтезу металокраунів використовувались й інші ліганди, в яких у β -положенні по відношенню до гідроксаматної групи знаходились гідрокси- [24], гідроксиміно- [25], карбоксильна групи [26] або атом азоту з гетероциклу [24]. В загальному будова комплексного остову є ідентичною до вищеприписаної. Зазвичай, структура металокраунових блоків є подібною в усіх сполуках, за винятком замісників в органічних лігандах, проте агрегація

таких блоків в різних сполуках може досить суттєво відрізнятися.

Більш незвичною є будова комплексу $[Cu_5(2$ -AphaHA) $_4(\mu$ -SO $_4)(H_2O)_2]_2 \cdot 10H_2O$ (8), отриманого на основі 2-амінофенілгідроксамової кислоти (2- H_2 AphaHA) [27], в якому мідні металокраунові фрагменти зв'язані через два аксіальні зв'язки Cu^{2+} (периферійний)–O(карбонільний) таким чином, що металокраунові блоки знаходяться під кутом один до одного, утворюючи “складену” структуру (рис. 5, б).

Незважаючи на те, що утворення сполук типу 12-МС-4 є більш характерним для β -модифікованих гідроксамових кислот, недавно було повідомлено, що у розчинах зафіксовані комплексні частинки типу 12-МС-4 міді (II) з α - та γ -заміщеними гідроксамовими кислотами [20, 22, 28]. Будову та склад комплексних часток підтверджено на основі потенціометричних, спектрофотометричних, електроспрей мас-спектрометричних даних.

Можливість виділення сполук типу 12-МС-4 на основі лігандів, що містять додаткову функціональну групу не в β -положенні по відношенню до гідроксаматної, знайшла також структурне підтвердження. Так, авторами роботи [29] було виділено комплекс типу 12-МС-4 $[Cu_5(gabaHA)_4Cl_2(H_2O)_2] \cdot 9H_2O$ (9), отриманий на основі γ -амінобутангідроксамової кислоти ($H_2gabaHA$), причому ліганди координовані до іонів міді таким чином, що у структурі спостерігається утворення конденсованих п'яти- і семичленних хелатних циклів (рис. 4).

Комплекси типу 12-МС-4, одержані на основі іонів Ni^{2+} , відрізняються найбільшим різноманіттям структур серед сполук даного типу. На сьогоднішній день виділяють чотири основних структурних типи нікель (II)-вмісних комплексів типу 12-МС-4. Перший тип повністю аналогічний до описаного вище комплексу міді (II) типу 12-МС-4 — це майже планарні комплекси, в яких чотири повторювані ланки Ni^{2+} –N–O формують циклічний остов металомакроциклу, а п'ятий іон нікелю (II) міститься у центральній порожнині комплексу [4] (рис. 6, в). Наразі відомо тільки чотири комплекси з фрагментом $[Ni_5L_4]$, які були одержані на основі саліцилгідроксамової, хінолінгідроксамової та 2-(диметиламіно)-фенілгідроксамової кислот (2- $Me_2AmPhHA$) [4, 30, 31]. Комплексні фрагменти таких сполук є пра-

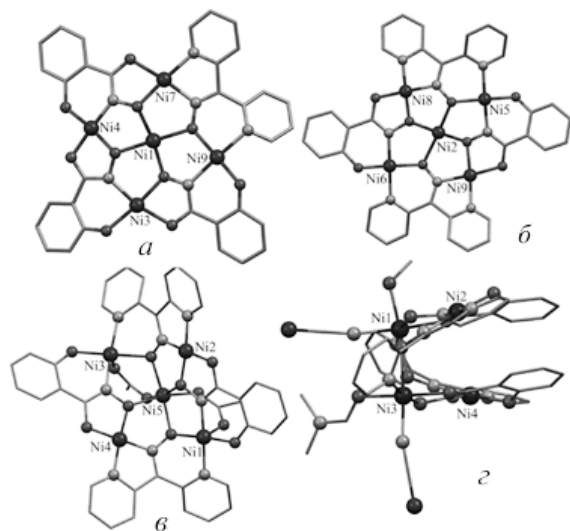


Рис. 6. Фрагменти молекулярної будови комплексу $[\text{Ni}_5(\text{salicylHA})_3(\text{pko})(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})(\text{MCPA})]$ (11, а); $[\text{Ni}_5(\text{salicylHA})_2(\text{pko})_2(\text{MeOH})_2(\text{MCPA})]$ (12, б); $[\text{Ni}_5(\text{salicylHA})_2(\text{pko})_2(\text{OAc})_2\text{DMF}_2] \cdot 2\text{DMF} \cdot \text{MeOH}$ (13, в); $[\text{Ni}_4(\text{salicylHA})_2\text{pko}_2(\text{SCN})_2(\text{MeOH})(\text{DMF})] \cdot \text{MeOH} \cdot \text{DMF}$ (14, г).

ктично планарними, оскільки іонний радіус Ni^{2+} складає 0.63 \AA (КЧ=5), а розмір металомакроциклічної порожнини є меншим — 0.59 \AA .

Дослідження магнітних властивостей комплексів $[\text{Ni}_5(2\text{-Me}_2\text{AmPhHA})_4(\text{MeOH})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{MeOH}$ (10) і $[\text{Ni}_5(2\text{-Me}_2\text{AmPhHA})_4(\text{py})_5](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (11) показало наявність слабких антиферомагнітних взаємодій між парамагнітними центрами. Оскільки іони Ni^{2+} можуть бути як діаманітними у випадку реалізації плоско-квадратного координаційного вузла, так і парамагнітними при октаедричній і квадратно-пірамідальній координаційній геометрії, магнітні властивості нікель (II)-вмісних комплексів типу 12-МС-4 суттєво залежать від кількості і позиції плоскоквадратних діаманітних іонів Ni^{2+} [30].

Інші три структурні різновиди комплексів Ni^{2+} типу 12-МС-4 є змішанолігандними і формуються на основі саліцилгідроксомувої кислоти і ди-2-піридилкетон-оксиму (Hprko). Наразі це єдині представники металокраунів, комплексний фрагмент яких сформований з різних лігандів. На основі $\text{H}_3\text{salicylHA}$ і Hprko було синтезовано комплекс $[\text{Ni}_5(\text{salicylHA})_2(\text{pko})_2(\text{MeOH})_2(\text{MCPA})][\text{Ni}_5(\text{salicylHA})_3(\text{pko})(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})(\text{MCPA})] \cdot 2\text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (12) (рис. 6, б), який складається з двох зв'язаних між собою вісьмома аксіальни-

ми Ni^{2+} -О-зв'язками фрагментів $[\text{Ni}_5(\text{salicylHA})_2(\text{pko})_2(\text{MeOH})_2(\text{MCPA})]$ і $[\text{Ni}_5(\text{salicylHA})_3(\text{pko})(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})(\text{MCPA})]$, що відносяться до типу 12-МС-4 [32]. У фрагменті $[\text{Ni}_5(\text{salicylHA})_3(\text{pko})(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})(\text{MCPA})]$ чергуються хелатні цикли за послідовністю 6-6-5-5-6-5-6-5, тоді як у фрагменті $[\text{Ni}_5(\text{salicylHA})_2(\text{pko})_2(\text{MeOH})_2(\text{MCPA})]$ — за мотивом 5-5-6-6-5-5-6-6.

Комплекс $[\text{Ni}_5(\text{salicylHA})_2(\text{pko})_2(\text{OAc})_2\text{DMF}_2] \cdot 2\text{DMF} \cdot \text{MeOH}$ (13), отриманий на основі двох pko^- і двох salicylHA^{3-} відрізняється від β -гідроксаматних комплексів типу 12-МС-4 тим, що в його складі немає чергування п'яти- і шестичленних хелатних кілець [33]. Ліганди координовані таким чином, що через циклічну структуру металомакроциклу повторюється мотив 5-5-6-6-5-5-6-6-членних хелатних кілець (рис. 6, в).

