

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А. В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

На правах рукописи

БУШУЕВ Марк Борисович

**КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА, МЕДИ, ЦИНКА И КАДМИЯ
С ПОЛИДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ – ПРОИЗВОДНЫМИ АЗИНОВ
И АЗОЛОВ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПОЛИМОРФИЗМ,
ТЕРМИЧЕСКИ- И СВЕТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ПЕРЕХОДЫ**

02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание учёной степени
доктора химических наук

Новосибирск – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОСНОВНЫЕ СОКРАЩЕНИЯ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	12
1.1. Введение	12
1.2. Комплексы с пиразолилпиримидинами	12
1.2.1. Комплексы с 2-(1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)пиримидинами, 4-(1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)пиримидинами и 5-(1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)пиримидинами	12
1.2.2. Комплексы с 4,6- <i>бис</i> (1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)пиримидинами	30
1.2.3. Комплексы с 2,4(6)- <i>бис</i> (1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)пиримидинами	34
1.2.4. Комплексы с 2,4,6- <i>трис</i> (1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)пиримидинами	35
1.2.5. Комплексы с пиразолилпиримидинами: заключение	36
1.3. Люминесценция комплексов цинка(II) и меди(I), внутримолекулярный перенос протона в возбуждённом состоянии и термически активированная замедленная флуоресценция	38
1.3.1. Люминесценция комплексов меди(I) и цинка(II)	38
1.3.2. Внутримолекулярный перенос протона в возбуждённом состоянии и термически активированная замедленная флуоресценция.....	39
1.3.3. Люминесценция комплексов меди(I) и цинка(II): заключение	42
1.4. Спиновый переход в комплексах железа(II)	42
1.4.1. Спиновый переход: общие аспекты	42
1.4.2. Строение комплексов и спиновый переход	46
1.4.3. Структура комплексов, полиморфизм и спиновый переход в твёрдой фазе	51
1.4.4. Спиновый переход с термическим гистерезисом	52
1.4.5. Комплексы, демонстрирующие спиновый переход с широкой петлёй гистерезиса	53
1.4.6. Спиновый переход: заключение	65
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	67
2.1. Методология исследования	67
2.1.1. Синтез и характеристика соединений	67
2.1.2. Исследования спинового перехода	67
2.1.3. Исследования люминесцентных свойств	69
2.2. Методики синтеза	70
2.2.1. Комплексы меди(II) и меди(I) с бидентатными и <i>бис</i> -бидентатными пиразолилпиримидиновыми лигандами	70
2.2.2. Комплексы меди(II) и меди(I,II) с тридентатными лигандами	73
2.2.3. Комплексы меди(I), меди(I,II) и меди(II) с 4-(3,5-дифенил-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)-6- <i>R</i> -пиримидинами	76
2.2.4. Комплексы цинка(II) и кадмия(II) с производными 2- и 4-(1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)пиримидина	82

2.2.5. Комплексы меди(II) и кадмия(II) с 3,5-дизамещёнными производными 4 <i>H</i> -1,2,4-триазол-4-амина	84
2.2.6. Комплексы цинка(II) с производными 2-(2 <i>H</i> -имидазол-2-ил)пиридина и 4-(1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)-6-(2-гидроксифенил)пиримидина	87
2.2.7. Комплексы железа(II) с гекса- и тетрадентатными лигандами	88
2.2.8. Комплексы железа(II) с производными 4 <i>H</i> -1,2,4-триазола	91
2.2.9. Комплексы железа(II) с N,N,N-тридентатными лигандами	96
3. КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II), МЕДИ(I,II), МЕДИ(I), ЦИНКА(II) И КАДМИЯ(II) С БИ-ДЕНТАТНЫМИ, БИС-БИДЕНТАТНЫМИ И ТРИДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ	103
3.1. Комплексы меди(II) и меди(I) с бидентатными и бис-бидентатными лигандами ..	103
3.1.1. Комплексы меди(II) с изомерными 4-(1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)пиримидинами	103
3.1.2. Комплексы меди(II) и меди(I) с 2-(1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)пиримидинами	109
3.1.3. Комплексы меди(II) с 4,6-бис(1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)пиримидинами	112
3.2. Комплексы меди(II) и меди(I,II) с тридентатными лигандами	113
3.2.1. Комплексы меди(II) с 2-(пиридин-2-ил)-4(6)-(1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)пиримидинами	114
3.2.2. Комплексы меди(II) и меди(I,II) с 2,4(6)-бис(1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)пиримидинами	120
3.3. Комплексы меди(I), меди(I,II) и меди(II) с производными 4-(3,5-дифенил-1<i>H</i>-пиразол-1-ил)пиримидина	123
3.3.1. Комплексы галогенидов меди(I) и меди(II) с 4-(3,5-дифенил-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)-6-пиперидинопиримидином	123
3.3.2. Комплексы тетрафторобората меди(I) и меди(II) с 4-(3,5-дифенил-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)-6-пиперидинопиримидином	127
3.3.3. Комплексы галогенидов меди(I) с 4-(3,5-дифенил-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)-6-морфолинопиримидином	130
3.3.4. Комплексы галогенидов меди(I) с 4-(3,5-дифенил-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)-6-феноксипиримидином	132
3.3.5. Комплексы галогенидов меди(I,II) с 4-(3,5-дифенил-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)-6- <i>R</i> -пиримидинами	133
3.3.6. Люминесценция комплексов меди(I).....	138
3.4. Комплексы цинка(II) и кадмия(II) с би- и тридентатными пиразолилпиримидиновыми лигандами	147
3.4.1. Комплексы цинка(II) и кадмия(II) с 4-(3,5-дифенил-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)-6-пиперидинопиримидином	147
3.4.2. Комплекс цинка(II) с 4-(3,5-дифенил-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)-6-морфолинопиримидином ..	150
3.4.3. Комплекс цинка(II) с 4-(3,5-дифенил-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)-6-феноксипиримидином ...	151
3.4.4. Комплексы цинка(II) и кадмия(II) с тридентатным лигандом – производным 2-(1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)пиримидин-4-карбоновой кислоты	152
3.4.5. Люминесценция комплексов цинка(II) и кадмия(II)	153
3.5. Комплексы меди(II) и кадмия(II) с 3,5-дизамещёнными производными 4<i>H</i>-1,2,4-триазол-4-амина	155
3.5.1. Комплексы меди(II) и кадмия(II) с 3,5-дифенил-4 <i>H</i> -1,2,4-триазол-4-амином	155
3.5.2. Комплексы меди(II) и кадмия(II) с 3,5-бис(пиримидин-2-ил)-4 <i>H</i> -1,2,4-триазол-4-амином	157

3.6. Внутримолекулярный перенос протона в комплексах цинка(II) и люминесценция	160
4. КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА(II) С БИ-, ТРИ- И ПОЛИДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ	175
4.1. Комплексы железа(II) с гекса- и тетрадентатными лигандами	175
4.1.1. Комплексы железа(II) с гексадентатными лигандами	175
4.1.2. Разнолигандные комплексы железа(II) с тетра- и бидентатными лигандами	180
4.2. Комплексы железа(II) с производными 4<i>H</i>-1,2,4-триазола	181
4.2.1. Комплексы железа(II) с 4-алкил-4 <i>H</i> -1,2,4-триазолами	181
4.2.2. Комплекс нитрата железа(II) с 4-амино-1,2,4-триазолом	195
4.2.3. Внедрение комплекса железа(II) с 4-амино-1,2,4-триазолом в полимерную матрицу	210
4.2.4. Высокоспиновый комплекс железа(II) с 3,5-(пиримидин-2-ил)-4 <i>H</i> -1,2,4-триазол-4-амином	213
4.3. Комплексы железа(II) с N,N,N-тридентатными лигандами	217
4.3.1. Комплексы железа(II) с 2,4(6)- <i>бис</i> (1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)пиримидинами	217
4.3.2. Полиморфизм и спиновый переход в системе [FeL ²³ ₂](BF ₄) ₂ – H ₂ O – EtOH (L ²³ = 2-(пиримидин-2-ил)-4-(3,5-диметил-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)-6-метилпиримидин)	225
4.3.3. Комплексы железа(II) с изомерными N,N,N-тридентатными лигандами – производными пиримидина	251
4.3.4. Влияние заместителей в лигандном остове на спиновый переход	256
4.3.5. Комплексы гексафторфосфата железа(II)	262
4.3.6. Комплексы железа(II) с N,N,N-тридентатными лигандами на основе пиримидина: основные тенденции и настройка поля лигандов	267
4.4. Кинетика спинового перехода	268
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	282
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	283
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	286

ОСНОВНЫЕ СОКРАЩЕНИЯ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

pz – пиразольный цикл

pyr – пиримидиновый цикл

ESIPT – внутримолекулярный перенос протона в возбуждённом состоянии (excited state intramolecular proton transfer)

GSIPT – внутримолекулярный перенос протона в основном состоянии (ground state intramolecular proton transfer)

TADF – термически активированная замедленная флуоресценция (thermally activated delayed fluorescence)

MLCT – перенос заряда металл–лиганд (metal-to-ligand charge transfer)

LMCT – перенос заряда лиганд–металл (ligand-to-metal charge transfer)

LL* – внутрелигандный переход

НОМО – высшая занятая молекулярная орбиталь (highest occupied molecular orbital)

LUMO – низшая свободная молекулярная орбиталь (lowest unoccupied molecular orbital)

λ_{exc} – длина волны возбуждающего света

λ_{em} – длина волны, на которой регистрируется эмиссия

k – константа скорости

k_f – константа скорости излучательного перехода

k_{nr} – константа скорости безызлучательного перехода

k_{isc} – константа скорости интеркомбинационной конверсии синглет→триплет

k_{risc} – константа скорости интеркомбинационной конверсии триплет→синглет

E – энергия активации

LS – низкоспиновое состояние (low spin state)

HS – высокоспиновое состояние (high spin state)

LIESST – светоиндуцированный спиновый переход (light induced excited spin state trapping)

$10Dq$ – параметр расщепления кристаллическим полем

Π – энергия спаривания электронов

C – теплоёмкость

C_p – теплоёмкость при постоянном давлении

$T_{1/2}$ – температура, при которой доли высокоспиновой и низкоспиновой фракций равны друг другу

T_c – температура максимальной скорости изменения магнитного момента при изменении температуры

$T_{c\uparrow}$ – температура максимальной скорости изменения магнитного момента при изменении температуры при нагревании

$T_{c\downarrow}$ – температура максимальной скорости изменения магнитного момента при изменении температуры при охлаждении

ΔH – энтальпия спинового перехода

ΔS – энтропия спинового перехода

χ_M – молярная магнитная восприимчивость

$\mu_{\text{эф}}$ – эффективный магнитный момент

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Комплексы металлов с N-донорными азаароматическими лигандами являются одними из центральных объектов исследования в области неорганической химии. С одной стороны, такое положение дел связано с крайне широким набором свойств комплексов металлов с N-донорными лигандами. С другой стороны, это связано с возможностями модификации органического лигандного остова, что позволяет влиять на свойства получаемых комплексов и, в определённой мере, проводить тонкую настройку целевого свойства. Всё это делает данный класс комплексов практически неисчерпаемым источником соединений, свойства которых интересны как с точки зрения фундаментальной науки, так, во многих случаях, и с точки зрения науки о материалах.

Исследование таких процессов, как люминесценция и спиновый переход (*spin transition*, *spin crossover*) в комплексах металлов с N-донорными лигандами важно как для понимания механизмов, лежащих в основе этих процессов, так и для создания новых материалов на основе комплексов, проявляющих эти свойства. Хотя эти процессы могут быть индуцированы различными способами, существуют основные, достаточно традиционные для каждого из этих случаев, способы их индуцирования. Так, традиционным способом индуцирования спинового перехода является термический, тогда как люминесценция, как правило, исследуется при фото- и электровозбуждении. Определённым гибридом термически- и светоиндуцированных процессов является термически активированная замедленная флуоресценция (*thermally activated delayed fluorescence*). Соединения, демонстрирующие термически активированную замедленную флуоресценцию, являются перспективными материалами для создания светоизлучающих диодов (*light emitting diodes*, *organic light emitting diodes*). Комплексы, демонстрирующие спиновый переход, особенно резкий переход с термическим гистерезисом, вызывают интерес как потенциальные материалы для создания систем записи и хранения информации. Хотя исследования в той области химии, в рамках которой выполнена данная диссертация, ведутся давно (включая исследование фотофизических и фотохимических свойств комплексов металлов и процессов переключения спинового состояния в этих соединениях), проблемы и лакуны, существующие в данной области, весьма многообразны. Они подробно анализируются в обзоре литературы к данной диссертации. Отметим наиболее значимые среди них.

– Проблема синтеза флуорофоров, демонстрирующих свойства, нетипичные для “обычных”/“конвенциональных” флуорофоров (*conventional fluorophores*), например, двойную эмиссию (*dual emission*), замедленную флуоресценцию и чувствительность эмиссии к длине волны возбуждающего света. Проблемой является и установление фотофизических/фотохимических механизмов, лежащих в основе таких свойств.

– Проблема синтеза комплексов, демонстрирующих спиновый переход с широкой петлёй термического гистерезиса. Связанной с ней является проблема понимания причин возникновения термического гистерезиса. Эти проблемы лишь обостряются тем фактом, что традиционная стратегия синтеза комплексов, показывающих спиновый переход с гистерезисом, основанная на синтезе координационных полимеров, дала, как это ни парадоксально, меньше ярких результатов, чем синтез одноядерных комплексов.

Таким образом, фундаментальные исследования в области координационной химии металлов с N-донорными азаароматическими лигандами с прицелом на получение соединений, демонстрирующих свойства, связанные с термически- и светоиндуцированными переходами,

а также понимание факторов, контролирующего проявление и характер этих свойств, принадлежат к числу актуальных и очень интересных задач химии.

Степень разработанности темы. В диссертации мы делаем вклад в решение проблем, стоящих перед исследователями в данной области, на примере комплексов железа, меди, цинка и кадмия с производных азолов (пиразол, имидазол, триазол) и азинов (пиридин, пиримидин), в частности, с «гибридными» лигандами, объединяющими два или более азольных и азиновых циклов в одной молекуле. До наших работ в литературе отсутствовали данные по:

- синтезу комплексов меди, цинка и кадмия с пиразолилпиримидиновыми лигандами, демонстрирующих люминесценцию;

- синтезу комплексов, демонстрирующих одновременно эмиссию, зависящую от длины волны возбуждающего света, термически активированную замедленную флуоресценцию и внутримолекулярный перенос протона в возбуждённом состоянии;

- синтезу комплексов железа(II) с N,N,N-тридентатными лигандами – 2-(азинил)-4(6)-азолилпиримидинами и 2,4(6)-диазолилпиримидинами, демонстрирующих спиновый переход;

- синтезу комплексов железа(II) с изомерными лигандами, демонстрирующих спиновый переход с термическим гистерезисом.

Цель работы: разработка подходов к синтезу комплексов металлов, обладающих эмиссией в различных областях спектра, в том числе люминесцентным откликом на изменение внешних условий, а также комплексов, демонстрирующих резкий спиновый переход с термическим гистерезисом, на основе N-донорных лигандов – производных азолов и азинов.

Для достижения поставленной цели решались **следующие задачи:**

- синтез и исследование превращений комплексов меди(I), меди(I,II) и меди(II) с азолилпиримидиновыми лигандами;

- синтез комплексов цинка(II) и кадмия(II) с азолилпиримидиновыми лигандами;

- исследование люминесценции комплексов меди, цинка и кадмия в широком диапазоне условий (длина волны возбуждающего света, температура);

- установление факторов, в том числе, связанных со структурой N-донорных лигандов, составом и строением комплексов, ответственных за наблюдаемые тенденции в изменении структур комплексов и их свойств, в том числе, люминесцентных;

- синтез комплексов железа(II) с би-, три- и полидентатными лигандами, демонстрирующих спиновый переход в твёрдом теле и в растворах;

- установление факторов, связанных со структурой N-донорных лигандов и твёрдых фаз комплексов, ответственных за спиновое состояние комплексов, температуру и характер спиновых переходов, в том числе резких переходов с термическим гистерезисом;

- исследование кинетики спиновых переходов в области петли термического гистерезиса, в том числе определение возможных кинетических моделей и оценка кинетических параметров переходов;

- определение условий синтеза комплексов железа, меди, цинка и кадмия в виде полиморфных/сольватоморфных модификаций и исследование их превращений.

Научная новизна.

- Проведены систематические исследования в области координационной химии железа(II), меди(I), меди(I,II) и меди(II), цинка(II) и кадмия(II) с пиразолилпиримидиновыми лигандами, в том числе, с такой малоисследованной группой лигандов, как 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидины, и новыми классами би- и тридентатных лигандов – 4-(1*H*-пиразол-1-ил)-6-(2-

гидроксифенил)пиримидинами, 2,4(6)-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинами, 2-(пиридин-2-ил)-4(6)-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинами и 2-(1*H*-пиразол-1-ил)-4(6)-(пиридин-2-ил)пиримидинами. Показано, что полученные комплексы являются перспективной платформой для исследования свойств, связанных с термически- и светоиндуцированными переходами. Разработаны методики синтеза порядка 150 новых комплексов.