Комплекс складу $[\text{Ni}_4(\text{salicylHA})_2(\text{pko})_2(\text{SCN})_2(\text{MeOH})(\text{DMF})] \cdot \text{MeOH} \cdot \text{DMF}$ (14) (рис. 6, г), отриманий на основі pko^- і salicylHA^{2-} , вирізняється своєю неплосинною будовою і приймає конфігурацію, властиву класу сполук, відомих як “молекулярні пінцети” [32, 34]. Хелатні кільця, повторюючись, утворюють мотив 5-6-5-6-5-6-5-6. Металомакроциклічний остов сформований за рахунок повторення фрагменту $[-\text{O}-\text{Ni}-\text{O}-\text{N}-\text{Ni}-\text{N}-]$. Неплосинна будова даної сполуки, скоріш за все, обумовлює наявність вакантної порожнини у металокрауновому фрагменті.

Існує кілька різновидів комплексів цинку (II), що містять фрагмент типу 12-МС-4. На основі піколінгідроксамової (H_2picHA) та хінолінгідроксамових (H_2quinHA) кислот було виділено комплекси типу 12-МС-4 складу $[\text{Zn}_5\text{picHA}_4\text{py}_5](\text{OTf})_{1.25}(\text{OH})_{0.75}$ (15) та $[\text{Zn}_5\text{quinHA}_4\text{py}_5](\text{BF}_4)_2$ (16) (рис. 3, г). Будова металокраунового фрагменту аналогічна описаній вище. Усі іони цинку (II) в обох випадках є пентакоординованими, аксіальні позиції Zn^{2+} зайняті атомами азоту від координованих молекул піридину. Іони цинку (II) знаходяться у викривленому квадратно-пірамідальному координаційному вузлі. На відміну від комплексів типу 12-МС-4 на основі іонів $\text{Mn}^{2+/3+}$, Cu^{2+} , Ni^{2+} та $\text{Co}^{2+/3+}$, комплекси, що містять іони цинку (II), мають неплосинну будову. Центральний іон цинку (II) виступає над площиною чотирьох периферійних іонів цинку (II) 1.021 та 1.051 \AA для комплексів 15 та 16 відповідно. При цьому розмір порожнини для комплексів

15 та 16 (0.670 та 0.646 Å) добре відповідає іонному радіусу іонів цинку(II) (0.68 Å, КЧ=5) [30].

Крім того, було отримано комплекси на основі іонів Ln^{3+} та Zn^{2+} з хінолінгідроксамовою кислотою типу 12-МС-4 складу $[\text{LnZn}_4(\text{quinHA})_4\mu_4\text{DMF}_4](\text{NO}_3)_3$ ($\text{Ln}^{3+}=\text{Dy}$ (17), Yb (18), рис. 4, 6). У сполуках 17 та 18 комплексний фрагмент складається з чотирьох іонів цинку (II), що зв'язані між собою чотирма містково координованими хінолінгідроксамовими кислотами у п'ятичленні хелатні цикли двох типів. Один з хелатних циклів формується за рахунок координації ліганду до іонів цинку (II) через два атоми азоту (один — з гетероциклу, другий — гідроксаматний), а інший — завдяки координації через два атоми кисню (карбоксильний і гідроксаматний). Іон лантаноду (III) координований через чотири гідроксаматні атоми кисню у порожнину металомакроциклу. Координаційне оточення іонів цинку (II) доповнене до пентакоординованого атомами азоту молекул піридину, а іонів лантаноду (III) — до октакоординованого чотирма атомами кисню молекул ДМФА. Наявність комплексних частинок складу $[\text{LnZn}_4\text{quinHA}_4]^{3+}$ та $[\text{LnZn}_4\text{picHA}_4]^{3+}$ у розчині підтверджено методом мас-спектрометрії для $\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}, \text{Er}$ [35, 36].

Комплекси $[\text{YbZn}_4(\text{quinha})_4\mu_4\text{DMF}_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot 5\text{DMF} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (19) та $[\text{YbZn}_4(\text{quinha})_4\mu_4\text{DMF}_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot 6\text{DMF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (20), де iqn — ізохінолін, згідно з дослідженням магнітних властивостей у перемінному магнітному полі, проявляють властивості молекули-магніту (час релаксації $9.32 \cdot 10^{-7}$ та $3.90 \cdot 10^{-7}$ с; величина анізотропного бар'єру 9 та 16 cm^{-1} відповідно). Крім того, сполуки 19 та 20 демонструють емісію у ближньому ІЧ-діапазоні (960 та 1080 нм) [35].

Нещодавно отримано перші комплекси на основі іонів цинку (II) та піколінгідроксамової або хінолінгідроксамової кислот, які містять два фрагменти типу 12-МС-4, конденсовані з фрагментом типу 24-МС-8 [31, 37]. Будову комплексів складу $\{[\text{Tb}(\text{Zn}_4\text{picHA}_4)_2][\text{Zn}_8(\text{quinHA})_8\mu_8]\}(\text{OTf}_3)_3$ (21) (рис. 7) та $\{[\text{Dy}(\text{Zn}_4\text{quinHA}_4)_2][\text{Zn}_8(\text{quinHA})_8\mu_8]\}(\text{OTf}_3)_3$ (22) встановлено методом рентгеноструктурного аналізу. Сполуки 21 та 22 складаються з комплексного фрагменту $[\text{Zn}_8\text{L}_8\mu_8]$ типу 24-МС-8, який зв'язаний з двома фрагментами $[\text{Zn}_4\text{L}_4]$ типу 12-МС-4 аксіальними зв'язками між іонами цинку (II) та гідрокса-

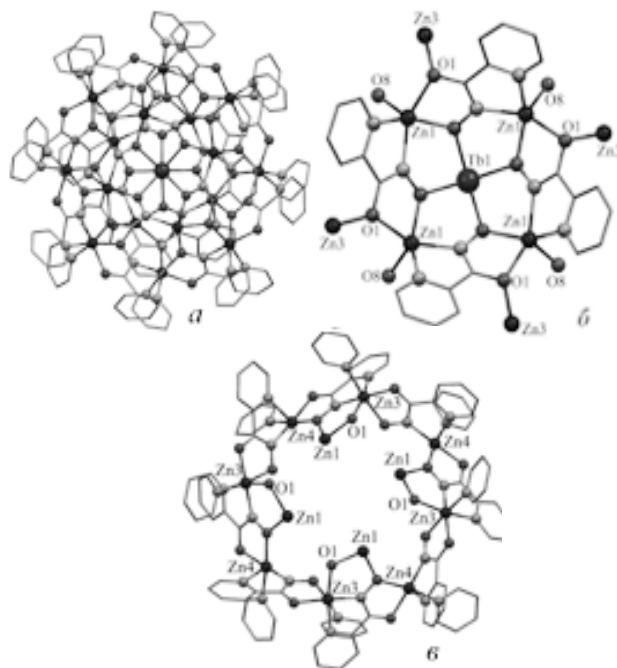


Рис. 7. Фрагмент молекулярної будови комплексу $\{[\text{Tb}(\text{Zn}_4\text{picHA}_4)_2][\text{Zn}_8\text{quinHA}_8\mu_8]\}(\text{OTf}_3)_3$ (21, а); комплексний фрагмент $\text{Tb}[\text{Zn}_4\text{L}_4]$ типу 12-МС-4 у складі 21 (б); комплексний фрагмент $[\text{Zn}_8\text{L}_8\mu_8]$ типу 24-МС-8 у складі 21 (в).