– Получены первые представители принципиально нового класса флуорофоров, обладающих повышенным откликом на изменение внешних условий и демонстрирующих эмиссию, чувствительную к температуре и длине волны возбуждающего света. Уникальная комбинация люминесцентных свойств комплексов данного класса, связанных с одновременным наблюдением внутримолекулярного переноса протона в возбуждённом состоянии, термически активированной замедленной флуоресценции и, по нашим данным, нарушением правила Кашчи-Вавилова, обнаружена впервые.

– Получены новые классы комплексов железа(II) с N,N,N-тридентатными лигандами – 2,4(6)-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинами, 2-(пиридин-2-ил)-4(6)-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинами и 2-(1*H*-пиразол-1-ил)-4(6)-(пиридин-2-ил)пиримидинами – демонстрирующих спиновый переход в твёрдом теле и в растворах, в том числе кооперативный спиновый переход с гигантской петлёй термического гистерезиса шириной до 150К. Найдены условия синтеза комплексов в виде многочисленных полиморфных и сольватоморфных модификаций и условия переходов между этими модификациями. Исследовано влияние условий синтеза и термического циклирования комплексов на характеристики спинового перехода.

– Впервые исследована кинетика перехода из низкоспинового состояния в высокоспиновое в изотермическом и неизотермическом режимах и получены оценки кинетических параметров, описывающих кооперативный спиновый переход. Проведены систематические исследования перехода из высокоспинового состояния в низкоспиновое в области петли термического гистерезиса. Определены характерные типы кинетики спинового перехода в области петли термического гистерезиса (сигмоидальная, замедляющаяся).

– Установлены факторы, связанные со структурой би-, три- и полидентатных N-донорных лигандов – производных азолов и азинов, ответственные за стабилизацию низкоспинового и высокоспинового состояний комплексов железа(II) или реализацию спинового перехода. Среди этих факторов можно выделить следующие: изменение размера хелатного цикла; замена пиридинового фрагмента в лигандном остове на пиримидиновый; замена пиразольного фрагмента в лигандном остове на пиридиновый; замещение в лигандном остове; изменение положения («рокировка») неодинаковых азолильных/азинильных групп между положениями 2 и 4(6) пиримидинового цикла N,N,N-тридентатных «трёхъядерных» лигандов с центральным пиримидиновым фрагментом.

Методология работы. Диссертационная работа выполнена в области координационной химии комплексов переходных металлов с N-донорными лигандами. Основная часть работы посвящена синтезу комплексов железа(II), меди(I), меди(I,II), меди(II), цинка(II) и кадмия(II) с производными азолов и азинов (в том числе изомерными), исследованию их превращений (включая переходы между полиморфными/сольватоморфными модификациями), изучению их люминесценции и переходов между низкоспиновым и высокоспиновым состояниями. Характеризацию комплексных соединений проводили адекватным набором методов (элементный анализ, ЯМР-спектроскопия (¹H, комплексы цинка(II) и меди(I)), Мёссбауэровская спектроскопия (комплексы железа(II)), электроспрей масс-спектрометрия, рентгеноструктурный

и рентгенофазовый анализ, магнетохимия (комплексы железа(II), меди(II) и меди(I,II)), калориметрия, ИК- и электронная спектроскопия). Исследование люминесценции и спинового перехода проводили в большинстве случаев для твёрдых фаз и, в ряде случаев, в растворах.

Теоретическая и практическая значимость. Получены новые классы люминесцирующих комплексов ионов металлов, имеющих электронную конфигурацию d^{10} – меди(I), цинка(II) и кадмия(II) – с би- и тридентатными азолилазиновыми лигандами. Получены первые представители принципиально нового класса люминесцирующих соединений – комплексов цинка(II) с N,N-хелатообразующими производными 4-(1*H*-пиразол-1-ил)-6-(2-гидроксибензил)пиримидина, имеющими короткую внутримолекулярную водородную связь O–H \cdots N (O \cdots N \approx 2.6 Å) и демонстрирующих люминесцентный отклик на изменение длины волны возбуждающего света и изменение температуры, связанный с такими процессами, как термически активированная замедленная флуоресценция, внутримолекулярный перенос протона в возбуждённом состоянии и нарушение правила Каши-Вавилова, что открывает новые возможности для синтеза люминесцирующих материалов, обладающих повышенным откликом на изменение внешних условий. Продемонстрирована принципиальная возможность использования комплексов меди(I) с пиразолилпиримидиновыми лигандами в качестве светоизлучающих компонентов электролюминесцентных устройств.

На основе N,N,N-тридентатных лигандов – производных пиримидина получены новые классы комплексов железа(II), демонстрирующих спиновый переход в твёрдом теле и в растворах. Показана возможность настройки температуры спинового перехода при внутрилигандном замещении. Обнаружены уникальные перспективы использования пиримидинового ядра для синтеза N,N,N-тридентатных лигандов, связанные, в том числе, и с возможностью синтеза изомерных серий лигандов, что позволяет исследовать влияние изомерии N,N,N-тридентатных лигандов – производных пиримидина, на спиновый переход. Получены фазы комплексов железа(II), демонстрирующие спиновый переход с термическим гистерезисом, в том числе с гигантским термическим гистерезисом (до 150K).

Исследован полиморфизм и сольватоморфизм комплекса нитрата железа(II) с 4-амино-4*H*-1,2,4-триазолом и обнаружена возможность обратимого переключения режимов спинового перехода. Полученная нами информация о переключении режимов спинового перехода в этом комплексе значима в силу уникального с практической точки зрения сочетания свойств этого комплекса (спиновый переход с гистерезисом около комнатной температуры, выраженный термохромизм, низкая цена и доступность), что делает его перспективным объектом для возможных практических приложений, например, в качестве термохромного индикатора. Предложен подход к внедрению комплексов железа(II) с 4*H*-1,2,4-триазолами в полимерную матрицу, что позволяет создавать термохромные плёнки, демонстрирующие резкий переход окраски розовый–белый и вапохромное поведение.

Значимость и научная новизна работы, а также актуальность темы исследования, подтверждаются тем фактом, что наша статья **Bushuev M.B., Nikolaenkova E.B., Krivopalov V.P.** Non-isothermal kinetics of spin crossover // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. V. 19. N 26. P. 16955-16959 получила статус «*Hot Paper*», а статья Berezin A.S., Vinogradova K.A., Krivopalov V.P., Nikolaenkova E.B., Plyusnin V.F., Kupryakov A.S., Pervukhina N.V., Naumov D.Y., **Bushuev M.B.** Excitation-wavelength-dependent emission and delayed fluorescence in a proton transfer system // *Chem. Eur. J.* 2018. V. 24. P. 12790-12795 – статус «*Very Important Paper*».

На защиту выносятся:

- подходы к синтезу комплексов меди, цинка и кадмия, обладающих эмиссией, в том числе, зависящей от температуры и длины волны возбуждающего света;
- подходы к синтезу комплексов железа, демонстрирующих спиновый переход в твёрдом теле и в растворах, в том числе, новых классов комплексов железа, а также полиморфных и сольватоморфных модификаций комплексов железа;
- закономерности влияния строения (в том числе размера хелатного цикла, замещения в лигандном остове, модификации лигандного остова, изомерии) молекул би-, три- и полидентатных лигандов – производных азолов и азинов, на состав, строение и свойства комплексов;
- тенденции в изменении люминесцентных свойств в рядах комплексов меди, цинка и кадмия с би- и тридентатными азолилазиновыми лигандами;
- тенденции в изменении спинового состояния и характеристик спинового перехода, в том числе перехода с термическим гистерезисом, в рядах комплексов железа.

Личный вклад автора. Цели настоящего исследования, задачи и стратегия их решения определены автором диссертации. Разработка методов синтеза комплексных соединений проводилась автором либо под его руководством. Большая часть результатов исследования магнитных свойств комплексов, включая исследования кинетики спинового перехода, анализ, обработку и интерпретацию выполнена автором. Интерпретация и обработка данных химического, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, данных электронной, ИК- и мёссбауэровской спектроскопии, результатов исследования люминесцентных свойств выполнялась автором лично или совместно с коллегами – специалистами в соответствующих областях. Часть экспериментальной работы выполнена соискателем во время пост-докторской стажировки в группе электронных явлений в неорганических соединениях Ph.D. С.А. Борща и Ph.D. Г.С. Матузенко лаборатории химии Высшей нормальной школы Лиона (Франция). Подготовка, написание и опубликование большинства статей по теме диссертации выполнялось автором при участии соавторов. Под руководством автора подготовлена и защищена диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук К.А. Виноградовой в 2015 г [1].

Степень достоверности результатов исследования определяется их воспроизводимостью и согласованностью данных, полученных различными методами.

Соответствие специальности 02.00.01 – неорганическая химия. Диссертационная работа соответствует п.2 «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами» и п.5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на многочисленных отечественных и международных конференциях и семинарах: II Всероссийской конференции «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики» (Новосибирск, 2004); VII конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Новосибирск, 2004); 5-ом семинаре СО РАН – УРО РАН «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 2005); XV Международной конференции по химической термодинамике в России (Москва, 2005); XXII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Кишинев, 2005); XV International Conference «Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry» (Кишинёв, 2006); XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007); XXIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Одесса, 2007); International Con-

ference on Molecule-based Magnets ICMM-2008 (Флоренция, 2008); Первой Всероссийской научной конференции «Методы исследования состава и строения функциональных материалов» (Новосибирск, 2009); XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Санкт-Петербург, 2009); 7-ом семинаре СО РАН – УРО РАН «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 2010); VII Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров «КЛАСТЕР-2012» (Новосибирск, 2012); 7th Russian-French Workshop on Nanosciences and Nanotechnologies (Новосибирск 2013); International conference «Organometallic and Coordination Chemistry: Fundamental and Applied Aspects» (Нижний Новгород, 2013); 2-ой Всероссийской научной конференции «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» (Новосибирск, 2013); 9-ом семинаре СО РАН – УРО РАН «Термодинамика и материаловедение», посвященном памяти академика Ф.А. Кузнецова (Новосибирск, 2014); VI Razuvaev lectures, «Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges» (Нижний Новгород, 2015); International Conference on Coordination Chemistry (ICCC 2016) (Брест, 2016); VII International conference «High-spin molecules and molecular magnets» (Новосибирск, 2016); Core-to-Core / Leverhulme Trust 5th Joint Workshop on Organic Electronics of Highly-Correlated Molecular Systems (Новосибирск, 2016); Всероссийской научной конференции с международным участием «Современные проблемы органической химии» (Новосибирск, 2017); IX International Voevodsky Conference Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes (VVV-100) (Новосибирск, 2017); 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry (Нижний Новгород, 2017); XIV Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, 2017); 4th EuCheMS Inorganic Chemistry Conference EICC-4 (Копенгаген, 2017); The 6th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC6) (Мельбурн, 2017); XXIII международной конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (Краснодар 2017); III International Conference «Spin Physics, Spin Chemistry, Spin Technology (SPCT-2018)» (Новосибирск, 2018) и других.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 39 статей в профильных рецензируемых журналах, входящих в международные базы научного цитирования Web of Science и Scopus, из них 27 статей – в международных журналах и 12 – в российских, а также тезисы 39 докладов на международных и всероссийских конференциях.

Объём и структура работы. Диссертация изложена на 321 странице, содержит 287 рисунков и 27 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы (509 наименований).

Исследования выполнялись по планам научно-исследовательских работ ИНХ СО РАН, а также в рамках проектов Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) под руководством автора диссертации: «Разработка подходов к синтезу комплексов железа(II) с гибридными азагетероароматическими би- и тридентатными лигандами, обладающих кооперативным высокотемпературным спиновым переходом» (№ 12-03-31032); «Комплексы железа(II) с производными пиримидина: изомерия, полиморфизм, наночастицы, спиновый переход» (№15-03-05374); «Комплексы цинка(II) с производными пиримидина и имидазола: люминесценция и внутримолекулярный перенос протона» (№18-43-540016).

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Введение

Центральными темами диссертации являются синтез и исследование спинового перехода в комплексах железа(II) с би- и полиидентатными азотсодержащими лигандами – производными азолов и азинов, а также синтез и исследование свойств, главным образом, люминесцентных, в комплексах меди и цинка. Учитывая это, в обзоре литературы мы сосредоточим наше внимание на следующих темах.

Во-первых, мы проанализируем данные о комплексах металлов с пиразолилпиримидиновыми лигандами, способах координации лигандов, структурах и свойствах получаемых комплексов металлов с этими лигандами. Наше внимание к этому классу соединений обусловлено тем, что комплексы металлов с этими лигандами занимают, пожалуй, центральное место в данной диссертации.

Во-вторых, мы рассмотрим некоторые особенности и механизмы люминесценции комплексов таких металлов, как цинк(II) и медь(I). Заметим, что в возбуждении эмиссии этих соединений значимую роль играют не только переходы, возбуждаемые светом определённой длины волны, но и термически индуцированные переходы, ведущие к термически активированной замедленной флуоресценции (thermally activated delayed fluorescence, TADF). Возможность реализации TADF открывает перспективы, актуальные для создания люминесцентных устройств. Кроме этого, мы проанализируем литературные данные по соединениям, демонстрирующим внутримолекулярный перенос протона в возбужденном состоянии (excited state intramolecular proton transfer, ESIPT). Будет уделено внимание уникальным особенностям систем, проявляющим ESIPT, по сравнению с “конвенциональными”/“обычными” флуорофорами (conventional fluorophores).

– В третьих, мы рассмотрим некоторые моменты, связанные со спиновым переходом. Поскольку данная проблематика исключительно широка, мы сосредоточим наше внимание на спиновом переходе, главным образом, в комплексах железа(II). Мы рассмотрим происхождение этого явления и основные факторы, которые надо учитывать при синтезе комплексов, демонстрирующих спиновый переход. Поскольку одной из целей нашего исследования является не только синтез таких соединений, но и исследование переключения спинового состояния в области петли гистерезиса, мы дадим обзор комплексов, которые показывают спиновый переход с широкой петлёй гистерезиса, и отметим основные лакуны и проблемы, существовавшие в данной области до начала наших работ по этой тематике.

1.2. Комплексы с пиразолилпиримидинами

1.2.1. Комплексы с 2-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинами, 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинами и 5-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинами

Серия работ в области координационной химии комплексов переходных металлов с пиразолилпиримидинами была выполнена Иващенко и его коллегами [2-7]. По реакциям солей соответствующих металлов с 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидиновым лигандом L^(a) в смесях этанол/бензол или в этаноле при мольных соотношениях 1 : 1 и 1 : 2 они синтезировали комплексы CoL^(a)X₂ (X = Cl, Br) и CoL^(a)₂Cl₂ (Рис. 1). Спектроскопические данные указывают на то, что

соединения $\text{CoL}^{(a)}\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) имеют тетраэдрическое строение координационного узла, комплекс $\text{CoL}^{(a)}_2\text{Cl}_2$ – октаэдрическое [2,3]. Авторы предполагают наличие внутримолекулярных водородных связей $\text{N-H}\cdots\text{X}$ в этих комплексах.

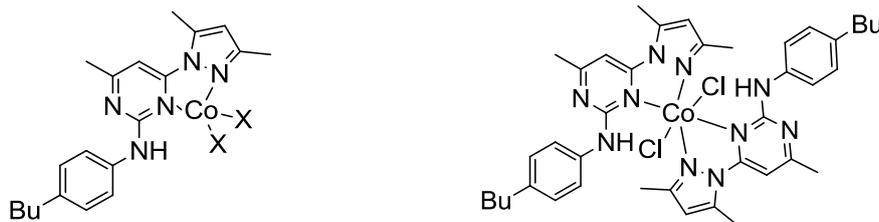


Рис. 1. Предполагаемое строение комплексов кобальта(II) с L^a .

С аналогичными 2-(1H-пиразол-1-ил)пиримидиновыми лигандами $\text{Me-L}^{(t)}$, $\text{Pr-L}^{(t)}$ Иващенко с соавторами синтезировали комплексы $\text{Co}(\text{Me-L}^{(t)})\text{X}_2$ и $\text{Co}(\text{Pr-L}^{(t)})\text{X}_2$ ($\text{L}^n = \text{Me-L}^{(t)}, \text{Pr-L}^{(t)}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) (Рис. 2). Комплексы получали по реакциям соответствующих лигандов и $\text{CoX}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при соотношении 1 : 1 в EtOH . Данные лиганды интересны тем, что допускают два варианта ориентации пиразолильной группы относительно пиримидинового цикла благодаря возможности вращения относительно связи C-N . Авторы попытались установить строение комплексов по данным элементного анализа, электронной и ИК-спектроскопии. Данные электронной спектроскопии, весьма информативные в данном случае, указывают на тетраэдрическое строение координационного узла. Данные ИК-спектроскопии, относящиеся к колебаниям связи N-H , авторы интерпретируют, как указывающие на наличие изомерных молекул в твёрдой фазе комплексов $\text{Co}(\text{Me-L}^{(t)})\text{X}_2$. В одном случае строение изомера таково, что в его молекуле образуется короткая внутримолекулярная водородная связь $\text{N-H}\cdots\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), в другом случае за счёт поворота пиразолильной группы относительно связи C-N возможность образования внутримолекулярной водородной связи исчезает [3].