матними атомами кисню сусіднього блоку. Два комплексні фрагменти $[\text{Zn}_4\text{L}_4]$ типу 12-МС-4 зв'язують один іон лантаноду через чотири гідроксаматні атоми кисню кожний, утворюючи сендвічевий комплекс, в якому іон лантаноду є октакоординованим. Комплексні фрагменти $[\text{Zn}_8\text{L}_8\mu_8]$ типу 24-МС-8 складаються з восьми іонів цинку, зв'язаних між собою вісьмома містково координованими діаніонами піколінгідроксамової або хінолінгідроксамової кислот. Кожна picHA^{2-} або quinHA^{2-} координується до двох сусідніх іонів цинку, утворюючи два п'ятичленні хелатні цикли: один формується за рахунок координації через гідроксаматний і карбоксильний атоми кисню до іона цинку, а інший — шляхом координації до сусіднього іона цинку через гідроксаматний і піколіновий атоми азоту. Повторення цього фрагменту приводить до утворення 24-МС-8, в якому містяться два типи іонів цинку. Перший тип іонів цинку є пентакоординованим ($\text{Zn}4$), а другий — гексакоординованим ($\text{Zn}3$). Одна з аксіальних позицій іонів $\text{Zn}3$ та $\text{Zn}4$ зайнята атомом азоту координованих

молекул піридину, друга аксіальна позиція іонів Zn^{3+} — карбоксильними атомами кисню O1 $picHA^{2-}$ або $quinHA^{2-}$ у складі комплексних фрагментів типу 12-МС-4. Комплексні частинки $[Zn_4L_4]$ типу 12-МС-4 складаються з чотирьох іонів цинку (II), що зв'язані між собою чотирма містково координованими діаніонами $picHA^{2-}$ або $quinHA^{2-}$. Тип координації $picHA^{2-}$ або $quinHA^{2-}$ такий самий, як і у фрагменті 24-МС-8. Усі іони цинку є пентакоординованими, аксіальна координаційна позиція утворена за рахунок координації до іонів цинку (II) гідроксаматних атомів кисню O8 із фрагменту 24-МС-8. На основі мас-спектрометричних досліджень було показано, що у розчині існують аналогічні комплекси і з іншими лантаноїдами ($\{[Ln(Zn_4picHA_4)_2][Zn_8(picHA)_8py_8]\}(OTf)_3$, де $Ln^{3+} = Y, La, Sm, Eu, Gd, Dy, Yb$ [31], та $\{[Ln(Zn_4quinHA_4)_2][Zn_8(quinHA)_8py_8]\}(OTf)_3$, де $Ln = Y^{3+}, Nd^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Yb^{3+}, Er^{3+}$ [37, 38]). Комплекси ($\{[Ln(Zn_4picHA_4)_2][Zn_8(quinHA)_8py_8]\}(OTf)_3$ та $\{[Ln(Zn_4quinHA_4)_2][Zn_8(quinHA)_8py_8]\}(OTf)_3$ з $Ln^{3+} = Nd, Yb$ та Er демонструють інтенсивну емісію в ближній ІЧ-області [37, 38]). Необхідно відмітити, що всі комплекси цинку (II), що містять фрагмент типу 12-МС-4, отримані на основі α -гідроксамових кислот, а саме піколінгідроксамової і хінолінгідроксамової кислот, для яких більш характерним є утворення комплексів типу 15-МС-5. У той же час жодних літературних даних про утворення комплексів цинку (II) на основі β -гідроксамових кислот, для яких є типовим утворення саме комплексів типу 12-МС-4, досі немає.

Недавно був синтезований перший гетеробіметальний комплекс типу 12-МС-4 на основі перехідних іонів [39]. У комплексі $[CuFe_4(salicylHA)_4(DMF)_6Cl_2] \cdot 2DMF$ (23) (рис. 4, з) чотири іони Fe^{3+} знаходяться на периферії комплексного блоку і, зв'язуючись чотирма діаніонами саліцилгідроксамової кислоти, утворюють циклічну структуру з повторюваним фрагментом $Fe-O-N$. Іон міді (II) координований у середину металомакроциклічної порожнини комплексного фрагменту через чотири гідроксаматні атоми кисню. Координація двох хлорид-аніонів до двох іонів Fe^{3+} , що знаходяться у *транс*-позиціях відносно іона міді (II), компенсує позитивний заряд металомакроциклу.

Структурний тип 15-металокраун-5. Комплекси структурного підтипу 15-МС-5 складаються з п'яти повторюваних ланок $-[M-N-O]-$, таким чином, у металомакроциклічному кільці знаходяться п'ять іонів металу. На сьогоднішній день відомі сполуки, в яких периферійними іонами виступають мідь (II) [40], нікель (II) [41], цинк (II) [42] або манган (II) [43]. Більшість сполук типу 15-МС-5 є гетерометальними — іони металів, що містяться у порожнині комплексу та іон металу, який утворює його остов, найчастіше є різними. Проте відомий ряд гомометальних сполук типу 15-МС-5. Наприклад, комплекси $[Mn^{II}-Mn^{III}_5(salicylHA)_5(CH_3CO_2)_2py_6] \cdot CH_3OH$ (24) та $[Mn^{II}-Mn^{III}_5(salicylHA)_5(O_2CH)_2(CH_3OH)Im_5] \cdot CH_3OH$, які було отримано на основі $H_3salicylHA$, містять іони мангану в різних ступенях окислення [44, 45]. Отримана непланарна структура сполуки 24 складається з повторюваних фрагментів $-[Mn^{III}-N-O]-$, а дві ацетатні або форміатні групи є містками між центральним іоном Mn^{2+} і двома периферійними іонами Mn^{3+} (рис. 8). Проведені UV-Vis-дослідження показали, що

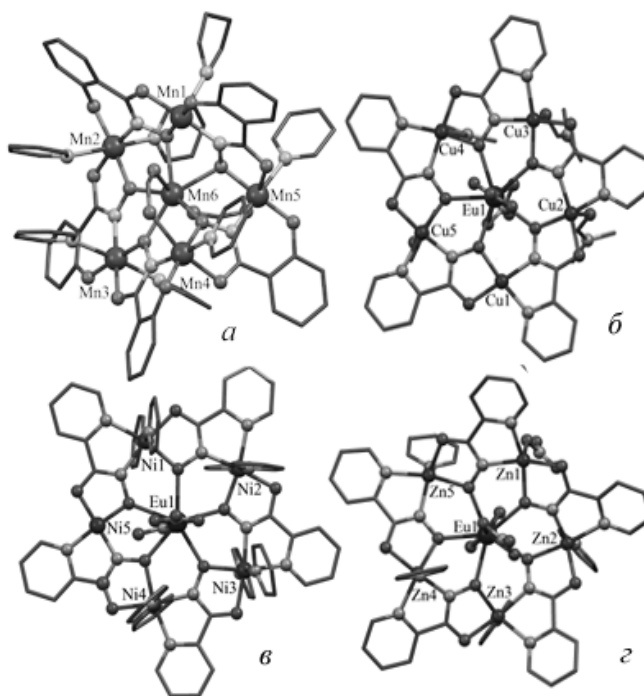


Рис. 8. Фрагмент молекулярної будови $[Mn^{II}Mn^{III}_5(salicylHA)_5py_8]py \cdot MeOH \cdot H_2O$ (а), $[Eu^{III}Cu^{II}_5(picHA)_5(NO_3)_3]$ (б), $[Eu^{III}Ni^{II}_5(salicylHA)_5(NO_3)_2py_8] \cdot 7py \cdot 4H_2O$ (в), $[Eu^{III}Zn^{II}_5(picHA)_5(NO_3)_2py_4] \cdot 2H_2O$ (г).

в ДМСО сполука $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}_5^{\text{III}}(\text{salicylHA})_5(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{py}_6]$ зазнає поступового перетворення в $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}_4^{\text{III}}(\text{salicylHA})_4(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{py}_6]$.

Комплекси типу 15-МС-5 формуються при використанні лігандів, які забезпечують при координації до периферійних іонів металомакроциклу утворення двох конденсованих хелатних п'ятичленних циклів, при цьому всі гідроксаматні атоми кисню знаходяться в одній площині. Такої геометрії можна досягнути, використовуючи α -модифіковані гідроксамові кислоти, наприклад, піколінгідроксамову кислоту і α -аміногідроксамові кислоти. Порожнина комплексів типу 15-МС-5 на основі α -модифікованих гідроксамових кислот не інкапсулює іони перехідних металів, оскільки її розміри більші за розміри цих іонів. Таким чином, розміри і будова порожнини в комплексах типу 15-МС-5 краще підходять для координації лантанодів, актиноідів, а також деяких *s*- та *p*-елементів. По-перше, радіус цих іонів металів є більшим, ніж іонів *3d*-металів, і краще підходить до розміру порожнин, а по-друге, актиноїди і лантанодиди, завдяки наявності *f*-орбіталей, можуть проявляти більші значення КЧ і утворювати більшу кількість координаційних зв'язків в екваторіальній площині.

Комплексний фрагмент $[\text{M}^{\text{III}}\text{M}_5^{\text{II}}\text{L}_5]^{3+}$ типу 15-МС-5 у випадку гетерометальних комплексів складається з п'яти іонів перехідних металів ($\text{M}^{2+} = \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$), що зв'язані між собою п'ятьма містково координованими дианіонами α -модифікованих гідроксамових кислот таким чином, що у металомакроциклічному фрагменті утворюється система конденсованих п'ятичленних хелатних циклів. У середину металомакроциклічного фрагменту додатково координується іон металу більшого радіусу. На даний момент відоме велике різноманіття гетерометальних комплексів типу 15-МС-5, в яких металомакроциклічний кістяк сформований іонами $\text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ або Zn^{2+} , а у порожнині комплексу містяться іони $\text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ (рис. 8, б-г), $\text{Gd}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ [40–42, 46, 47], UO_2^{3+} [48], $\text{Y}^{3+}, \text{Ag}^+, \text{Hg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ [47, 49, 50].

Дослідження магнітних властивостей комплексів типу 15-МС-5 на основі іонів міді (II) і лантанодів (III) показало, що між сусідніми іонами міді (II) реалізуються антиферромагнітні обмінні взаємодії, тоді як тип обмінної взаємодії між іоном лантаноду (III) та іонами міді (II)

залежить від електронної конфігурації іонів Ln^{III} . Для іонів Ln^{III} з менш ніж на половину заповненою оболонкою обмінна взаємодія з іонами міді є антиферромагнітною, тоді як у іонів з наполовину та більш ніж наполовину заповненою оболонкою обмінна взаємодія з іонами міді (II) є ферромагнітною.

При використанні хіральних α -аміногідроксамових кислот (наприклад, *S*-аланін-, *S*-тирозин-, *S*-фенілаланін-, *S*-фенілгліцин- та *S*-гомофенілгідроксамових кислот) було отримано хіральні металокрауни [42, 51, 52], в яких відповідні замісники в α -положенні по відношенню до гідроксаматної групи розташовуються лише з однієї площини металомакроциклу. Цікавим є також той факт, що вибір розчинника для кристалізації комплексу може обумовити його різну упаковку. Так, на основі *S*-фенілаланінгідроксамової кислоти ($\text{H}_2\text{S}-\text{PheHA}$) при синтезі у воді було отримано комплекси складу $[\text{LnCu}_5\text{S}(\text{PheHA})_5(\text{NO}_3)(\text{OH})](\text{NO}_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Ho}$) [53–55], в яких два сусідні фрагменти $[\text{LnCu}_5\text{S}-(\text{PheHA})_5(\text{NO}_3)(\text{OH})]^+$ утворюють гідрофобні кишені за рахунок слабких взаємодій між фрагментами типу 15-МС-5, тоді як при кристалізації того ж самого комплексу з суміші метанол : вода (5:1) формуються комплекси складу $\{[\text{LnCu}_5\text{S}-(\text{PheHA})_5(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3) \cdot n\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Ho}$), в яких сусідні металокраунові фрагменти зв'язані між собою за допомогою аксіальних контактів між іоном міді (II) одного фрагменту та карбоксильним атомом кисню з сусіднього фрагменту таким чином, що формуються спиралевидні 1D-координаційні полімери. Дослідження магнітних властивостей полікристалічних зразків комплексів у ейкозані $[\text{LnCu}_5\text{S}-(\text{PheHA})_5(\text{NO}_3)(\text{OH})](\text{NO}_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Dy}$ (25) і Ho (26)) та $\{[\text{LnCu}_5\text{S}-(\text{PheHA})_5(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3) \cdot n\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Dy}$ (27) і Ho (28)) у перемінному магнітному полі показало наявність залежності позафазової магнітної сприйнятливості від частоти перемінного магнітного поля. Проте проведення аналогічних досліджень заморожених розчинів комплексів 25–28 у метанолі показало, що тільки комплекси 25 та 27 з іонами Dy^{3+} демонструють наявність залежності позафазової магнітної сприйнятливості від частоти перемінного магнітного поля, що свідчить про те, що ці комплекси є молекулярними магнетиками. В той же час розчини комплексів 26 та

28, що містять іони Ho^{3+} , не демонструють залежності сигналу поза фазової магнітної сприйнятливості, тобто наявність такого сигналу при дослідженні полікристалічних зразків, скоріш за все, обумовлена магнітним впорядкуванням або утворенням “спінового скла” [55].

Нові структурні підтипи гідроксаматних металокраунів. Окрім вже типових архітектур 9-МС-3, 12-МС-4 та 15-МС-5, останнім часом з’являються публікації, присвячені новим структурним підтипам металокраунів. Зазвичай такі комплекси отримують з іонами Zn^{2+} та $\text{Mn}^{2+/3+}$ випадково при спробах одержати гетерометалічні комплекси типу 15-МС-5. Так, з суміші, що містить $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 : \text{H}_2\text{picHA} : \text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ у співвідношенні 5:5:1, було отримано центросиметричний комплекс складу $[\text{Zn}_4(\text{picHA})_2(\text{OAc})_4\text{DMF}_2]$ (29), що можна умовно віднести до типу 6-МС-2 (рис. 9, а). Кожен з двох дианіонів H_2picHA у комплексі 29 координується до двох іонів цинку, утворюючи два п’ятичленні хелатні цикли (один внаслідок координації ліганду до іонів цинку Zn1 через гідроксаматний і карбоксильний атоми кисню, а інший — завдяки координації через гідроксаматний і піридиновий атоми азоту до іонів цинку Zn2). Утворені біядерні фрагменти з’єднані між собою за рахунок зв’язку між іонами цинку Zn2 і гідроксаматними атомами кисню O2 з “сусіднього” біядерного фрагменту. Окрім того, такі біядерні фрагменти складу Zn_2picHA зв’язані між собою чотирма містково координованими ацетат-аніонами [30].