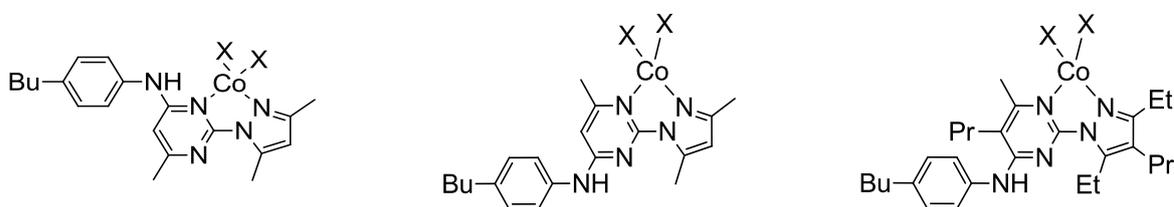


Рис. 2. Предполагаемое строение молекул $\text{Co}(\text{Me-L}^{(t)})\text{X}_2$ (слева и по центру) и $\text{Co}(\text{Pr-L}^{(t)})\text{X}_2$ (справа).

В противоположность комплексам с лигандом $\text{Me-L}^{(t)}$, комплексы с его аналогом $\text{Pr-L}^{(t)}$ – $\text{Co}(\text{Pr-L}^{(t)})\text{X}_2$ – по данным ИК-спектроскопии не образуют внутримолекулярных водородных связей. Анализируя данные электронной спектроскопии тетраэдрических комплексов, авторы предположили наличие примесей, содержащих ионы Co^{2+} в октаэдрическом окружении. Учитывая это, они решили проверить возможность синтеза октаэдрических комплексов с лигандами $\text{Me-L}^{(t)}$ и $\text{Pr-L}^{(t)}$ (Рис. 3). Для этого они провели реакции солей CoX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) с соединениями $\text{Me-L}^{(t)}$ и $\text{Pr-L}^{(t)}$ при соотношении металл : лиганд 1 : 2.

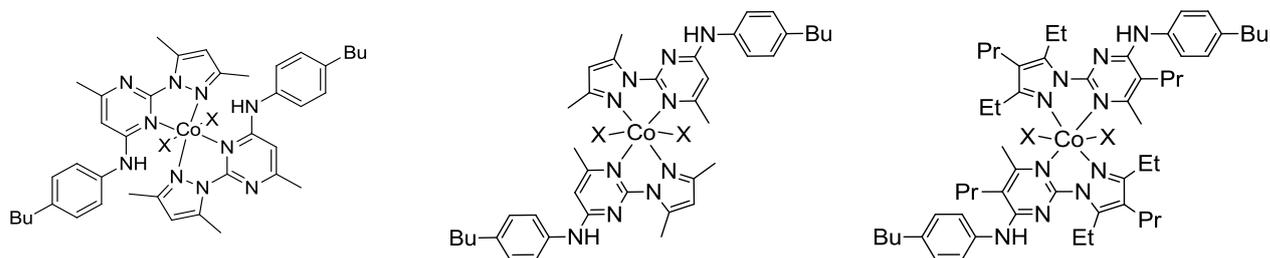


Рис. 3. Предполагаемое строение молекул $\text{Co}(\text{Me-L}^{(t)})_2\text{X}_2$ (слева и по центру) и $\text{Co}(\text{Pr-L}^{(t)})_2\text{X}_2$ (справа).

Комплексы $\text{Co}(\text{Pr-L}^{(l)})_2\text{X}_2$, подобно своим тетраэдрическим аналогам $\text{Co}(\text{Pr-L}^{(l)})\text{X}_2$, не имеют внутримолекулярной водородной связи $\text{N-H}\cdots\text{X}$, тогда как твёрдые фазы $\text{Co}(\text{Me-L}^{(l)})_2\text{X}_2$, как и соответствующие тетраэдрические комплексы $\text{Co}(\text{Me-L}^{(l)})\text{X}_2$, содержат оба типа изомерных молекул – как с внутримолекулярной водородной связью $\text{N-H}\cdots\text{X}$, так и без неё (Рис. 3) [2].

Иващенко с коллегами модифицировали лигандный остов, заменив *n*-бутилфенильный фрагмент как в 2-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидиновом, так и в 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидиновом остове на замещённую триазиольную группу. Эта модификация позволила ввести в состав молекул лигандов дополнительную донорную группу и изменить способ координации лиганда. Авторы синтезировали серию комплексов галогенидов меди(II) и кобальта(II): $\text{Co}(\text{L}^b)\text{Cl}_2$, $\text{Co}(\text{L}^c)\text{Cl}_2$, $\text{Co}(\text{L}^u)\text{X}_2$, $\text{Co}(\text{Et-L}^u)\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), $\text{Cu}(\text{Et-L}^u)\text{Cl}_2$ (Рис. 4). Эти соединения получали по реакциям соответствующих галогенидов кобальта(II) и меди(II) с новыми лигандами при мольном соотношении реагентов 1 : 1 в этанольных растворах. Как и в других своих работах, исследователи устанавливали возможное строение полученных комплексов по данным о стехиометрии соединений и косвенных методов (рентгеноэлектронная, электронная и ИК-спектроскопия, измерение магнитной восприимчивости). Наиболее вероятное строение этих комплексов показано на рисунке 4. Молекулы лигандов координируются к ионам Co^{2+} и Cu^{2+} тридентатно-циклическим способом с замыканием двух металлоциклов. Координационный узел ионов Co^{2+} и Cu^{2+} дополняется двумя координированными галогенид-ионами. На основании данных ИК-спектроскопии авторы делают вывод о наличии внутримолекулярных водородных связей $\text{N-H}\cdots\text{X}$ [4].

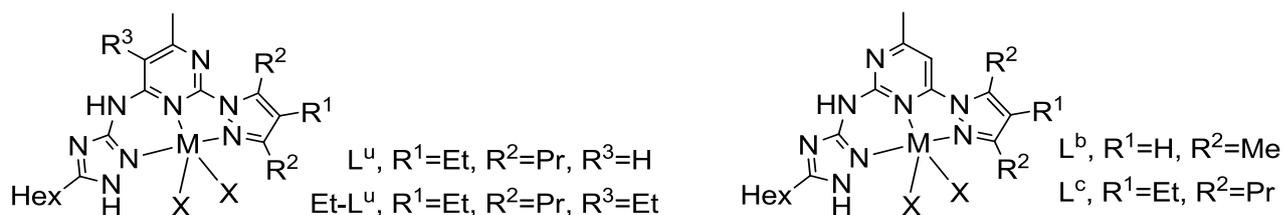


Рис. 4. Предполагаемое строение $\text{Co}(\text{L}^b)\text{Cl}_2$, $\text{Co}(\text{L}^c)\text{Cl}_2$, $\text{Co}(\text{L}^u)\text{X}_2$, $\text{Co}(\text{Et-L}^u)\text{X}_2$, $\text{Cu}(\text{Et-L}^u)\text{Cl}_2$.

По реакциям соответствующих солей с соединением $\text{HL}^{(s)}$ при мольном соотношении $\text{M}:\text{HL}^{(s)} = 1 : 2$ авторы синтезировали комплексы $\text{M}(\text{HL}^{(s)})_2\text{X}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; \text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{X} = \text{Cl}$) (Рис. 5) [5]. В растворе лиганд $\text{HL}^{(s)}$ находится в виде двух таутомерных форм (Рис. 5).

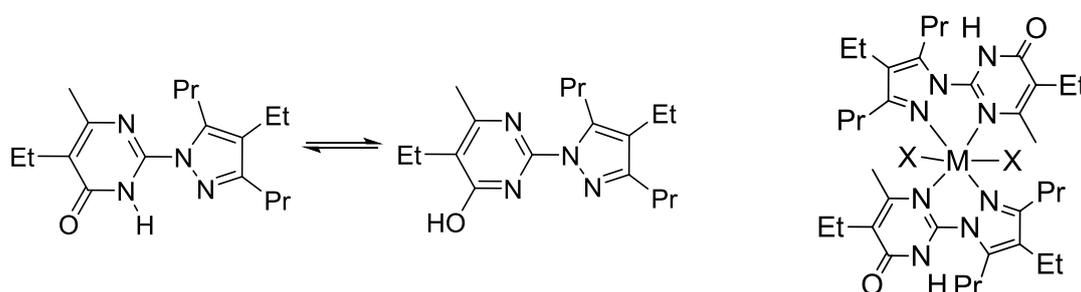


Рис. 5. Таутомерия соединения $\text{HL}^{(s)}$ (слева) и предполагаемое строение комплексов $\text{M}(\text{HL}^{(s)})_2\text{X}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; \text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{X} = \text{Cl}$) (справа).

На основании данных электронной спектроскопии, ИК-спектроскопии, определения электропроводности авторы делают предположение об октаэдрической координации ионов металлов в полученных соединениях и стабилизации молекулы лиганда в виде кето-формы.

В качестве логического продолжения исследования комплексообразования лиганда $\text{HL}^{(s)}$ Иващенко с соавторами синтезировали ряд комплексов с депротонированной формой ли-

ганда [5]. Комплексы $M(L^{(s)})_2$ ($M = Ni, Co$) получали по реакциям $HL^{(s)}$ и $Co(As)_2$ в присутствии KOH в этаноле ($KOH : HL^{(s)} : Co = 2 : 2 : 1$). Кроме этих соединений авторы получили комплексы $Ni(HL^{(s)})_2X_2$ ($X = NO_3^-, SCN^-$) (Рис. 6) по реакциям соответствующих солей NiX_2 с лигандом $HL^{(s)}$ при соотношении металл : лиганд 1 : 2, и, наряду с ними, комплексы $Co(HL^{(s)})X_2$ ($X = Cl, Br, I$) по реакциям CoX_2 с $HL^{(s)}$ при соотношении металл : лиганд 1 : 1. Исходя из данных электронной спектроскопии, а также по результатам исследования магнитных свойств комплексов, авторы делают вывод об октаэдрическом строении координационного узла в комплексах $Co(HL^{(s)})_2Cl_2$, $Co(HL^{(s)})_2Br_2$ и $Ni(HL^{(s)})_2X_2$ [5]. Соединения $Co(L^{(s)})_2$ и $Ni(L^{(s)})_2$ имеют, по-видимому, полимерное строение, которое достигается благодаря координации к молекулам $M(L^{(s)})_2$ донорных атомов соседних молекул $M(L^{(s)})_2$. По данным электронной спектроскопии и результатам измерения магнитной восприимчивости исследователи делают вывод о тетраэдрическом строении комплексов $Co(HL^{(s)})X_2$ [5,6]. Авторы исследовали возможность экстракционного разделения ионов Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} с использованием реагента $HL^{(s)}$. Для пары медь-железо максимальное разделение было достигнуто в солянокислых, сернокислых и азотнокислых средах, для пары медь-кобальт – в сернокислых средах [7].

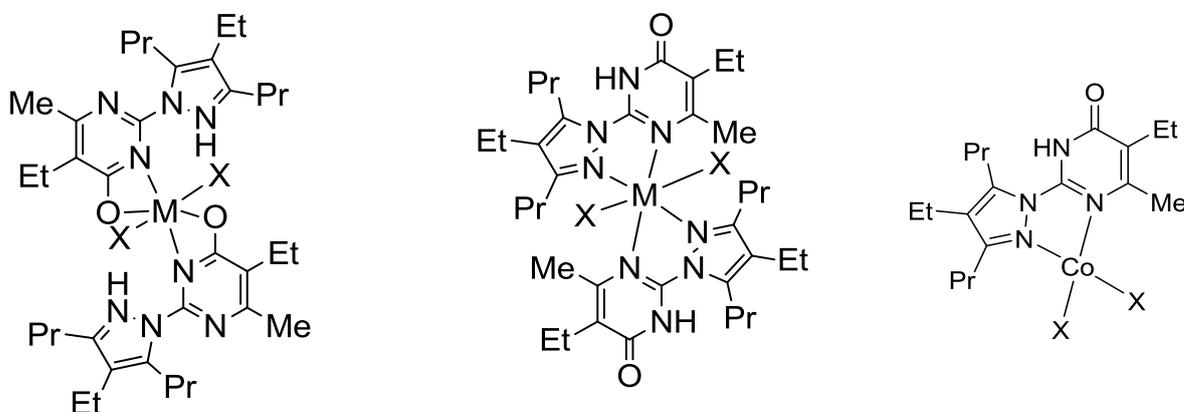


Рис. 6. Предполагаемое строение комплексов $Co(HL^{(s)})_2Cl_2$, $Co(HL^{(s)})_2Br_2$, $Ni(HL^{(s)})_2X_2$ и $Co(HL^{(s)})X_2$.

В 1989 г Стил и Констебл синтезировали 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидин ($L^{(d)}$) и 2-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидин ($L^{(v)}$) [8,9]. Комплексы $[Ru(bipy)_2L^{(n)}](PF_6)_2$ ($L^{(n)} = L^{(d)}, L^{(v)}$) синтезировали по реакции $[Ru(bipy)_2Cl_2]$ с соединениями $L^{(d)}$ и $L^{(v)}$ в присутствии NH_4PF_6 в водно-этанольном растворе (Рис. 7). Синтез комплексов $[Ru(L^{(n)})_3](PF_6)_2$ ($L^{(n)} = L^{(d)}, L^{(v)}$) проводили по реакции комплекса $[Ru(dmsO)_2Cl_2]$ с соединениями $L^{(d)}$ и $L^{(v)}$ в присутствии NH_4PF_6 . Комплексы охарактеризованы данными анализа и ЯМР (1H и ^{13}C). Предполагается бидентатно-циклическая координация молекул $L^{(d)}$ и $L^{(v)}$ в составе комплексов [10].

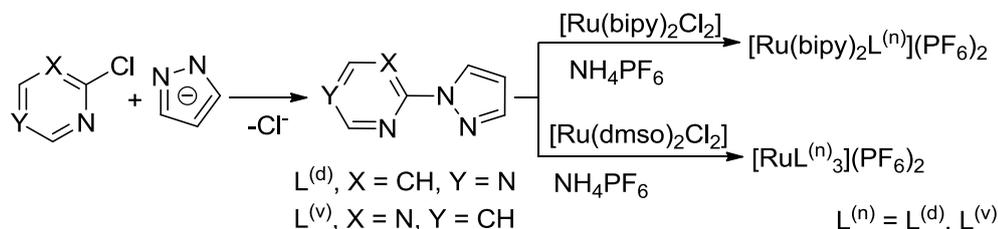


Рис. 7. Синтез комплексов $[Ru(bipy)_2L^{(n)}](PF_6)_2$ и $[Ru(L^{(n)})_3](PF_6)_2$.

Одноядерный комплекс $[MoL^{(g)}O_2Cl]$ был синтезирован Кар с сотрудниками при кипячении смеси $MoO_2(асас)_2$ и соединения $L^{(g)}$ в присутствии HCl при мольном соотношении $Mo : L^{(g)} = 2 : 1$ (Рис. 8) [11]. В этих условиях происходит конденсация соединения $L^{(g)}$ и ацетилацетонат-иона с образованием комплекса молибдена(VI) с лигандом $L^{(g)}$.

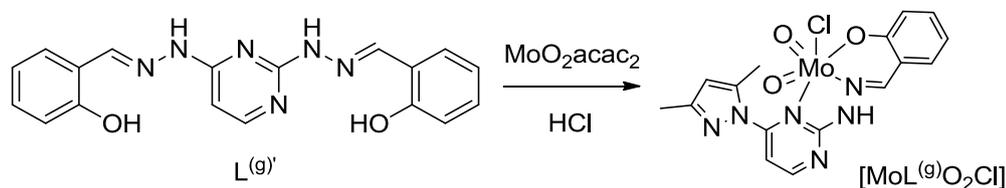


Рис. 8. Синтез комплекса $[\text{MoL}^{(g)}\text{O}_2\text{Cl}]$.