Взаємодія між перхлоратом міді (II) і піколінгідроксамовою кислотою у метанолі привела до формування колапсованого 12-МС-4 складу $[\text{Cu}_4(\text{HpicHA})_2(\text{picHA})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{DMF}$ (30) [56]. На відміну від неколапсованих металокраунів у структурі 30 є два типи координації аніонів піколінгідроксамової кислоти (рис. 9, б). Дианіони picHA^{2-} координуються до двох сусідніх іонів міді (II), формуючи п’ятичленні хелатні кільця (одне — за рахунок координації до Cu1 та Cu1A через два атоми кисню (карбоксильний і гідроксаматний), а інше — внаслідок координації Cu2 та Cu2A через два атоми азоту (піридиновий і гідроксаматний). Утворені біядерні фрагменти складу Cu_2picHA , як і у випадку комплексу 29, зшиваються між собою за допомогою зв’язку між гідроксаматним атомом кисню $\text{O4}(\text{O4A})\text{picHA}^{2-}$ та іонами міді $\text{Cu2A}(\text{Cu2})$ сусіднього біядерного

фрагменту. Проте у комплексі 30 в якості додаткового місткового ліганду виступають не ацетат-аніони, як у 29, а моноаніони піколінгідроксамової кислоти. Аніони HpicHA^- доповнюють координаційну сферу іонів міді (II) Cu1 або Cu1A , зв’язуючи їх у п’ятичленні хелатні цикли через гідроксаматний і піридиновий атоми азоту, а крім того, координуються до іонів міді (II) Cu2A або Cu2 через гідроксаматний атом кисню. Карбоксильні атоми кисню HpicHA^- при цьому залишаються некоординованими.

Взаємодія саліцилгідроксамової або 5-хлорсаліцилгідроксамової кислоти ($\text{H}_3\text{ClsalicylHA}$) з солями мангану (II) і лантановидів (III) у співвідношенні 4:4:1 приводить до утворення гетерометалічних сполук складу $\{[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Ln}_2(\text{salicylHA})_4(\text{OAc})(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})\text{DMF}_{2\text{py}_6}] \cdot 2\text{DMF} \cdot \text{py}\}_2$ [57], де $\text{Ln}^{3+} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$, та $\{[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Ln}_2(\text{ClsalicylHA})_4(\text{OAc})_3(\mu_3\text{-OCH}_3)(\mu_3\text{-O})(\text{CH}_3\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot n\text{H}_2\text{O}\}_2$ [58], де $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$, що можна віднести до типу комплексів 14-МС-5 (рис. 9, в).

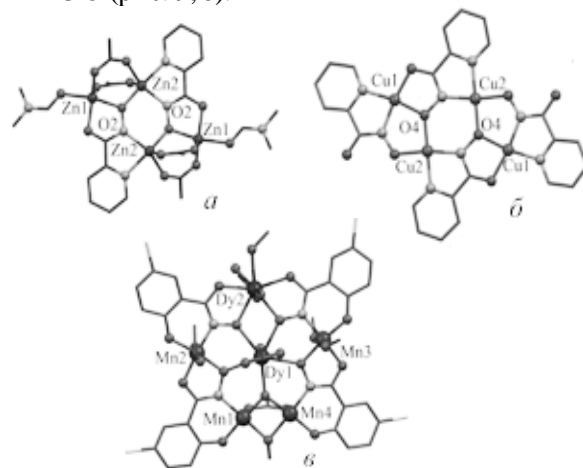


Рис. 9. Фрагменти молекулярної будови комплексів $[\text{Zn}_4\text{picHA}_2(\text{OAc})_4\text{DMF}_2]$ (29, а); $[\text{Cu}_4(\text{HpicHA})_2(\text{picHA})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{DMF}$ (30, б); $\{[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Dy}_2(\text{salicylHA})_4(\text{OAc})(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})\text{DMF}_{2\text{py}_6}] \cdot 2\text{DMF} \cdot \text{py}\}_2$ (31, в).

Металомакроциклічний остов комплексу утворений чотирма іонами Mn^{3+} та одним іоном Ln^{3+} , що зв’язані між собою за допомогою чотирьох ClsalicylHA^{3-} або salicylHA^{3-} . Таким чином, ці комплекси є першими прикладами гідроксаматних металокраунів, в яких периферійним іоном металу виступає іон лантановиду і в металоостові спостерігається мотив $[\text{M}-\text{N}-\text{O}-$

M–N–O–Ln–O–N–M–O–N–M]. У середину порожнини даних металомакроциклів координований іон лантанію (III) за рахунок утворення зв'язків з чотирма гідроксаматними атомами кисню і одним атомом кисню $\mu_3\text{-O}^{2-}$. Дослідження магнітних властивостей комплексів типу 14-МС-5, що містять іони $\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$, у перемінному магнітному полі показали, що позафазова магнітна сприйнятливості залежить від частоти перемінного магнітного поля, проте тільки для комплексу $\{[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Dy}_2(\text{salicylHA})_4(\text{OAc})(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})\text{DMF}_2\text{py}_6]\cdot 2\text{DMF}\cdot \text{py}\}_2$ (31) форма залежностей дозволила одержати величину анізотропного бар'єру (16.7 K) та час релаксації ($4.9 \cdot 10^{-8}$ с). Таким чином, стосовно комплексу 31 можна однозначно стверджувати про наявність поведінки типу молекула–магніт, тоді як у випадку інших комплексів з іонами $\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ не можна виключати магнітного впорядкування або утворення спінового скла [57].

Використання металокраунів як конструкційних блоків. Завдяки тому, що комплекси типу 12-МС-4 і 15-МС-5 зберігають свою будову у розчинах, містять вакантні аксіальні донорні позиції у іонів металів, є практично планарними, що забезпечує відсутність стеричних ушкоджень, вони є потенційно цікавими з точки зору використання їх як будівельних блоків для отримання дискретних сполук більшої ядерності та координаційних полімерів. Першим комплексом на основі металокрауну як будівельного блоку є $\{[\text{Cu}_5(\text{S-}\beta\text{-pheHA})_4(\text{NO}_3)_2][\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_4](\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_n\}$ (31), отриманий при взаємодії комплексу міді (II) типу 12-МС-4 з бензоатом міді (II) [59]. Сполука 31 є хіральним 2D-координаційним полімером, у кристалічній ґратці якої містяться порожнини розміром 8×9 Å. Сольватні молекули води, що містяться у порожнинах кристалічної ґратки комплексу 31, за даними термогравіметрії, можна видалити при температурі 110 °C. Комплекс $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{H}_2\text{O})\{\text{Cu}_5(\text{macz})_4(\text{H}_2\text{O})_3\}_2]_n$ (32), де macz^{3-} — трианіон малонмоногідроксамової кислоти, є 1D-координаційним полімером, у кристалічній ґратці якого містяться порожнини розміром $\sim 7 \times 8$ Å, є ще одним прикладом використання комплексних блоків типу 12-МС-4 для одержання сполук з пористими кристалічними ґратками [26].

Ряд цікавих сполук було отримано внаслідок взаємодії мідь (II) 12-МС-4 з нейтральними

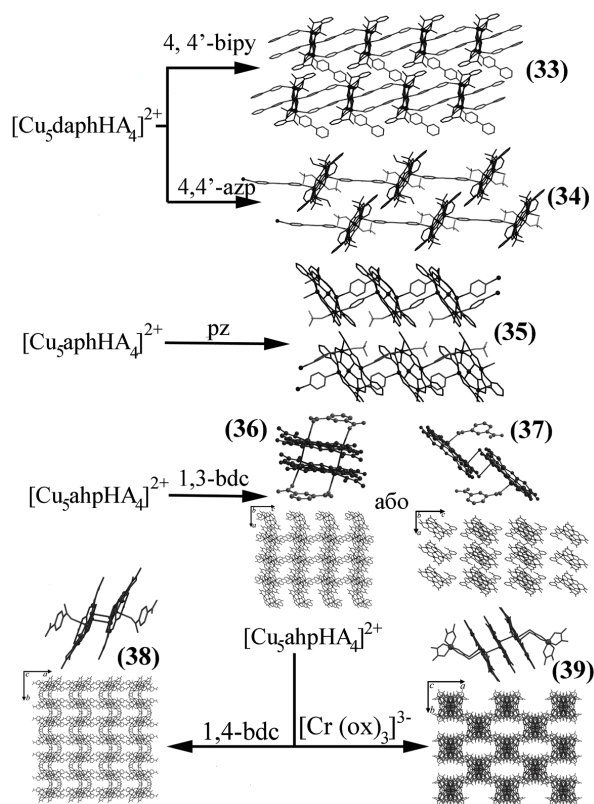


Рис. 10. Сполуки, отримані на основі Cu^{II} 12-металокраунів-4 як будівельних блоків.