Манзано с коллегами синтезировала ряд комплексов с 2-(1H-пиразол-1-ил)пиримидинами $L^{(v)}$ и 3,5-Ме- $L^{(v)}$ (Рис. 9) [12]. Комплексы $[\text{Pd}(L^n)\text{Cl}_2]$ ($L^n = L^{(v)}, \text{Me-Me-L}^{(v)}$) получали по реакции лигандов L^n и комплексов $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ в ТГФ при комнатной температуре. По схожей методике были синтезированы соединения $[\text{Pd}(L^n)\text{ClMe}]$ ($L^n = L^{(v)}, 3,5\text{-Me-L}^{(v)}$), источником ионов Pd^{2+} выступал $\text{PdClMe}(\text{COD})$. После пропускания CO через раствор комплексов $[\text{Pd}(L^n)\text{ClMe}]$ ($L^n = L^{(v)}, 3,5\text{-Me-L}^{(v)}$) были получены соединения $[\text{Pd}(L^n)\text{Cl}(\text{COMe})]$, причём в случае $L^n = 3,5\text{-Me-L}^{(v)}$ наблюдали образование двух пространственных изомеров, которые отличаются между собой положениями хлорид-иона и COMe-группы. Наличие двух изомерных форм авторы объясняют невысокой энергией активации разрыва связи Pd–N в растворе.

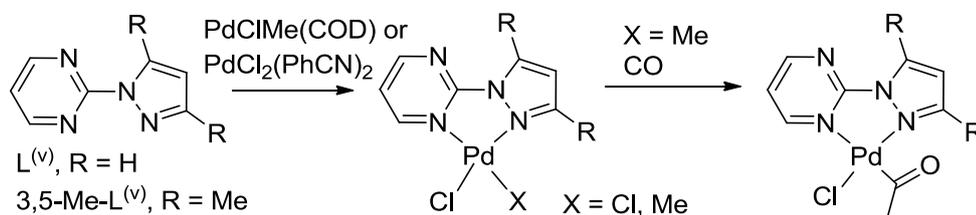


Рис. 9. Синтез комплексов $[\text{Pd}(L^n)\text{Cl}_2]$, $[\text{Pd}(L^n)\text{ClMe}]$ и $[\text{Pd}(L^n)\text{Cl}(\text{COMe})]$ ($L^n = L^{(v)}, 3,5\text{-Me-L}^{(v)}$).

Комплекс $[\text{Pd}^{(v)}\text{Cl}(\text{COMe})]$ является одноядерным, атом палладия находится в квадратном окружении, молекула $L^{(v)}$ координирована бидентатно-циклическим способом. На основании данных элементного анализа, ЯМР и ИК-спектроскопии авторы предполагают, что строение других комплексов Pd(II) аналогично $[\text{Pd}^{(v)}\text{Cl}(\text{COMe})]$ [12]. Комплекс $[\text{Pd}^{(v)}(\text{NCCCH}_3)_2](\text{BF}_4)_2$ синтезировали по реакции $[\text{Pd}(\text{NCCCH}_3)_2](\text{BF}_4)_2$ и $L^{(v)}$ в ТГФ, его строение аналогично вышеописанным комплексам Pd(II) [12].

Комплексы $[\text{Ag}(L^{(v)})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ и $[\text{Cu}(L^{(v)})_2](\text{PF}_6)$ (Рис. 10) синтезированы при мольном соотношении $\text{M} : L^{(v)} = 1 : 2$. Комплекс $[\text{Ag}(L^{(v)})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ получен по реакции AgCF_3SO_3 и $L^{(v)}$ в ТГФ при длительном перемешивании в условиях отсутствия освещения. Комплекс $[\text{Cu}(L^{(v)})_2](\text{PF}_6)$ синтезирован по реакции $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{PF}_6)$ и $L^{(v)}$ в Me_2CO . Комплексы имеют ионное строение. Атом металла находится в искажённо-тетраэдрическом окружении, координационный узел MN_4 . Комплекс *транс*- $[\text{RuL}^{(v)}\text{Cl}_2(\text{COD})]$ синтезировали при длительном нагревании эквимольных количеств $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$ и $L^{(v)}$ в ТГФ (Рис. 10) [12].

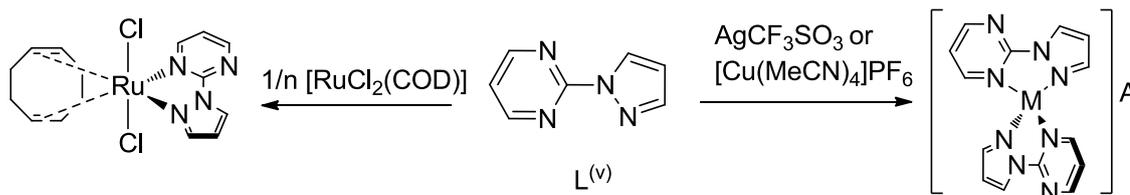


Рис. 10. Синтез комплексов $[\text{Ag}(L^{(v)})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)$, $[\text{Cu}(L^{(v)})_2](\text{PF}_6)$ и *транс*- $[\text{RuL}^{(v)}\text{Cl}_2(\text{COD})]$.

Комплексы $[\text{Pd}(\text{Ar})_2L^{(v)}]$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{F}_5, \text{C}_6\text{HF}_4$) (Рис. 11) получали по реакции $L^{(v)}$ и $[\text{Pd}(\text{Ar})_2(\text{COD})]$ при мольном соотношении 1 : 1 в ТГФ. Синтез проводили при длительном

перемешивании реакционной смеси. Синтез $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{L}^{(v)}]$ из смеси $\text{L}^{(v)}$ и $\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{THF})_2$ (мольное соотношение 1 : 1) в CH_2Cl_2 не требует длительного перемешивания. Строение комплексов установлено по данным ^1H , ^{13}C и ^{19}F ЯМР и ИК-спектроскопии [13].

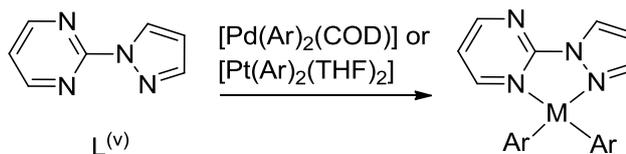


Рис. 11. Синтез комплексов $[\text{Pd}(\text{Ar})_2\text{L}^{(v)}]$ и $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{L}^{(v)}]$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{F}_5, \text{C}_6\text{HF}_4$).

В 2012 году Канелас с соавторами опубликовали статьи, посвящённые синтезу комплексов $[\text{CuL}^{(v)}\text{Cl}_2]$, $[\text{CuL}^{(v)}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$, $[\text{CuL}^{(v)}_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ и $[\text{CuL}^{(v)}(\text{NO}_3)_2]_n$ (Рис. 12) [14,15]. Их синтезировали по реакциям солей $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и лиганда $\text{L}^{(v)}$ в ацетоне. Комплекс $[\text{CuL}^{(v)}\text{Cl}_2]$ имеет молекулярное одноядерное строение, координационный узел – квадрат CuN_2Cl_2 . Комплекс $[\text{CuL}^{(v)}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ имеет ионное строение, атом меди находится в искажённом октаэдрическом окружении, молекулы воды находятся в аксиальных позициях октаэдра, экваториальные позиции заняты атомами N двух молекул $\text{L}^{(v)}$. Комплекс $[\text{CuL}^{(v)}_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ также является ионным соединением, однако, в отличие от предыдущего комплекса, во внутреннюю сферу входит только одна молекула воды, координационный узел атома меди с координационным числом 5 – тригональная бипирамида. Комплекс $[\text{CuL}^{(v)}(\text{NO}_3)_2]_n$ является полимером, координационный узел атомов меди – квадратная пирамида. В структурах комплексов $[\text{CuL}^{(v)}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ и $[\text{CuL}^{(v)}_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ найдены взаимодействия анион... π -система, в комплексе $[\text{CuL}^{(v)}\text{Cl}_2]$ таких взаимодействий не наблюдается. В структуре полимерного комплекса $[\text{CuL}^{(v)}(\text{NO}_3)_2]_n$ обнаружено взаимодействие анион... π -система между концевыми ионами NO_3^- и пиразольными кольцами, полимерные цепочки связаны друг с другом водородными связями, а также π - π -стекингом [14].

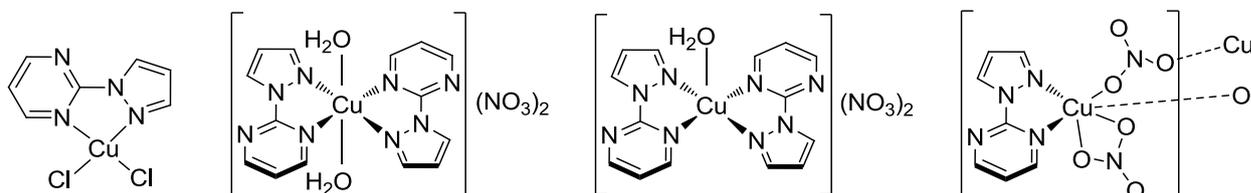


Рис. 12. Строение комплексов $[\text{CuL}^{(v)}\text{Cl}_2]$, $[\text{CuL}^{(v)}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$, $[\text{CuL}^{(v)}_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ и $[\text{CuL}^{(v)}(\text{NO}_3)_2]_n$.

Комплексы $[\text{ZnL}^{(v)}_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Zn}_2\text{L}^{(v)}_2\text{Cl}_4]$ получены по реакциям ZnCl_2 и $\text{L}^{(v)}$ в ацетоне при соотношениях металл : лиганд 1 : 1 и 1 : 2 соответственно (Рис. 13). По данным рентгеноструктурного анализа комплекс $[\text{ZnL}^{(v)}_2\text{Cl}_2]$ имеет одноядерное строение, атом цинка находится в октаэдрическом окружении; комплекс $[\text{Zn}_2\text{L}^{(v)}_2\text{Cl}_4]$ имеет двухъядерное строение, при этом оба атома цинка находятся в тетраэдрическом окружении и соединены друг с другом двумя мостиковыми атомами Cl. В обеих структурах найдены супрамолекулярные ассоциаты, образованные за счёт π - π -стекинга и взаимодействий анион... π -система [15].

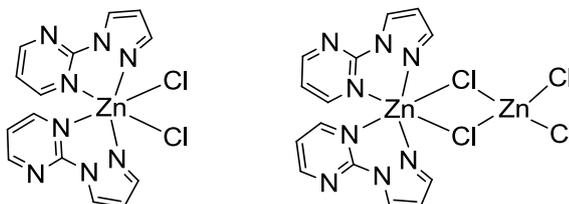


Рис. 13. Строение комплексов $[\text{ZnL}^{(v)}_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Zn}_2\text{L}^{(v)}_2\text{Cl}_4]$.

Саха и Мукерджи получили комплексы $M(\text{Me-Me-L}^{(v)})_3X_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($X = \text{ClO}_4^-$, BF_4^- , I^- ; $n = 0, 2$; $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$). Их получали по реакциям $\text{Me-Me-L}^{(v)}$ и соответствующей соли в EtOH [16]. Комплекс $\text{Cu}(\text{Me-Me-L}^{(v)})_3\text{I}_2$ синтезировали по реакции $\text{Cu}(\text{Me-Me-L}^{(v)})_3(\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и KI . Мольное соотношение $M : \text{Me-Me-L}^{(v)}$ составляло $1 : 3$. Строение комплексов установлено по данным электронной и ИК-спектроскопии, магнитной восприимчивости и измерений электропроводности в растворе (Рис. 14). Измерения электропроводности комплексов в ацетонитриле показали, что они являются ионными соединениями, во внутренней сфере находятся молекулы $\text{Me-Me-L}^{(v)}$, противоионы находятся во внешней координационной сфере. Водные растворы комплексов через некоторое время меняют окраску, что, по-видимому, свидетельствует об их диссоциации [16].

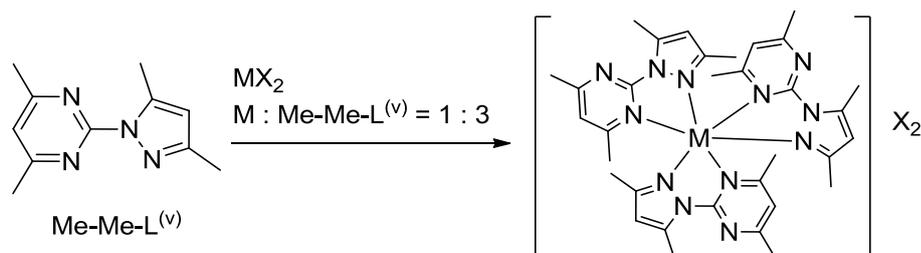


Рис. 14. Синтез и предполагаемое строение комплексов $M(\text{Me-Me-L}^{(v)})_3X_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Позже эти авторы сообщили о синтезе новых комплексов с лигандом $\text{Me-Me-L}^{(v)}$ [17]. По реакциям лиганда и солей MX_2 ($M = \text{Co}, \text{Ni}$; $X = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- , BF_4^- , SCN^-) были получены комплексы $[M(\text{Me-Me-L}^{(v)})_2X_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 2$). По аналогичной методике были синтезированы комплексы $[\text{Cu}(\text{Me-Me-L}^{(v)})X_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($X = \text{Cl}^-$, Br^-). Комплекс $[\text{Cu}(\text{Me-Me-L}^{(v)})(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ получали в две стадии. На первой стадии получали раствор комплекса CuCl_2 с лигандом $\text{Me-Me-L}^{(v)}$, на второй к этому раствору добавляли раствор NH_4NCS в EtOH . Выводы о строении комплексов сделаны по данным магнитных измерений, электронной и ИК-спектроскопии, измерения электропроводности. Предполагается, что к атомам металла координируются молекулы $\text{Me-Me-L}^{(v)}$ и, в большинстве случаев, два аниона [17].

После этого Саха и Мукерджи опубликовали статью [18], посвящённую синтезу комплексов ряда платиновых металлов с лигандом $\text{Me-Me-L}^{(v)}$ (Рис. 15). Комплексы $\text{Pd}(\text{II})$ и $\text{Pt}(\text{II})$ получали в две стадии. На первой стадии из водно-этанольного раствора MCl_2 ($M = \text{Pt}, \text{Pd}$) и $\text{Me-Me-L}^{(v)}$, взятых в соотношении $1 : 1$, выделяли комплексы $[M(\text{Me-Me-L}^{(v)})\text{Cl}_2]$. Затем проводили реакцию этих комплексов с солями NH_4X или NaX ($X = \text{Br}^-$, I^- , SCN^- , ClO_4^- , NO_2^- , NO_3^- ; $M : X = 1 : 2$) в водном растворе при нагревании и выделяли одноядерные комплексы $[\text{Pd}(\text{Me-Me-L}^{(v)})X_2]$ ($X = \text{Br}^-$, I^- , SCN^- , ClO_4^- , NO_2^- , NO_3^-) и $[\text{Pt}(\text{Me-Me-L}^{(v)})X_2]$ ($X = \text{Br}^-$, SCN^- , NO_2^-). Для синтеза комплексов $[\text{Rh}(\text{Me-Me-L}^{(v)})_2X_2]X$ ($X = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-) использовали такую же схему, но на первой стадии выбирали соотношение $\text{Rh} : \text{Me-Me-L}^{(v)} = 1 : 2$. Молекулы $\text{Me-Me-L}^{(v)}$ координируются к атомам металла бидентатно-циклическим способом [18].

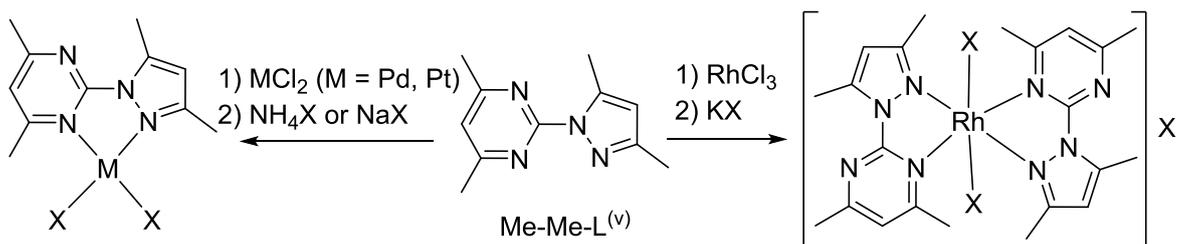


Рис. 15. Синтез комплексов $[\text{Pd}(\text{Me-Me-L}^{(v)})X_2]$ ($X = \text{Br}^-$, I^- , SCN^- , ClO_4^- , NO_2^- , NO_3^-), $[\text{Pt}(\text{Me-Me-L}^{(v)})X_2]$ ($X = \text{Br}^-$, SCN^- , NO_2^-) и $[\text{Rh}(\text{Me-Me-L}^{(v)})_2X_2]X$ ($X = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-).

Комплексы $[\text{Fe}(\text{Me-Me-L}^{(v)})_2\text{X}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{SCN}^-$; $n = 0, 2$) и $[\text{Fe}(\text{Me-Me-L}^{(v)})_3]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{ClO}_4^-, \text{BF}_4^-, \text{I}^-$; $n = 0, 2$) были синтезированы и охарактеризованы данными ИК-спектроскопии, магнетохимии, электронной спектроскопии, ЭПР-спектроскопии [19]. Комплексы имеют искажённо-октаэдрическую геометрию координационного узла. В комплексах $[\text{Fe}(\text{Me-Me-L}^{(v)})_2\text{X}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ к центральному атому координируются две молекулы $\text{Me-Me-L}^{(v)}$ и два хлорид-иона. В комплексах $[\text{Fe}(\text{Me-Me-L}^{(v)})_3]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ к центральному атому координируются три молекулы $\text{Me-Me-L}^{(v)}$, анионы находятся во внешней сфере. Комплекс $[\text{Fe}(\text{Me-Me-L}^{(v)})_2\text{Cl}_2]$ при комнатной температуре является высокоспиновым [19].

Комплекс $[\text{Mo}(\text{Me-Me-L}^{(v)})\text{O}_2\text{Cl}_2]$ был выделен из этанольного раствора $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ и L ($\text{L} = 2-(1\text{-гидрокси-2-метилгидразино})-4,6\text{-диметилпиримидин}$) в кислой среде ($\text{Mo} : \text{L} = 1 : 1$) (Рис. 16) [20]. Во время этой реакции происходит не только образование комплекса, но и конденсация соединения L и ацетилацетона, в результате чего образуется лиганд $\text{Me-Me-L}^{(v)}$.

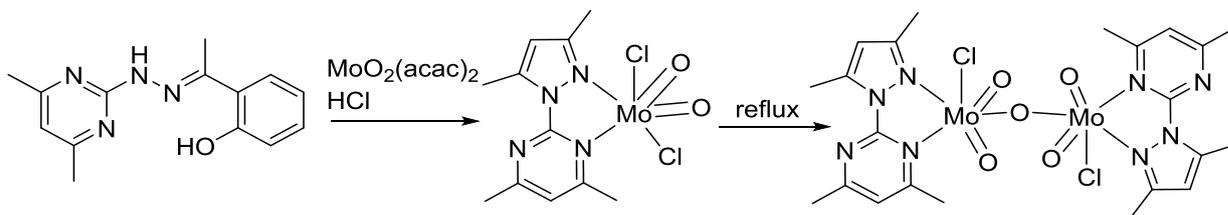


Рис. 16. Синтез комплексов $[\text{Mo}(\text{Me-Me-L}^{(v)})\text{O}_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Mo}_2(\text{Me-Me-L}^{(v)})_2\text{O}_4(\mu\text{-O})\text{Cl}_2]$.

Кипячение той же реакционной смеси в течение нескольких часов приводит к получению двухъядерного комплекса $[\text{Mo}_2(\text{Me-Me-L}^{(v)})_2\text{O}_4(\mu\text{-O})\text{Cl}_2]$ (Рис. 16). В обоих комплексах атом молибдена находится в искажённо-октаэдрическом окружении, молекула $\text{Me-Me-L}^{(v)}$ координируется к атомам молибдена бидентатно-циклическим способом. Дополняют координационную сферу до октаэдра атомы кислорода и хлорид-ионы. В структуре двухъядерного соединения $[\text{Mo}_2(\text{Me-Me-L}^{(v)})_2\text{O}_4(\mu\text{-O})\text{Cl}_2]$ атомы молибдена связаны в димер мостиковым атомом кислорода [20].

Ряд комплексов палладия с лигандами – производными 2-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидина был получен Манзано и её коллегами [21]. Комплексы $[\text{PdMe}(\text{MeCN})\text{L}^n][\text{BAr}'_4]$ ($\text{L}^n = \text{L}^{(v)}, 4\text{-Me-L}^{(v)}, 4\text{-Br-L}^{(v)}$; $\text{Ar}' = 3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$) были получены в две стадии (Рис. 17). На первой стадии получали нейтральные комплексы $[\text{PdMeCl}(4\text{-Me-L}^{(v)})]$ и $[\text{PdMeCl}(4\text{-Br-L}^{(v)})]$ по методике синтеза $[\text{PdMeCl}(\text{L}^{(v)})]$ [22] по реакции соответствующего лиганда с комплексом $[\text{PdMeCl}(\text{COD})]$ в толуоле (мольное соотношение металл : лиганд 1 : 1). На второй стадии к раствору комплексов $[\text{PdMeCl}(4\text{-Me-L}^{(v)})]$ и $[\text{PdMeCl}(4\text{-Br-L}^{(v)})]$ в хлористом метиле добавляли эквивалентное количество соли $\text{Na}[\text{BAr}'_4]$ в ацетонитриле. Предположения о строении полученных комплексов сделаны на основе данных элементного анализа и ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H и ^{13}C . Полученные ионные комплексы палладия демонстрируют каталитическую активность в реакциях сополимеризации $\text{CO}/4\text{-}i\text{-}pr\text{e}t\text{-бутилстирол}$ и $\text{CO}/\text{этилен}/4\text{-}i\text{-}pr\text{e}t\text{-бутилстирол}$.

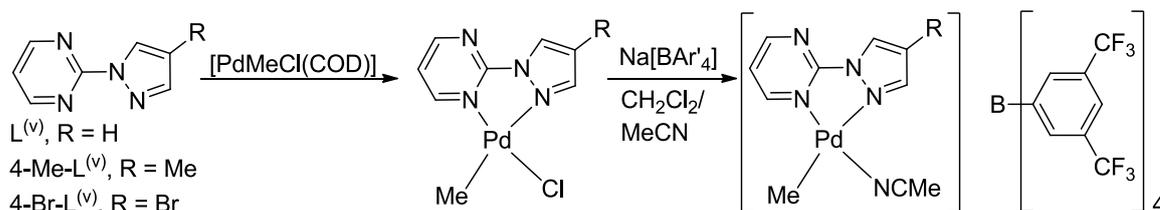


Рис. 17. Синтез комплексов $[\text{PdMe}(\text{MeCN})\text{L}^n][\text{BAr}'_4]$ ($\text{L}^n = \text{L}^{(v)}, 4\text{-Me-L}^{(v)}, 4\text{-Br-L}^{(v)}$; $\text{Ar}' = 3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$).

Манзано и соавторы синтезировали комплексы $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{L}^n]\text{BAr}'_4$ ($\text{L}^n = 4\text{-Me-L}^{(v)}, 4\text{-Br-L}^{(v)}$; $\text{Ar}' = 3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$). Эти соединения выделяли из смесей L^n , TIBAr'_4 и $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\mu\text{-Cl})_2]$ в толуоле (соотношение $\text{Pd} : \text{L}^n : \text{TIBAr}'_4 = 1 : 1 : 1$) (Рис. 18) [23].

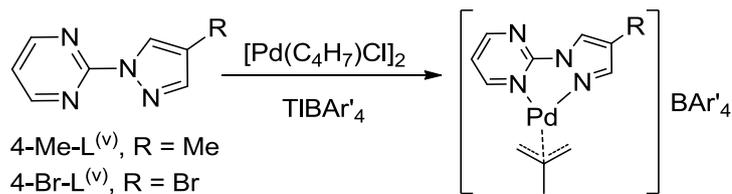


Рис. 18. Синтез комплексов $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{L}^n]\text{BAr}'_4$ ($\text{L}^n = 4\text{-Me-L}^{(v)}, 4\text{-Br-L}^{(v)}$).

Аналогичные комплексы $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{L}^n]\text{CF}_3\text{SO}_3$ ($\text{L}^n = 4\text{-Me-L}^{(v)}, 4\text{-Br-L}^{(v)}$) получали по следующей методике. На первой стадии по реакции $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\mu\text{-Cl})_2]$ с AgCF_3SO_3 получали $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{TГФ})_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$ в ТГФ. На второй стадии к полученному раствору прибавляли лиганды L^n ($\text{Pd} : \text{L}^n = 1 : 1$). Все операции с AgCF_3SO_3 проводили в темноте. Комплексы были охарактеризованы данными элементного анализа, ИК-спектроскопии и ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C . Эти соединения имеют ионное строение, к атому палладия бидентатно-циклическим способом координирована одна молекула L^n и по η^3 -типу анион C_4H_7^- [23].

С основанием Шиффа $\text{HL}^{(x)}$ Кар и сотрудники синтезировали комплексы ванадия(V) и меди(II) (Рис. 19) [24]. Лиганд $\text{HL}^{(x)}$ интересен тем, что содержит несколько донорных групп. Комплекс $[\text{VOL}^{(x)}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3\text{OH}]$ был выделен из раствора $\text{HL}^{(x)}$ и $\text{VO}(\text{acac})_2$ в метаноле при мольном соотношении $\text{V} : \text{HL}^{(x)} = 1 : 1$. Комплекс $[\text{CuL}^{(x)}\text{ClO}_4]$ был получен по реакции $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{HL}^{(x)}$ в аналогичных условиях. Координационный узел атома ванадия в структуре $[\text{VOL}^{(x)}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3\text{OH}]$ – октаэдр (Рис. 19). Ион $\text{L}^{(x)-}$ координируется иминным атомом N и двумя атомами O. Атомы азота пиразолилпиримидинового фрагмента не координированы к металлу [24].

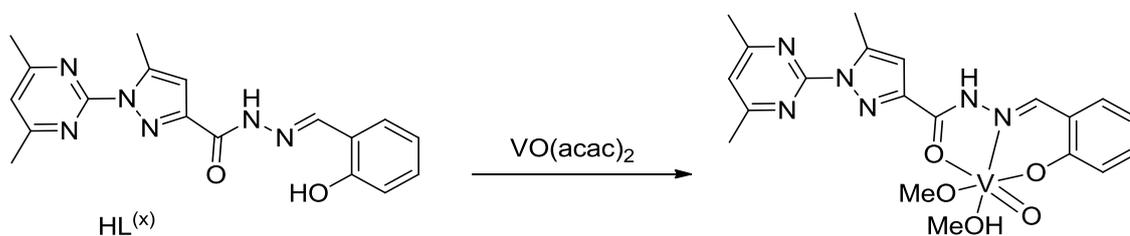


Рис. 19. Синтез комплекса $[\text{VOL}^{(x)}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3\text{OH}]$.

Группа Кар синтезировала комплекс $[\text{CuL}^{(y)}\text{Cl}]$. Его можно получить двумя путями (Рис. 20) [25]. Первый – по реакции лиганда $\text{L}^{(y)}$ с CuCl при мольном соотношении $1 : 1$ в метаноле, второй – по реакции $\text{L}^{(y)}$ с CuCl_2 (соотношение $1 : 1$) в присутствии восстановителя – 2-меркапто-4,6-диметилпиримидина. Комплекс $[\text{CuL}^{(y)}(\text{SCN})]$ синтезировали по реакции $\text{L}^{(y)}$ с CuSCN . Комплекс $[\text{CuL}^{(y)}\text{Cl}]$ имеет одноядерное строение, координационный узел атома меди – искажённый плоский треугольник.

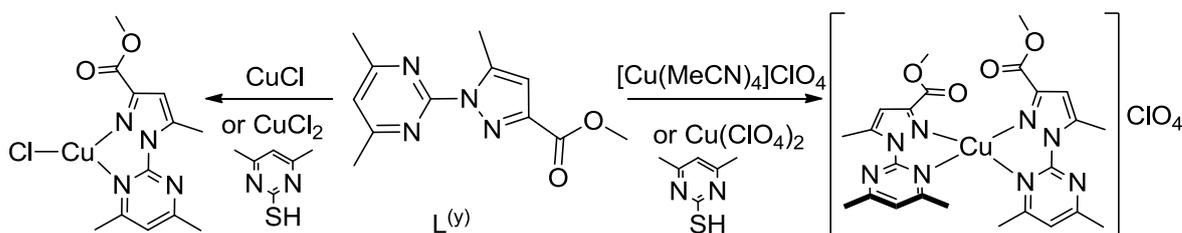


Рис. 20. Синтез комплексов $[\text{CuL}^{(y)}\text{Cl}]$ и $[\text{Cu}(\text{L}^{(y)})_2](\text{ClO}_4)$.

Комплекс $[\text{Cu}(\text{L}^{(y)})_2](\text{ClO}_4)$ также можно синтезировать двумя способами (Рис. 20) – по реакции $\text{L}^{(y)}$ и $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{ClO}_4$ и по реакции $\text{L}^{(y)}$ с $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в присутствии 2-меркапто-4,6-диметилпиримидина. Несмотря на использование соотношения $\text{Cu} : \text{L}^{(y)} = 1 : 1$, при синтезе был выделен комплекс $[\text{Cu}(\text{L}^{(y)})_2](\text{ClO}_4)$. Атом меди находится в искажённо-тетраэдрическом окружении, к нему бидентатно-циклическим способом координированы две молекулы $\text{L}^{(y)}$. В хелатном цикле связь N(пиразол)–Cu длиннее, чем связь N(пиримидин)–Cu, что обусловлено заместителем в положении 3 пиразольного цикла. [25].

В продолжение своих работ, исследователи той же группы опубликовали статью [26], в которой сообщается о синтезе и структуре одноядерного комплекса $[\text{Cu}(\text{COO-L}^{(v)})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{NEt}_3$ (Рис. 21). Монокристаллы этого соединения были получены медленной кристаллизацией из метанольного раствора, содержащего $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и кислоту $\text{COOH-L}^{(v)}$, взятые в мольном соотношении $\text{Cu} : \text{COOH-L}^{(v)} = 1 : 2$, и NEt_3 . К атому меди координированы два иона $\text{COO-L}^{(v)}$ и молекула H_2O [26].

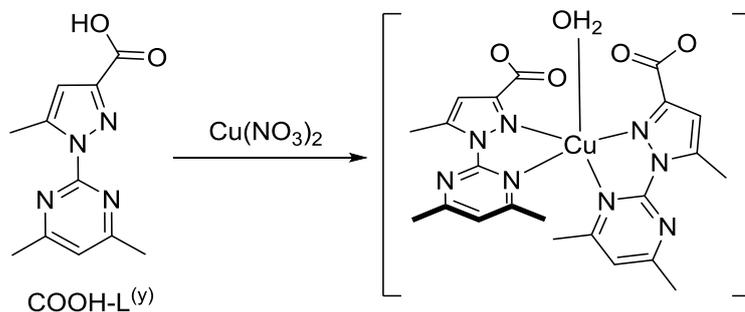


Рис. 21. Синтез комплекса $[\text{Cu}(\text{COO-L}^{(v)})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{NEt}_3$ (сольватные молекулы H_2O и NEt_3 не показаны).

Кроме этого комплекса был синтезирован ряд комплексов $[\text{M}(\text{COO-L}^{(v)})_2]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) [27]. В этих комплексах к атому металла тридентно-циклическим способом атомами N пиразольного и пиримидинового циклов и атомом O карбоксильной группы координируются два иона $(\text{COO-L}^{(v)})^-$, координационный узел – искажённый октаэдр MN_4O_2 [27].

В работе [28] Кар с сотрудниками проводит новые модификации заместителя в положении 3 пиразольного цикла и использует полученные при этом лиганды $\text{Me-L}^{(z)}$ и $\text{NH}_2\text{-L}^{(z)}$ для синтеза комплексов ванадия. Из растворов L^n ($\text{L}^n = \text{Me-L}^{(z)}$ и $\text{NH}_2\text{-L}^{(z)}$) и $\text{VO}(\text{acac})_2$ ($\text{V} : \text{L}^n = 1 : 1$) в MeOH получены кристаллы комплексов $[(\text{VO}_2)\text{NH}_2\text{-L}^{(z)}]$ и $[\text{V}_2\text{O}_4(\text{Me-L}^{(z)})_2]$ (Рис. 22) [28]. В обоих соединениях лиганды $\text{Me-L}^{(z)}$ и $\text{NH}_2\text{-L}^{(z)}$ координируются к атому ванадия тридентатно-циклическим способом с замыканием двух металлоциклов. Координационный узел атома ванадия в одноядерном комплексе $[(\text{VO}_2)\text{NH}_2\text{-L}^{(z)}]$ – искажённая квадратная пирамида VO_3N_2 , в двухъядерном комплексе $[\text{V}_2\text{O}_4(\text{Me-L}^{(z)})_2]$ – искажённый октаэдр VO_4N_2 , атомы ванадия связаны в димер двумя мостиковыми атомами O. Ни в одном из комплексов пиразолилпиримидиновый фрагмент не участвует в координации [28].

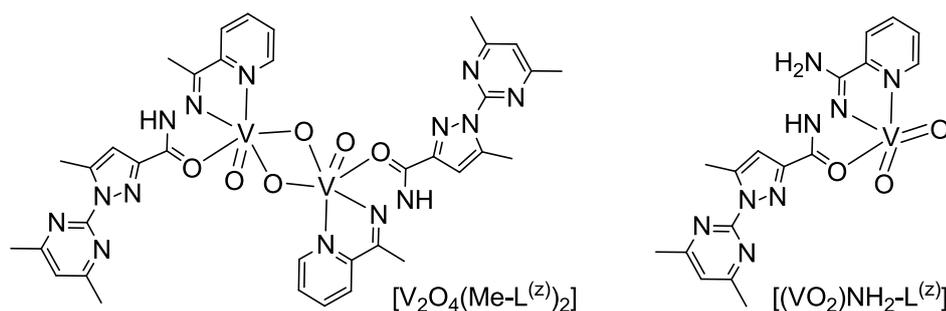


Рис. 22. Строение комплексов $[(\text{VO}_2)\text{NH}_2\text{-L}^{(z)}]$ и $[\text{V}_2\text{O}_4(\text{Me-L}^{(z)})_2]$.