N-донорними лігандами (4,4'-біпіридин (4,4'-bipy), піразин (pz) та 4,4'-азопіридин (4,4'-azp) (рис. 10). Взаємодія 4,4'-bipy з реакційною сумішшю, що містить $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ та 2-(диметиламіно)-фенілгідроксамову кислоту (H_2daphHA), веде до утворення 2D-координаційного полімеру $\{[\text{Cu}_5(\text{daphHA})_4(4,4'\text{-bipy})_3](\text{ClO}_4)_2\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (33) [60]. Дві молекули 4,4'-bipy зв'язують два сусідні фрагменти 12-МС-4 (кожна 4,4'-bipy координувана до центрального і периферійного іонів міді (II) з сусідніх металокраунових фрагментів), що приводить до утворення 1D-ланцюжків. Сусідні 1D-ланцюжки поєднуються між собою, формуючи 2D-полімер, завдяки координації третьої молекули 4,4'-bipy до двох периферійних іонів Cu^{II} з фрагментів 12-МС-4, що належать сусіднім 1D-ланцюжкам. 1D-полімери $\{[\text{Cu}_5(\text{daphHA})_4(4,4'\text{-azp})_2](\text{MeOH})_2(\text{ClO}_4)_2\}_n$ (34) та $\{[\text{Cu}_5(\text{aphHA})_4(\text{pz})_2](\text{MeOH})_3(\text{ClO}_4)_2\cdot \text{MeOH}\}_n$ (35), де H_2aphHA — 2-(аміно)-фенілгідроксамова кислота, було отримано аналогічним чином при використанні як зшиваючого агента 4,4'-azp

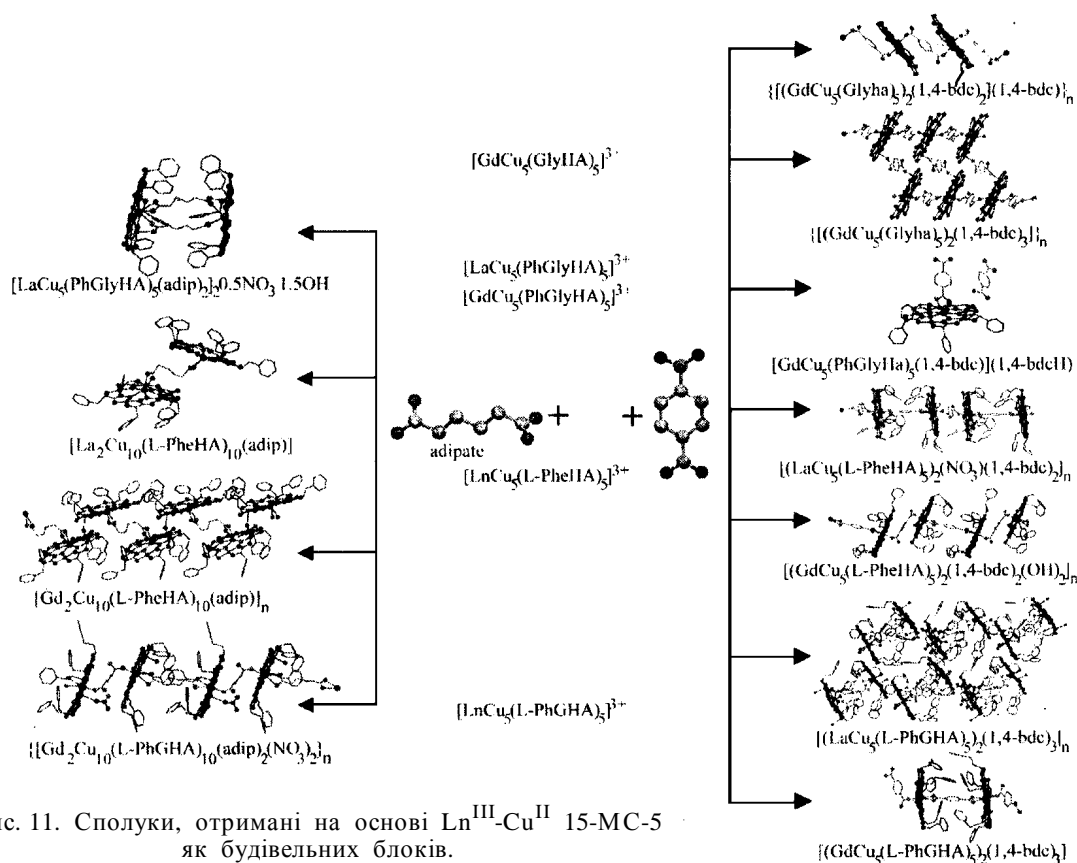


Рис. 11. Сполуки, отримані на основі $\text{Ln}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ 15-MC-5 як будівельних блоків.

або pz замість 4,4'-біру [61]. У сполуках 34 та 35 металокраунові катіони $[\text{Cu}_5\text{L}_4]^{2+}$ поєднані 4,4'-азр або pz, що містково координовані до двох периферійних іонів міді (II) з сусідніх фрагментів типу 12-MC-4.

Взаємодія 12-MC-4 з аніонними лінкерами, на відміну від сполук, отриманих при використанні нейтральних зшиваючих агентів, привела до утворення комплексів з пористими кристалічними ґратками [60]. Комплекси $[\text{Cu}_5(\text{ahpha})_4(m\text{-C}_8\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (36), $[\text{Cu}_5(\text{ahpha})_4(m\text{-C}_8\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{MeOH} \cdot \text{DMF}$ (37) та $[\text{Cu}_5(\text{ahpha})_4(p\text{-C}_8\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (38) (де ahpha^{2-} — дианіон 3-аміно-3-гідроксиімінопропангідроксмової кислоти, *m*- та *p*- $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$ — відповідні дианіони фталевих кислот, рис. 11) були отримані внаслідок взаємодії 12-MC-4 з різними полікарбоксилатами [60]. Комплекси 36–38 є дискретними сполуками, в яких завдяки особливостям упаковки (наявності водневих зв'язків або π - π -стекингу) в кристалічних ґратках є порожнини, заповнені сольватними молекулами розчинника. Взаємодія між $[\text{Cu}_5(\text{ahpha})_4]^{2+}$ та $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ приводить до утворення сімнадцятиядерного комплексу $[\text{Cu}_5(\text{ahpha})_4]_3\text{-}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2$ (39) [60]. Сполука 39 на сьогоднішній день є єдиним прикладом тримеризації металокраунів. Завдяки існуванню розгалуженої системи водневих зв'язків у кристалічній ґратці 39 є порожнини, заповнені сольватними молекулами розчинника (об'єм порожнин складає приблизно 27 % від об'єму елементарної комірки).