В статье [29] представлены результаты исследования таутомерии и строения комплексов $\text{Co}(\text{HL}^{(a1)})_n\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $n = 1$ или 2 ; $\text{HL}^{(a1)} = 2$ -(1*H*-пиразол-1-ил)-4(3*H*)-пиримидинон). Данные электронной спектроскопии указывают на тетраэдрическое окружение ионов Co^{2+} . Из анализа фотоэлектронных и ИК-спектров установлено, что в твёрдой фазе молекулы $\text{Co}(\text{HL}^{(a1)})_n\text{X}_2$ существуют в виде двух таутомерных форм. В одной из них к атому кобальта координируются атомы O и N пиримидинового цикла, образуя четырёхчленный хелатный цикл, в другой к атому кобальта координируется один атом N пиримидинового цикла и один атом N пиразольного цикла, образуя пятичленный хелатный цикл [29].

В 1969 году Ошима с сотрудниками обнаружили, что из всех изученных ими 2- и 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинов 2-(3-метил-5-метокси-1*H*-пиразол-1-ил)-4(6)-метил-6(4)-метокси-пиримидин (мепиризол, $\text{L}^{(\text{mep})}$) показывает самое сильное болеутоляющее и противовоспалительное действие [30,31]. В свете этого большое внимание уделялось синтезу и исследованию свойств (в том числе биологической активности) его комплексов с различными ионами металлов. Были получены комплексы $\text{M}(\text{L}^{(\text{mep})})_3(\text{ClO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$), $\text{Zn}(\text{L}^{(\text{mep})})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{M}(\text{L}^{(\text{mep})})\text{Cl}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$) и $\text{M}(\text{L}^{(\text{mep})})\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$). Комплексы $\text{M}(\text{L}^{(\text{mep})})_3(\text{ClO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$), $\text{Zn}(\text{L}^{(\text{mep})})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ были выделены из водных растворов перхлоратов соответствующих металлов и $\text{L}^{(\text{mep})}$ при мольном соотношении $\text{M} : \text{L}^{(\text{mep})} = 1 : 4$. Сульфатные комплексы выделяли из водно-метанольных растворов сульфатов металлов и $\text{L}^{(\text{mep})}$ (мольное соотношение $\text{M} : \text{L}^{(\text{mep})} = 1 : 2$). Соединение $\text{CoL}^{(\text{mep})}\text{Cl}_2$ получено из раствора $\text{L}^{(\text{mep})}$ и CoCl_2 в ацетонитриле при мольном соотношении $\text{Co} : \text{L}^{(\text{mep})} = 1 : 1$. Соединения $\text{ML}^{(\text{mep})}\text{Cl}_2$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}$) выделяли из растворов $\text{L}^{(\text{mep})}$ и соли MCl_2 в водно-метанольных растворах в условиях избытка MCl_2 при мольном соотношении $\text{L}^{(\text{mep})} : \text{M} = 3 : 5$ [32]. Изучалось комплексообразование мепиризола с ионами Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} в растворе [33]. По данным электронной и ИК-спектроскопии, измерения магнитной восприимчивости и электропроводности сделаны выводы о строении координационных узлов. В перхлоратных комплексах и в комплексе $\text{CoL}^{(\text{mep})}\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ вероятно октаэдрическое окружение металла, тогда как в комплексах $\text{Cu}(\text{II})$ и в $\text{CoL}^{(\text{mep})}\text{Cl}_2$ – тетраэдрическое. По данным ИК-спектроскопии ион ClO_4^- имеет симметрию T_d и, следовательно, комплексы $\text{M}(\text{L}^{(\text{mep})})_3(\text{ClO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$) должны иметь ионное строение с ионами ClO_4^- во внешней сфере. В комплексе $\text{Zn}(\text{L}^{(\text{mep})})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ион ClO_4^- , по-видимому, имеет симметрию C_{3v} , что указывает на его монодентатную координацию к атому цинка. В низкочастотной области ИК-спектров всех комплексов имеются полосы валентных колебаний $\text{M}-\text{N}$.

Комплексы $[\text{Cu}(\text{L}^{(\text{mep})})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ и $[\text{CuL}^{(\text{mep})}(\mu\text{-OH})](\text{ClO}_4)$ синтезировали по реакциям соединения $\text{L}^{(\text{mep})}$ и перхлората меди(II) в водных растворах при $\text{pH} = 3$ и $\text{pH} = 5$ соответственно. В обеих реакциях мольное соотношение $\text{M} : \text{L}^{(\text{mep})}$ составляло $4 : 1$. Комплекс $[\text{Cu}(\text{L}^{(\text{mep})})_2](\text{ClO}_4)_2$ был получен из раствора $\text{L}^{(\text{mep})}$ и перхлората меди(II) в этаноле при мольном соотношении $\text{M} : \text{L}^{(\text{mep})} = 1 : 3$ при $\text{pH} = 3$. Полученные соединения были охарактеризованы данными элементного анализа и магнетохимии, ЭПР и ИК-спектроскопии. Исходя из полученных косвенных данных предполагается, что комплекс $[\text{Cu}(\text{L}^{(\text{mep})})_2](\text{ClO}_4)_2$ имеет тетраэдрическую геометрию координационного узла, тогда как координационный узел комплекса $[\text{Cu}(\text{L}^{(\text{mep})})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ – тригональная бипирамида [34].

Были синтезированы одноядерные комплексы $\text{Cu}(\text{L}^{(\text{mep})})_2(\text{PF}_6)_2$ и $\text{M}(\text{L}^{(\text{mep})})_3(\text{PF}_6)_2$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}$), двухъядерные $[\text{Cu}_2(\text{L}^{(\text{mep})})_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cu}_2(\text{L}^{(\text{mep})})_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{ClO}_4)_2$, и, по всей видимости, полимерные соединения $\text{Ni}(\text{L}^{(\text{mep})})(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CoL}^{(\text{mep})}(\text{C}_2\text{O}_4)$. Для этих

комплексов определялся элементный состав, измерялась электропроводность, регистрировали электронные и ИК-спектры. В комплексах $M(L^{(mep)})_3(PF_6)_2$ координационное окружение атома металла – октаэдрическое, ион PF_6^- находится во внешней сфере. Комплекс $Cu(L^{(mep)})_2(PF_6)_2$ изоструктурен комплексу $Cu(L^{(mep)})_2(ClO_4)_2$. Наиболее вероятно тетраэдрическое окружение атомов меди в этих соединениях. Координационный узел в комплексе $Cu(L^{(mep)})_3(PF_6)_2$ – по-видимому, искажённый октаэдр. В комплексах $[Cu_2(L^{(mep)})_2(C_2O_4)](NO_3)_2 \cdot H_2O$, $Ni(L^{(mep)})(C_2O_4) \cdot H_2O$ и $Co(L^{(mep)})(C_2O_4)$, судя по данным ИК-спектроскопии, оксалат-ион является мостиковым лигандом. В соединениях $[Cu_2(L^{(mep)})_2(C_2O_4)](NO_3)_2 \cdot H_2O$ и $[Cu_2(L^{(mep)})_2(C_2O_4)](ClO_4)_2$ анионы $C_2O_4^{2-}$ и NO_3^- координируются монодентатно. В оксалатных комплексах найдено антиферромагнитное взаимодействие между ионами Cu^{2+} . Комплексы $Cu(L^{(mep)})_2(PF_6)_2$, $M(L^{(mep)})_3(PF_6)_2$ ($M = Ni, Co$) и $Cu(L^{(mep)})_3(PF_6)_2$ были выделены из водно-этанольных растворов лиганда $L^{(mep)}$, соли соответствующего металла и KPF_6 как источника гексафторфосфат-ионов. Комплексы $Co(L^{(mep)})(C_2O_4)$ и $Ni(L^{(mep)})(C_2O_4)$ выделяли из этанольно-водных растворов, содержащих $L^{(mep)}$, оксалат натрия и перхлорат соответствующего металла. Из растворов с другим соотношением реагентов был выделен комплекс $[Cu_2(L^{(mep)})_2(C_2O_4)](ClO_4)_2$ [35].

Комплекс $[Cu(L^{(mep)})(C_2O_4)(H_2O)]$ выделяли из водно-этанольного раствора $Cu(NO_3)_2$, оксалата калия и $L^{(mep)}$ при мольном соотношении 1 : 1 : 1 (Рис.23). Эффективный магнитный момент для этого комплекса равен 1.84 М.Б., что характерно для иона Cu^{2+} . По данным рентгеноструктурного анализа координационный полиэдр атома меди имеет строение, промежуточное между квадратной пирамидой и тригональной бипирамидой. К атому меди бидентатно-циклическим координированы способом как молекула $L^{(mep)}$, так и анион $C_2O_4^{2-}$, молекула воды координирована монодентатно [36].

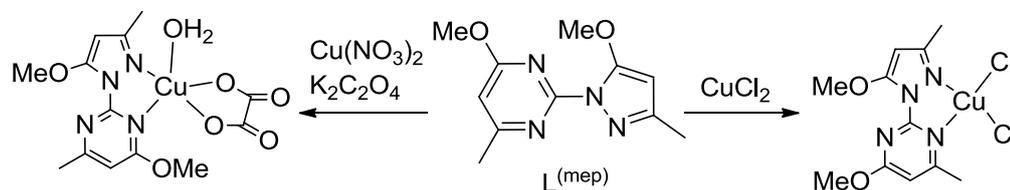


Рис. 23. Синтез комплексов $[Cu(L^{(mep)})(C_2O_4)(H_2O)]$ и $[Cu(L^{(mep)})Cl_2]$.

Кристаллы $[Cu(L^{(mep)})Cl_2]$ были получены из раствора $L^{(mep)}$ и $CuCl_2$ ($L^{(mep)} : Cu = 1 : 1$) в этаноле (Рис. 23). К атому меди бидентатно-циклическим способом координирована молекула $L^{(mep)}$, при этом обе метокси-группы находятся с противоположной от атома меди стороны пиразолилпиримидинового лиганда. Координационный узел дополняется до искажённого тетраэдра двумя хлорид-ионами [37].

Комплекс $[Cu_2(L^{(mep)})_2(C_2O_4)(H_2O)_2](PF_6)_2 \cdot (L^{(mep)}) \cdot 3H_2O$ выделен из водно-этанольного раствора, содержащего $Cu(NO_3)_2$, KPF_6 , $Na_2C_2O_4$ и $L^{(mep)}$ в соотношении 2 : 3 : 1 : 3 (Рис. 24) [38]. Комплекс имеет ионное строение, ионы PF_6^- , молекула $L^{(mep)}$ и молекула H_2O находятся во внешней сфере. В двухъядерном катионе атомы Cu соединены мостиковым оксалат-ионом, их координационный узел – квадратная пирамида $Cu_2N_2O_3$. По методике, аналогичной получению $[Cu_2(L^{(mep)})_2(C_2O_4)(H_2O)_2](PF_6)_2 \cdot (L^{(mep)}) \cdot 3H_2O$, но без прибавления KPF_6 , получен комплекс $[Cu_2(L^{(mep)})_2(C_2O_4)(NO_3)_2(H_2O)_2][Cu_2(L^{(mep)})_2(C_2O_4)(NO_3)_2]$ (Рис. 24) [38]. Структура этого комплекса построена из молекул $[Cu_2(L^{(mep)})_2(C_2O_4)(NO_3)_2(H_2O)]$ и $[Cu_2(L^{(mep)})_2(C_2O_4)(NO_3)_2]$. В молекуле $[Cu_2(L^{(mep)})_2(C_2O_4)(NO_3)_2(H_2O)]$ один атом меди имеет координационное число 5 (искаженная четырёхугольная пирамида 4+1), к нему координированы молекула $L^{(mep)}$, нитрат-

ион и мостиковый оксалат-ион; второй атом меди имеет координационное число 6 (искажённый октаэдр 4+2): к нему координированы молекулы $L^{(mep)}$ и H_2O , нитрат- и оксалат-ионы. В молекуле $[Cu_2(L^{(mep)})_2(C_2O_4)(NO_3)_2]$ оба атома меди находятся в искажённо-октаэдрическом окружении CuN_2O_4 , к каждому атому меди бидентатно-циклическим способом координирована молекула $L^{(mep)}$, мостиковый оксалат-ион и двумя атомами кислорода нитрат-ион [38].

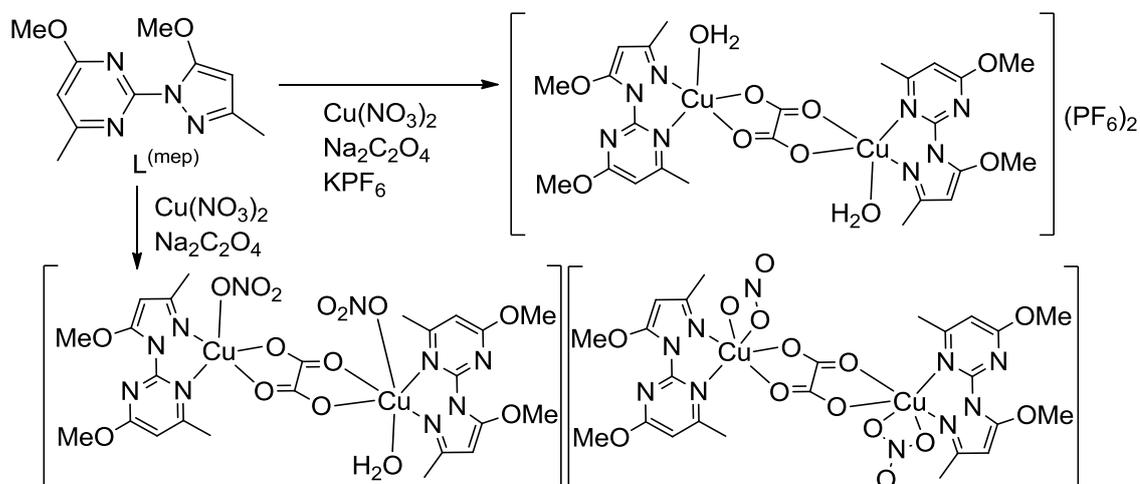


Рис. 24. Синтез комплексов $[Cu_2(L^{(mep)})_2(C_2O_4)(H_2O)_2](PF_6)_2 \cdot L^{(mep)} \cdot 3H_2O$ и $[Cu_2(L^{(mep)})_2(C_2O_4)(NO_3)_2(H_2O)_2]_2[Cu_2(L^{(mep)})_2(C_2O_4)(NO_3)_2]$.

Были синтезированы комплексы $Cu_2(L^{(mep)})_2(C_2O_4)(ClO_4)_2$ и $Cu_2(L^{(mep)})_2(C_2O_2N_2H_2)(NO_3)_2 \cdot H_2O$ ($C_2O_2N_2H_2^{2-}$ – кислотный остаток амида щавелевой кислоты). Последний комплекс был получен из водного раствора, содержащего $LiOH$, $Cu(NO_3)_2$, $C_2N_2O_2H_4$ и $L^{(mep)}$ в соотношении 2 : 2 : 1 : 2. По данным спектроскопических методов (УФ, ИК, ЭПР-спектроскопия) комплекс, вероятно, имеет двухъядерное строение, ион $C_2O_2N_2H_2^{2-}$ является мостиковым лигандом и соединяет два атома меди. По результатам измерения магнитной восприимчивости в интервале температур 5–360К в четырёх вышеописанных комплексах найдено сильное антиферромагнитное обменное взаимодействие [38].

Комплекс $[CuL^{(mep)}(H_2O)(C_4O_4)]_n \cdot 2nH_2O$ был получен из водно-этанольного раствора, содержащего $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $L^{(mep)}$ и $Na_2C_4O_4$ в мольном соотношении 2 : 2 : 1 (Рис. 25). Комплекс является 1D-координационным полимером, фрагменты $CuL^{(mep)}(H_2O)$ в котором связаны между собой мостиковыми ионами $C_4O_4^{2-}$ в цепочки. К атому меди бидентатно-циклическим способом координирована одна молекула $L^{(mep)}$, молекула воды и два атома O от двух ионов $C_4O_4^{2-}$, геометрия координационного узла – искажённая треугольная бипирамида. Это соединение не демонстрирует заметных обменных взаимодействий – магнитный момент 1.89 М.Б. практически не зависит от температуры в интервале 4.2 – 290К [39].

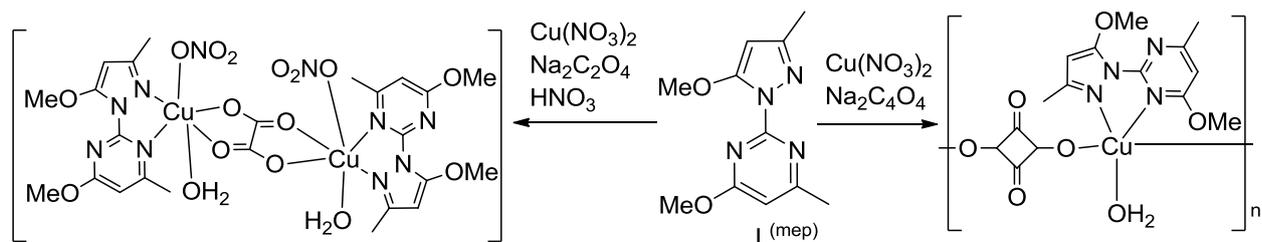


Рис. 25. Синтез комплекса $[CuL^{(mep)}(H_2O)(C_4O_4)]_n \cdot 2nH_2O$ и комплекса $[L^{(mep)}(H_2O)(NO_3)Cu(C_2O_4)Cu(NO_3)(H_2O)(L^{(mep)})] \cdot 2H_2O$ (внешнесферные молекулы H_2O не показаны).

Комплекс $[L^{(mep)}(H_2O)(NO_3)Cu(C_2O_4)Cu(NO_3)(H_2O)(L^{(mep)})] \cdot 2H_2O$ был получен при кристаллизации из водного раствора, содержащего $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, оксалат натрия и соедине-

ние $L^{(mep)}$, и подкисленного HNO_3 (Рис. 25). Молекулы $[(L^{(mep)})(H_2O)(NO_3)Cu(C_2O_4)Cu(NO_3)(H_2O)(L^{(mep)})] \cdot 2H_2O$ имеют двухъядерное строение, атомы меди находятся в искажённо-октаэдрическом окружении. В экваториальной плоскости октаэдра к атому металла координированы два атома азота молекулы мепиризола и два атома кислорода мостикового оксалат-иона. В аксиальных позициях октаэдра находятся нитрат-ион и молекула воды. Комплекс демонстрирует сильные антиферромагнитные обменные взаимодействия между парамагнитными центрами – ионами Cu^{2+} [40].

Комплекс $[Cu(L^{(mep)})_3](PF_6)_2$ синтезировали по реакции $Cu(NO_3)_2$, $L^{(mep)}$ и KPF_6 в водно-этанольном растворе при соотношении $M : L^{(mep)} : PF_4 = 2 : 6 : 1$ (Рис. 26). Координационный узел в катионе $[Cu(L^{(mep)})_3]^{2+}$ сформирован донорными атомами трёх молекул $L^{(mep)}$, одна молекула $L^{(mep)}$ разупорядочена, что связано с возможностью разных ориентаций пиразольного и пиримидинового циклов друг относительно друга [41].

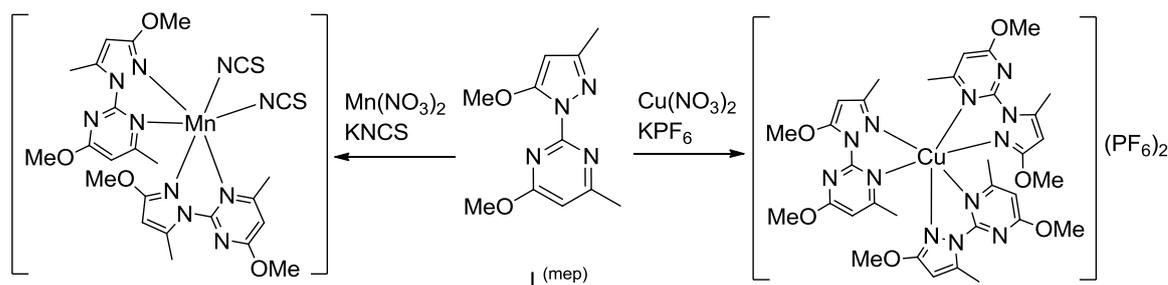


Рис. 26. Синтез комплекса $Cu(L^{(mep)})_3(PF_6)_2$ и комплекса $[Mn(L^{(mep)})_2(NCS)_2]$.

Комплекс $[Mn(L^{(mep)})_2(NCS)_2]$ синтезировали по следующей схеме [42]. Сначала готовили водно-этанольный раствор $L^{(mep)}$ и $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ в мольном соотношении $Mn : L^{(mep)} = 1 : 2$ (Рис. 26). Затем в полученный раствор прибавляли $KNCS$, растворитель отгоняли, кристаллический осадок выпадал через несколько дней. Комплекс имеет молекулярное строение, $[Mn(L^{(mep)})_2(NCS)_2]$. Тиоцианат-ионы находятся в *цис*-положении друг к другу [42].

Комплекс $[Cu(L^{(mep)})_2Cl]BF_4$ получали по реакции $L^{(mep)}$, $CuCl_2$ и $NaBF_4$ в водно-этанольном растворе при мольном соотношении $Cu : L^{(mep)} = 1 : 1$ (Рис. 27). Координационный узел атома меди является промежуточным между тригональной бипирамидой и квадратной пирамидой [43]. Соединение $[Pd(L^{(mep)})Cl_2]$ синтезировали по реакции комплекса $[Pd(PhCN)_2Cl_2]$ и соединения $L^{(mep)}$ при нагревании в хлороформе (Рис. 27). Комплекс $[Pt(L^{(mep)})Cl_2]$ был выделен из водно-ацетонового раствора, содержащего $K_2[PtCl_4]$ и $L^{(mep)}$. Эта реакция требует продолжительного нагревания [44]. Комплекс $[Pd(L^{(mep)})Cl_2]$ является одноядерным, к атому палладия бидентатно-циклическим способом координирована молекула $L^{(mep)}$. Координационный узел атома Pd – искажённый квадрат. Комплексы $[Pd(L^{(mep)})Cl_2]$ и $[Pt(L^{(mep)})Cl_2]$ изоструктурны. Для всех тестируемых типов клеток полученные комплексы платины и палладия проявляют меньшую токсичность, чем цисплатин. Комплекс $[Pt(L^{(mep)})Cl_2]$ не связывается с ДНК и не модифицирует её структуру [44].

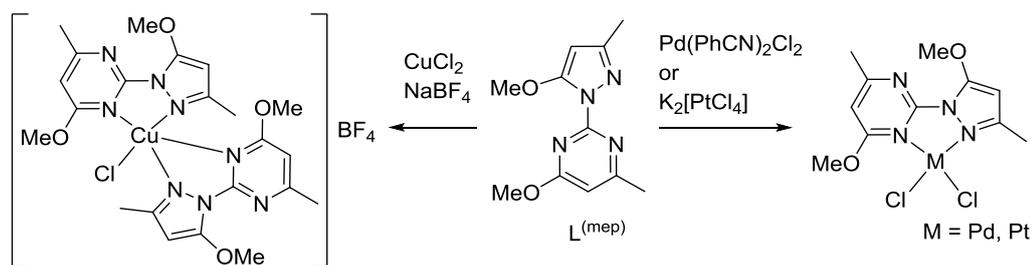


Рис. 27. Синтез комплексов $[Cu(L^{(mep)})_2Cl]BF_4$, $[Pd(L^{(mep)})Cl_2]$ и $[Pt(L^{(mep)})Cl_2]$.

Комплексы $[\text{SnR}_2\text{X}_2(\text{L}^{(\text{mep})})]$ (R и $\text{X} = \text{Et}$ и Cl , Et и Br , Bu и Cl , Bu и Br , Ph и Cl соответственно) были выделены из растворов SnR_2X_2 и $\text{L}^{(\text{mep})}$ в CH_2Cl_2 (мольное соотношение $\text{Sn} : \text{L}^{(\text{mep})} = 1 : 1$) после кипячения (Рис. 28).

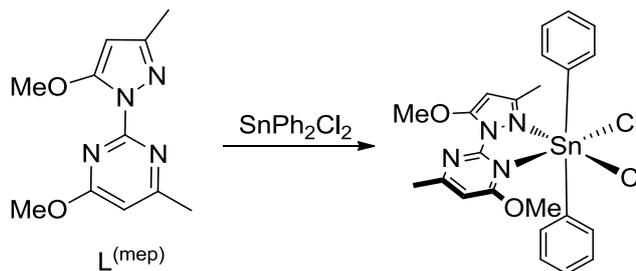


Рис. 28. Синтез комплекса $[\text{SnPh}_2\text{Cl}_2(\text{L}^{(\text{mep})})]$.

Комплекс $[\text{SnPh}_2\text{Cl}_2(\text{L}^{(\text{mep})})]$ был получен в виде монокристаллов в результате кристаллизации из CH_2Cl_2 . Он имеет искажённо-октаэдрическое строение координационного узла $\text{SnN}_2\text{C}_2\text{Cl}_2$. К атому олова бидентатно-циклическим способом координирована одна молекула $\text{L}^{(\text{mep})}$, два хлорид-иона в *цис*-положении друг к другу и два фенильных кольца в *транс*-положении. По данным мёссбауэровской и ИК-спектроскопии остальные комплексы имеют аналогичное строение. Комплексы $[\text{SnEt}_2\text{Cl}_2(\text{L}^{(\text{mep})})]$ и $[\text{SnEt}_2\text{Br}_2(\text{L}^{(\text{mep})})]$ проявляют цитостатическую активность. Активность комплексов по отношению к человеческим раковым клеткам на порядок превосходит активность цисплатина [45].

В продолжение этих работ были синтезированы комплексы $[\text{SnX}_4(\text{L}^{(\text{mep})})]$ и $[\text{SnMe}_2\text{X}_2(\text{L}^{(\text{mep})})]$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br) [46]. Комплексы охарактеризованы данными мёссбауэровской, ИК- и ЯМР-спектроскопии. К атому олова бидентатно-циклическим способом координирована молекула мепиризола. Два хлорид-иона и две метильные группы дополняют координационный узел до октаэдра $\text{SnN}_2\text{C}_2\text{Cl}_2$ [46].

Комплекс $[\{\text{Cu}(\text{L}^{(\text{mep})})\text{Br}\}_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-pz})]$ ($\text{pz} = \text{пиразолат-ион}$) был синтезирован по реакции пиразолата калия, бромид меди(II) и $\text{L}^{(\text{mep})}$ ($\text{Kpz} : \text{Cu} : \text{L}^{(\text{mep})} = 1 : 2 : 1$) в этаноле [47]. При медленной кристаллизации маточного раствора были получены монокристаллы. Комплекс имеет молекулярное двухъядерное строение с весьма коротким расстоянием $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ 3.378(3) Å. К каждому атому меди бидентатно-циклическим способом координировано по одной молекуле $\text{L}^{(\text{mep})}$, концевой бромид-ион, и мостиковые гидроксид-ион и pz -ион. Координационные узлы атомов меди CuN_3BrO имеют геометрию, промежуточную между тригональной бипирамидой и квадратной пирамидой (Рис. 29). В комплексе $[\{\text{Cu}(\text{L}^{(\text{mep})})\text{Br}\}_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-pz})]$ найдено сильное антиферромагнитное взаимодействие между ионами Cu^{2+} , которому благоприятствуют мостиковые OH^- и пиразолат-ионы [47].

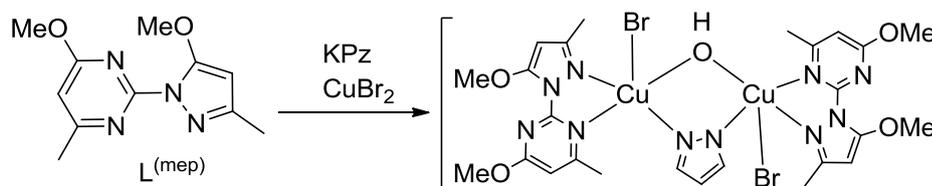


Рис. 29. Синтез комплекса $[\{\text{Cu}(\text{L}^{(\text{mep})})\text{Br}\}_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-pz})]$.

Комплексы $[\text{PdL}^n(\text{bipy})](\text{NO}_3)_2$ (Рис. 30) синтезированы по реакции комплекса $[\text{Pd}(\text{bipy})](\text{NO}_3)_2$ с соединениями L^n (мольное соотношение $\text{Pd} : \text{L}^n = 3 : 1$; $\text{L}^n = \text{L}^{(\text{a}2)}$ и $\text{Et-L}^{(\text{a}2)}$) в ДМСО. Лиганды L^n координируются к атому металла двумя атомами азота пиридиновых циклов. При координации лигандов L^n к атому палладия образуется макроцикл. Биπиридил,

координированный бидентатно-циклическим способом, дополняет координационный узел атома палладия до тетраэдра. Показана лабильность связи Pd–N в растворе. Атом палладия при этом координирован то к атому N¹, то к атому N³ пиримидинового цикла [48].

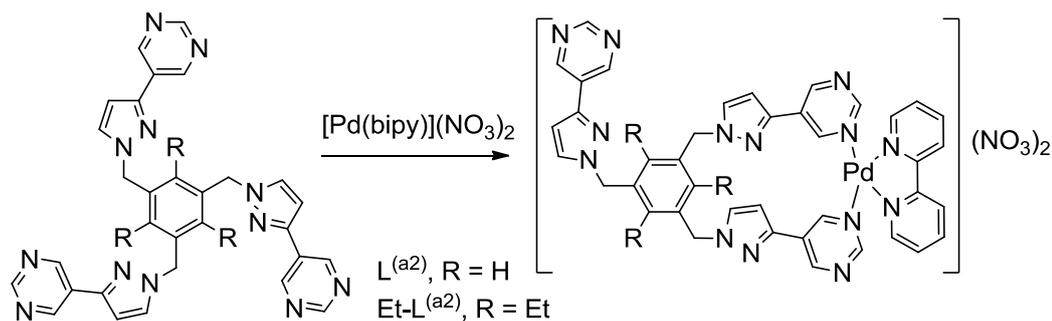


Рис. 30. Синтез комплексов $[PdL^n(bipy)](NO_3)_2$ ($L^n = L^{(a2)}$ и $Et-L^{(a2)}$).

Работы Химеды [49,50] посвящены вопросам получения муравьиной кислоты из CO₂ и H₂. Интерес к этой реакции связан с тем, что в обратном процессе муравьиная кислота может быть источником водорода. Авторы исследовали ряд комплексов $[Ir(N,N)Cp^*(H_2O)]^{2+}$ (N,N = N,N-хелатообразующий лиганд, Cp* = пентаметилциклопентадиенил), как катализаторов синтеза муравьиной кислоты из CO₂ и H₂ (Рис. 31). Введение гидрокси-групп в структуру лиганда повышает каталитическую активность комплексов в этой реакции. Так, комплексы $[Ir(N,N)Cp^*(H_2O)]SO_4$ (N,N = 2-(1H-пиразол-1-ил)-4,6-дигидроксипиримидин, 4-(1H-пиразол-1-ил)-2,4-дигидроксипиримидин) продемонстрировали более высокую активность по сравнению с комплексами с другими N,N-хелатообразующими лигандами. Те же катализаторы в водных растворах без применения каких-либо органических растворителей или добавок катализируют процесс выделения водорода из муравьиной кислоты.

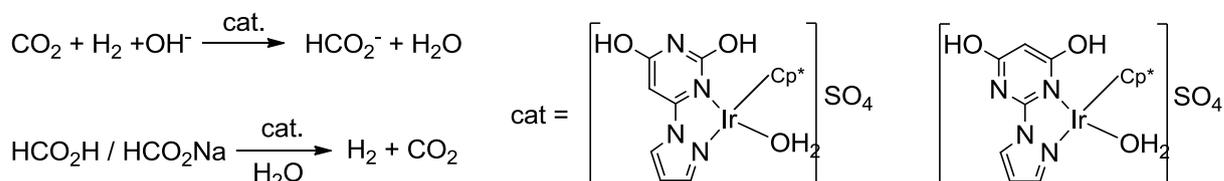


Рис. 31. Комплексы $[Ir(N,N)Cp^*(H_2O)]SO_4$ (N,N = 2-(1H-пиразол-1-ил)-4,6-дигидроксипиримидин, 4-(1H-пиразол-1-ил)-2,4-дигидроксипиримидин).

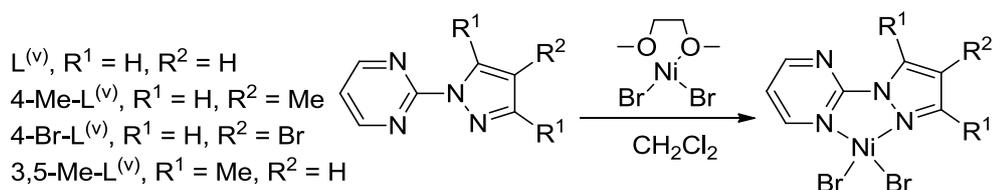


Рис. 32. Синтез комплексов $[Ni(L^{(n)})Br_2]$ ($L^{(n)} = L^{(v)}$, 4-Me- $L^{(v)}$, 4-Br- $L^{(v)}$, 3,5-Me- $L^{(v)}$).