Більшість координаційних полімерів або дискретних комплексів на основі блоків $\text{Cu}_5\text{Ln}^{\text{III}}$ типу 15-MC-5 не є пористими [53–55, 62–64]. Взаємодія $\text{Ln}^{3+}\text{-Cu}^{2+}$ 15-MC-5 на основі різних α -аміногідроксмових кислот з адипатом або ароматичними полікарбоксилатами приводить до формування дискретних комплексів або 1D-координаційних полімерів в залежності від вибору замісника в аміногідроксмовій кислоті та іона Ln^{3+} у металокрауновому фрагменті [53, 62–64] (рис. 11). Відомо тільки декілька прикладів комплексів на основі будівельних блоків типу 15-MC-5. Взаємодія між $[\text{LaCu}_5(\text{L-pheHA})_5]^{3+}$ та $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ приводить до утворення сімнадцятиядерного комплексу $[\text{Cu}_5(\text{ahpha})_4]_3\text{-}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2$ (39) [60]. Сполука 39 на сьогоднішній день є єдиним прикладом тримеризації металокраунів. Завдяки існуванню розгалуженої системи водневих зв'язків у кристалічній ґратці 39 є порожнини, заповнені сольватними молекулами розчинника (об'єм порожнин складає приблизно 27 % від об'єму елементарної комірки).

Більшість координаційних полімерів або дискретних комплексів на основі блоків $\text{Cu}_5\text{Ln}^{\text{III}}$ типу 15-MC-5 не є пористими [53–55, 62–64]. Взаємодія $\text{Ln}^{3+}\text{-Cu}^{2+}$ 15-MC-5 на основі різних α -аміногідроксмових кислот з адипатом або ароматичними полікарбоксилатами приводить до формування дискретних комплексів або 1D-координаційних полімерів в залежності від вибору замісника в аміногідроксмовій кислоті та іона Ln^{3+} у металокрауновому фрагменті [53, 62–64] (рис. 11). Відомо тільки декілька прикладів комплексів на основі будівельних блоків типу 15-MC-5. Взаємодія між $[\text{LaCu}_5(\text{L-pheHA})_5]^{3+}$ та $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ приводить до утворення сімнадцятиядерного комплексу $[\text{Cu}_5(\text{ahpha})_4]_3\text{-}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2$ (39) [60]. Сполука 39 на сьогоднішній день є єдиним прикладом тримеризації металокраунів. Завдяки існуванню розгалуженої системи водневих зв'язків у кристалічній ґратці 39 є порожнини, заповнені сольватними молекулами розчинника (об'єм порожнин складає приблизно 27 % від об'єму елементарної комірки).

(NO₃)_{2.5}(OH)_{0.5}, де L-pheHA — L-фенілаланін-гідроксамат діаніон, і пімелатом літію (Li₂pim) приводить до утворення комплексу [LaCu₅(L-pheHA)₅(pim)_{1.5}]₂ (40), у кристалічній ґратці якого знаходяться канали з діаметром 2.4 нм (43 % об'єму елементарної комірки) [65]. Десольвований зразок комплексу 40 практично не адсорбує нітроген, що може свідчити про колапс структури внаслідок видалення молекул води. Однак десольвований зразок комплексу [LaCu₅(L-pheHA)₅(pim)_{1.5}]₂ має здатність адсорбувати метилоранж з ацетонового розчину. Ще один пористий 1D-координаційний полімер {[GdCu₅(GlyHA)₅(H₂O)₂ (GdCu₅(GlyHA)₅(H₂O)₃(m-C₈H₄O₄)₃)]_n (де GlyHA²⁻ — це діаніон гліцингідроксамової кислоти) було отримано внаслідок взаємодії [GdCu₅(GlyHA)₅(NO₃)₂(H₂O)₆](NO₃)₃·5H₂O та натрієвої солі ізопталевої кислоти [66]. Активованний зразок комплексу адсорбує 0.1 см³/г метанолу з газової фази при 293 К.

Таким чином, металокрауни на основі гідроксамових кислот є одним з цікавих класів поліядерних комплексів завдяки різноманіттю їх структурних підтипів, легкістю отримання, нетривіальним оптичним і магнітним властивостям. Можливість використання металокраунів як конструкційних блоків для створення координаційних полімерів з пористими кристалічними ґратками дозволяє розглядати цей клас комплексів як основу для створення мультифункціональних матеріалів.

РЕЗЮМЕ. Обзор посвящен сравнительно новому классу полиядерных комплексов, координационных аналогов краун-эфиров — металлокраунам. Данный класс соединений в последние годы интенсивно исследуется благодаря целому спектру нетривиальных свойств — магнитных, сорбционных и люминесцентных, что может позволить в будущем использовать данные соединения в качестве основы для создания мультифункциональных материалов. С учетом многочисленности и разнообразия структурных типов рассмотрены основные особенности строения металлокраунов, полученных только на основе гидроксамовых кислот.

Ключевые слова: металлокрауны, структурные типы, гидроксамовые кислоты, полиядерные комплексы.

SUMMARY. In this review we discuss a comparatively new class of polynuclear complexes, coordination

analogues of crown ethers — metallacrowns. This class of coordination compounds is being intensively investigated due to the whole range of their non-trivial properties (i.e. magnetic, luminescent and sorption). This could allow the following usage of metallacrowns for the multifunctional materials creation. The general structural features of different types of hydroxamate-based metallacrowns are described in review.

Keywords: metallacrowns, structural types, hydroxamic acids, polynuclear complexes.

ЛІТЕРАТУРА

1. Pecoraro V.L. // *Inorg. Chim. Acta.* -1989. -№ 155. -P. 171—173.
2. Lah M.S., Pecoraro V.L. // *J. Amer. Chem. Soc.* -1989. -№ 111. -P. 7258—7259.
3. Lah M.S., Kirk M.L., Hatfield W., Pecoraro V.L. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* -1989. -P. 1606—1608.
4. Mezei G., Zaleski C.M., Pecoraro V.L. // *Chem. Rev.* -2007. -№ 107. -P. 4933—5003.
5. Saalfrank R.W., Trummer S., Reimann U. et al. // *Angew. Chem.* -2000. -№ 39. -P. 3492—3494.
6. Saalfrank R.W., Low N., Hampel F., Stachel H. // *Ibid.* -1996. -№ 35. -P. 2209—2210.
7. Trofimenko S. // *Chem. Rev.* -1972. -**72**. -P. 497—509.
8. Tsuda A., Hirahara E., Kim Y.-S. et al. // *Angew. Chem.* -2004. -**43**. -P. 6327—6331.
9. Gibney B.R., Stemmler A.J., Pilotek S. et al. // *Inorg. Chem.* -1993. -**32**. -P. 6008—6015.
10. Butcher R.J., O'Connor C.J., Sinn E. // *Inorg. Chem.* -1981. -**20**, № 2. -P. 537—545.
11. Hulsbergen F.B., ten Hoedt R.W.M., Verschoor G.C. et al. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* -1983. -P. 539—545.
12. Zaleski C.M., Tricard S., Depperman E.C. et al. // *Inorg. Chem.* -2011. -**50**. -P. 11348—11352.
13. Gibney B.R., Wang H., Kampf J.W., Pecoraro V.L. // *Ibid.* -1996. -**35**. -P. 6184—6193.
14. Daly C.I., Zeller M., Zaleskia C.M. // *Acta Cryst. E.* -2014. -**70**. -P. 494—498.
15. Dendrinou-Samara C., Psomas G., Iordanidis L. et al. // *Chem. Eur. J.* -2001. -**7**, № 23. -P. 5041—5051.
16. Azar M.R., Boron T.T., Lutter J.C. et al. // *Inorg. Chem.* -2014. -**53**. -P. 1729—1742.
17. Lah M.S., Pecoraro V.L. // *Comments Inorg. Chem.* -1990. -**11**, № 2—3. -P. 59—84.
18. Lah M.S., Gibney B.R., Tierney D.L. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* -1993. -**115**. -P. 5857—5858.
19. Kurzak B., Farkas E., Glowiak T., Kozłowski H. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* -1991. -P. 163—167.
20. Beccia M.R., Garcia B., Garcia-Tojal J. et al. // *Dalton Trans.* -2014. -**43**. -P. 9271—9282.
21. Dallavalle F., Tegoni M. // *Polyhedron* -2001. -**20**. -P. 2697—2704.
22. Halfen J.A., Bodwin J.J., Pecoraro V.L. // *Inorg. Chem.* -1998. -**37**. -P. 5416—5417.

23. Pavlishchuk A.V., Satska Yu.A., Kolotilov S.V., Fritsky I.O. // *Ibid.* -2015. -**5**, № 1. -P. 5—25.
24. Gibney B.R., Kessissoglou D.P., Kampf J.W., Pecoraro V.L. // *Ibid.* -1994. -**33**. -P. 4840—4849.
25. Song Y., Liu J.-C., Liu Y.-J. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* -2000. -**305**. -P. 135—142.
26. Gumienna-Kontecka E., Golenya I.A., Dudarenko N.M. et al. // *New J. Chem.* -2007. -**31**. -P. 1798—1805.
27. Gaynor D., Starikova Z.A., Haase W., Nolan K.B. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* -2001. -**27**. -P. 1578—1581.
28. Careri M., Dallavalle F., Tegoni M., Zagnoni I. // *J. Inorg. Biochem.* -2003. -**93**. -P. 174—180.
29. Tegoni M., Ferretti L., Sansone F. et al. // *Chem. Eur. J.* -2007. -**13**. -P. 1300—1308.
30. Jankolovits J., Kampf J.W., Pecoraro V. L. // *Inorg. Chem.* -2013. -**52**, № 9. -P. 5063—5076.
31. McDonald C., Sanz S., Brechin E.K. et al. // *RSC Adv.* -2014. -**4**, № 72. -P. 38182—38191.
32. Psomas G., Stemmler A.J., Dendrinou-Samara C. et al. // *Inorg. Chem.* -2001. -**40**. -P. 1562—1570.
33. Psomas G., Stemmler A.J., Dendrinou-Samara C. et al. // *Ibid.* -2001. -**40**. -P. 1562—1570.
34. Alexiou M., Tsivikas I., Dendrinou-Samara C. et al. // *J. Inorg. Biochem.* -2003. -**93**. -P. 256—264.
35. Quan-Wen Li, Jun-Liang Liu, Jian-Hua Jia et al. // *Chem. Commun.* -2015. -**51**. -P. 10291—10294.
36. Jankolovits J., Kampf J.W., Pecoraro V.L. // *Inorg. Chem.* -2014. -**53**, №14 -P. 7534—7546.
37. Jankolovits J., Andolina C.M., Kampf J.W. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* -2011. -**50**. -P. 9660—9664.
38. Trivedi E.R., Eliseeva S.V., Jankolovits J. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* -2014. -**136**. -P. 1526—1534.
39. Happ P., Rentschler E. // *Dalton Trans.* -2014. -**43**. -P. 15308—5312.
40. Stemmler A.J., Kampf J.W., Kirk M.L. et al. // *Inorg. Chem.* -1999. -**38**. -P. 2807—2817.
41. Seda S.H., Janczak J., Lisowski J. // *Inorg. Chem. Commun.* -2006. -**9**. -P. 792—796.
42. Jankolovits J., Kampf J.W., Pecoraro V.L. // *Polyhedron*. -2013. -**52**. -P. 491—499.
43. Dendrinou-Samara C., Papadopoulos A.N., Malamataris D.A. et al. // *J. Inorg. Biochem.* -2005. -**99**. -P. 864—875.
44. Kessissoglou D.P., Kampf J.W., Pecoraro V.L. // *Polyhedron*. -1994. -**13**, № 9. -P. 1379—1391.
45. Tigyer B.R., Zeller M., Zaleskia C. M. // *Acta Cryst.* -2012. -**68**. -P. 1521—1522.
46. Katkova M.A., Zabrodina G.S., Muravyeva M.S. et al. // *Inorg.Chem.Comm.* -2014. -**52**. -P. 31—33.
47. Safyanova I.S., Golenya I.A., Pavlenko V.A. et al. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* -2015. -**641**, № 12—13. -P. 2326—2332.
48. Stemmler A.J., Kampf J.W., Pecoraro V.L. // *Angew. Chem. Int Ed. Engl.* -1996. -**35**, № 23/24. -P. 2841—2843.
49. Seda S.H., Janczak J., Lisowski J. // *Eur. J. Inorg. Chem.* -2007. -P. 3015—3022.
50. Саф'янова І.С., Голеня І.О., Павленко В.О., Фрицький І.О. // *Укр. хім. журн.* -2014. -**80**, № 12. -С. 78—82.
51. Stemmler A.J., Barwinski A., Baldwin M.J. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* -1996. -**118**. -P. 11962—11963.
52. Jankolovits J., Lim C.-S., Mezei G. et al. // *Inorg. Chem.* -2012. -**51**. -P. 4527—4538.
53. Cutland A.D., Halfen J.A., Kampf J.W., Pecoraro V.L. // *J. Amer. Chem. Soc.* -2001. -**123**. -P. 6211—6212.
54. Cutland-Van Noord A.D., Kampf J.W., Pecoraro V.L. // *Angew. Chem. Int. Ed.* -2002. -**41**, № 24. -P. 4667—4670.
55. Zaleski C.M., Depperman E.C., Kampf J.W. et al. // *Inorg. Chem.* -2006. -**45**. -P. 10022—10024.
56. Golenya I.A., Gumienna-Kontecka E., Boyko A.N. et al. // *Ibid.* -2012. -**51**. -P. 6221—6227.
57. Boron T.T., Kampf J.W., Pecoraro V.L. // *Ibid.* -2010. -**49**. -P. 9104—9106.
58. Fan Cao, Suna Wang, Dacheng Li et al. // *Ibid.* -2013. -**52**. -P. 10747—10755.
59. Bodwin J.J., Pecoraro V.L. // *Ibid.* -2000. -**39**. -P. 3434—3435.
60. Pavlishchuk A.V., Kolotilov S.V., Zeller M. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* -2011. -P. 4826—4836.
61. McDonald C., Whyte T., Taylor S. M. et al. // *Cryst. Eng. Comm.* -2013. -**15**. -P. 6672—6681.
62. Lim C.-S., Van Noord A.C., Kampf J.W., Pecoraro V.L. // *Eur. J. Inorg. chem.* -2007. -P. 1347—1350.
63. Lim C.-S., Kampf J.W., Pecoraro V.L. // *Inorg. Chem.* -2009. -**48**. -P. 5224—5233.
64. Grant J.T., Jankolovits J., Pecoraro V.L. // *Ibid.* -2012. -**51**. -P. 8034—8041.
65. Lim C.-S., Jankolovits J., Kampf J.W., Pecoraro V.L. // *Chem. Asian J.* -2010. -**5**. -P. 46—49.
66. Pavlishchuk A.V., Kolotilov S.V., Zeller M. et al. // *Inorg.Chem.* -2014. -**53**. -P. 1320—1330.

Металокрауни — клас поліядерних координаційних сполук, що є структурними та функціональними аналогами краун-ефірів. Вперше цей клас комплексів було отримано більш ніж два десятиліття тому, проте і нині вони є цікавим об'єктом для дослідження молекулярної будови, супрамолекулярної архітектури та багатьох фізико-хімічних властивостей. В останні роки інтерес до металокраунів обумовлено насамперед можливістю створення нових магнітних, сорбційних та люмінесцентних мультифункціональних матеріалів і нанокомпозитів на їх основі. На сьогоднішній день синтезовано металокрауни з похідними карбонових кислот, піразолу, триазолу, оксимів та гідроксамових кислот. Широкий вибір органічних лігандів, що можуть виступати основою для створення металокраунів, призвів до різноманіття їх структурних типів. У даному огляді ми зосередили увагу на структурних особливостях металокраунів, одержаних з гідроксамовими кислотами.