С целью поиска постметаллоценовых катализаторов полимеризации этилена синтезированы комплексы $[Ni(L^{(n)})Br_2]$ ($L^{(n)} = L^{(v)}$, 4-Me- $L^{(v)}$, 4-Br- $L^{(v)}$, 3,5-Me- $L^{(v)}$) (Рис. 32) [51]. Их получали по реакциям $L^{(n)} + \{Ni[(MeOCH_2)_2]Br_2\}$. Соединения имеют тетраэдрическое строение координационного узла. Активность в полимеризации этилена проверяли в присутствии сокатализаторов метилалюмоксана (MAO) и хлорида диэтилалюминия (AlEt₂Cl). При температурах до 20 °C системы $[Ni(L^{(n)})Br_2]/MAO$ показывают заметную активность. Ранее полученные комплексы $[PdClMe(L^{(v)})]$ и $[PdClMe(3,5-Me-L^{(v)})]$ оказались неактивными в присутствии MAO и AlEt₂Cl. Некоторые образцы полиэтилена, полученные в присутствии $[Ni(L^{(n)})Br_2]/MAO$, охарактеризованы данными различных методов. Они оказались полимерами с молярной мас-

сой 550 – 1500 г/моль и дисперсностью 1.2 – 1.7. Степень разветвлённости 2 – 12 %, температуры плавления 40 – 120 °С и кристалличность 40 – 70 %.

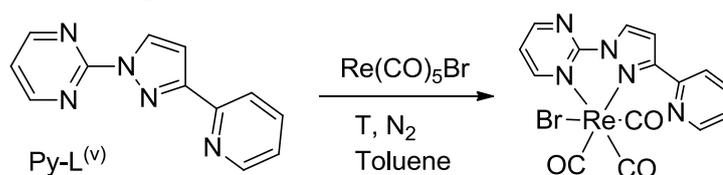


Рис. 33. Синтез комплекса *гран*-[Re(Py-L^(v))(CO)₃Br].

Реакция [Re(CO)₅Br] с N,N-бидентатными лигандами, в том числе с Py-L^(v), приводит к получению комплексов *гран*-[Re(N,N)(CO)₃Br] (Рис. 33) [52]. Лиганд Py-L^(v) интересен тем, что в положении 3 пиразольного цикла находится пиридин-2-ильная группа, создающая предпосылки для тридентатно-циклической координации. Координационный полиэдр атома рения – искажённый октаэдр ReN₂C₃Br с граневым расположением трёх СО-групп. Молекула лиганда Py-L^(v) координирована к металлу бидентатно-циклическим способом атомами N пиразольного и пиридинового цикла, пиридинильный фрагмент не координирован.

Комплекс Со(III) с лигандом L^(v) (Рис. 34) был синтезирован и исследован в роли допанта для создания солнечных батарей [53]. Он обладает наибольшим редокс потенциалом (1.27 V vs. NHE) среди всех кобальтовых допантов, что позволяет допировать им большой ряд веществ с дырочной проводимостью. Изготовлены эффективные солнечные батареи на основе перовскита (perovskite-based solar cells), использующие этот комплекс как допант для spiro-OMeTAD. При использовании этого комплекса как допанта р-типа для spiro-OMeTAD достигнута эффективность (overall power conversion efficiency) 12 %.

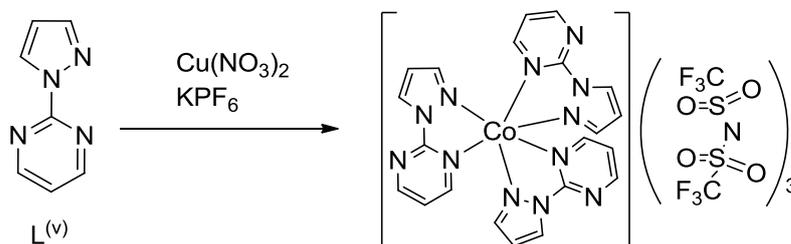


Рис 34. Комплекс кобальта(III) с лигандом L^(v).

Группа Фронтеры синтезировала и исследовала превращения разнолигандных комплексов Ir(III), Ru(III) и Rh(III) с 2-(1*H*-пиразол-1-ил)пиридином (L^(v)) [54] (Рис. 35). В зависимости от условий синтеза возможно получение *цис*-[M^{III}Cl₃(DMSO-κS)L^(v)] или *транс*-[M^{III}Cl₃(DMSO-κS)L^(v)], смесей изомеров и превращение *цис*- → *транс*-. Координационные узлы атомов металлов представляют собой искажённые октаэдры MN₂Cl₃S. Наряду с этими комплексами были получены также два изомера комплекса [Ru^{II}Cl₂(DMSO-κS)₂L^(v)].

Синтезирован ряд комплексов хлорида меди(II) с производными 2-(1*H*-пиразол-1-ил)пиридина 3Ph-5HO-L^(v) и 3,5-Me-L^(v) (Рис. 36) и их пиридинильными аналогами [55]. Комплексы имеют стехиометрию металл : лиганд 1 : 1 и тетраэдрическое окружение атома меди (CuN₂Cl₂). Связь Cu–N(пиразол) в комплексах с 3Ph-5HO-L^(v) и его пиридинильным аналогом длиннее, чем в комплексах с 3,5-Me-L^(v) и его пиридинильным аналогом. Цитотоксичность комплексов проверяли на линиях HL-60, NALM-6 и WM-115. Комплексы [Cu(3Ph-5HO-L^(v))Cl₂] и [Cu(3,5-Me-L^(v))Cl₂] (и пиридинильный аналог последнего) более активны по отношению к исследованным линиям, чем лиганды.

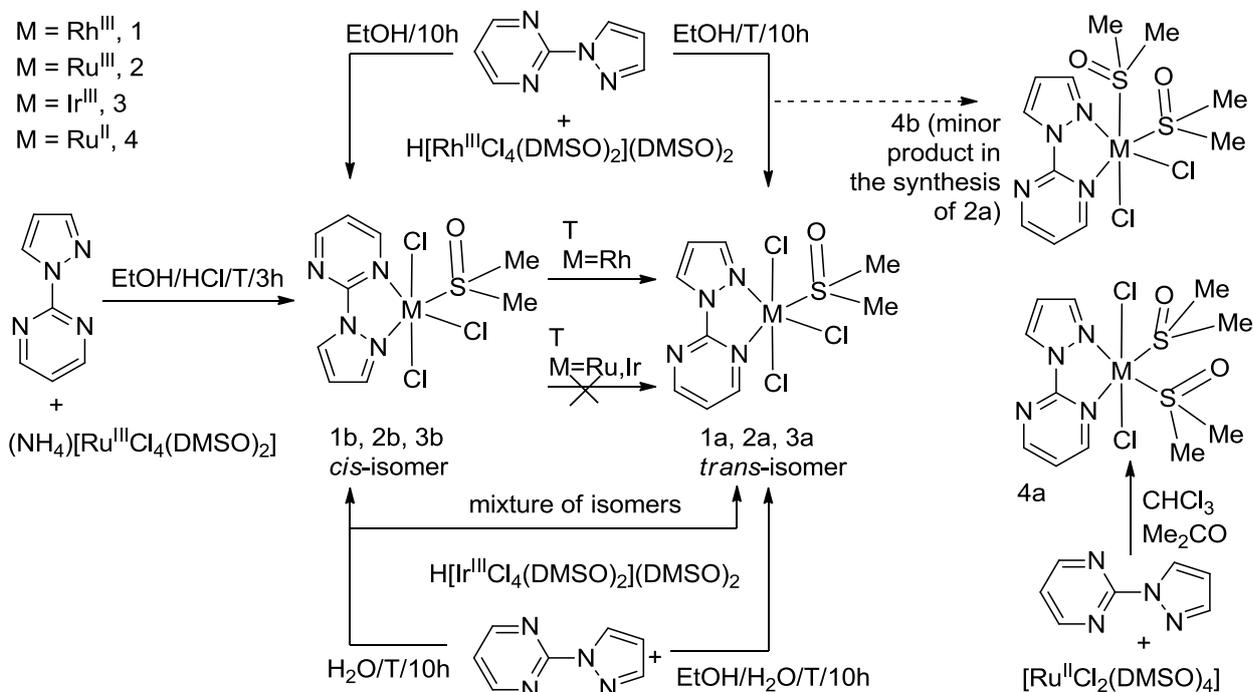


Рис. 35. Синтез комплексов *cis*- $[\text{M}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{DMSO}-\kappa\text{S})\text{L}^{(\text{v})}]$, *trans*- $[\text{M}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{DMSO}-\kappa\text{S})\text{L}^{(\text{v})}]$ и $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{DMSO}-\kappa\text{S})_2\text{L}^{(\text{v})}]$.

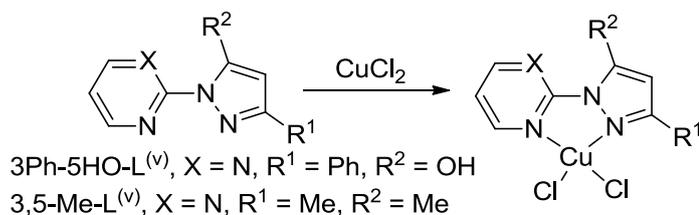


Рис. 36. Синтез комплексов $[\text{Cu}(3\text{Ph-5HO-L}^{(\text{v})})\text{Cl}_2]$ и $[\text{Cu}(3,5\text{-Me-L}^{(\text{v})})\text{Cl}_2]$.

Поскольку соединение $\text{NH}_2\text{-HL}^{(\text{z})}$ (Рис. 37) предоставляет несколько координационных мест, Кар с сотрудниками постарались использовать эту возможность для синтеза олигоядерных комплексов [56]. Данное соединение в растворе существует в виде кето- и енольной форм. По реакции $\text{NH}_2\text{-HL}^{(\text{z})}$ с $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ был получен комплекс $[\text{Cu}_4(\text{NH}_2\text{-L}^{(\text{z})})_4](\text{NO}_3)_4$ (Рис. 37). Каждый ион $(\text{NH}_2\text{-L}^{(\text{z})})^-$ координируется к двум ионам Cu^{2+} . В результате комплекс имеет структуру решётки $[2 \times 2]$. Ионы Cu^{2+} имеют октаэдрический координационный узел CuN_4O_2 . В данном комплексе найдены слабые внутримолекулярные обменные взаимодействия.

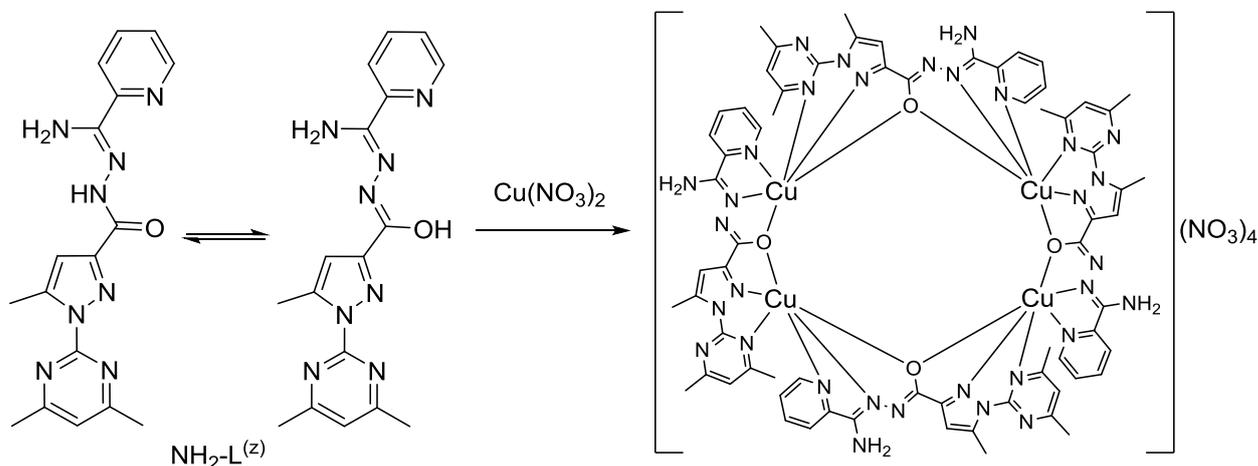


Рис. 37. Таутомерия лиганда $\text{NH}_2\text{-HL}^{(\text{z})}$ и синтез комплекса $[\text{Cu}_4(\text{NH}_2\text{-HL}^{(\text{z})})_4](\text{NO}_3)_4$.

Продолжая поиск новых магнитно-активных комплексов, Кар и соавторы синтезировали ряд двухъядерных комплексов меди(II) и кобальта(II) с лигандом Me-Me-L^(v): [Cu₂(Me-Me-L^(v))₂(N₃)₂Cl₂], [Cu₂(Me-Me-L^(v))₂(N₃)₄], [Co₂(Me-Me-L^(v))₂Cl₄] и [Co₂(Me-Me-L^(v))₂(N₃)₄] (Рис. 38) [57]. В комплексах [Cu₂(Me-Me-L^(v))₂(N₃)₂Cl₂], [Cu₂(Me-Me-L^(v))₂(N₃)₄] и [Co₂(Me-Me-L^(v))₂(N₃)₄] ионы Cu²⁺ соединены в двухъядерные структуры благодаря мостиковой координации азид-ионов. В комплексе [Co₂(Me-Me-L^(v))₂Cl₄] двухъядерная структура получается благодаря мостиковой координации хлорид-ионов. В соединениях [Cu₂(Me-Me-L^(v))₂(N₃)₂Cl₂], [Cu₂(Me-Me-L^(v))₂(N₃)₄] координационный полиэдр атомов меди представляет собой искажённую квадратную пирамиду. Координационный полиэдр атомов кобальта в [Co₂(Me-Me-L^(v))₂Cl₄] и [Co₂(Me-Me-L^(v))₂(N₃)₄] – искажённая тригональная бипирамида. В комплексах [Cu₂(Me-Me-L^(v))₂(N₃)₂Cl₂] и [Cu₂(Me-Me-L^(v))₂(N₃)₄] наблюдаются антиферромагнитные обменные взаимодействия ($J = -7.09 \text{ см}^{-1}$ для [Cu₂(Me-Me-L^(v))₂(N₃)₂Cl₂] и $J = -17.00 \text{ см}^{-1}$ для [Cu₂(Me-Me-L^(v))₂(N₃)₄]), тогда как в комплексах [Co₂(Me-Me-L^(v))₂Cl₄] и [Co₂(Me-Me-L^(v))₂(N₃)₄] – ферромагнитные ($J = 7.44 \text{ см}^{-1}$ для [Co₂(Me-Me-L^(v))₂Cl₄] и $J = 10.45 \text{ см}^{-1}$ для [Co₂(Me-Me-L^(v))₂(N₃)₄]).

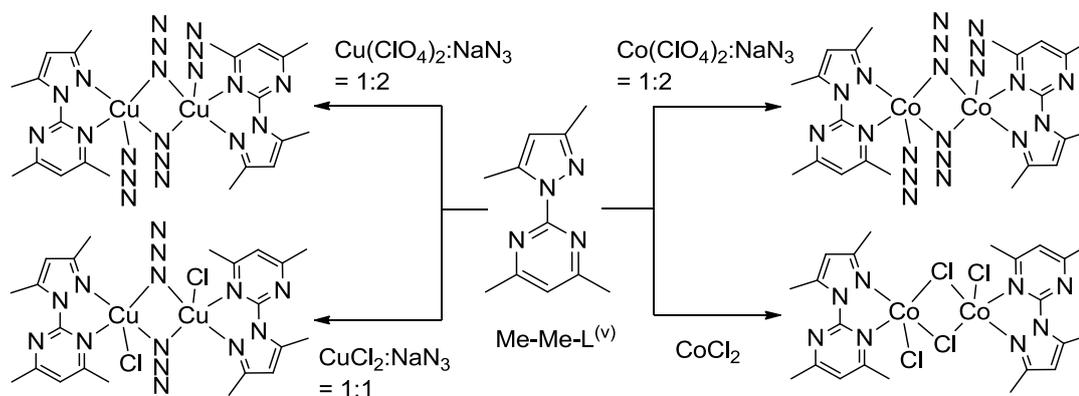


Рис. 38. Синтез комплексов [Cu₂(Me-Me-L^(v))₂(N₃)₂Cl₂], [Cu₂(Me-Me-L^(v))₂(N₃)₄], [Co₂(Me-Me-L^(v))₂Cl₄] и [Co₂(Me-Me-L^(v))₂(N₃)₄].

1.2.2. Комплексы с 4,6-бис(1H-пиразол-1-ил)пиримидинами

Первая работа, посвященная синтезу комплексов металлов с 4,6-бис(1H-пиразол-1-ил)пиримидинами, была опубликована в 1984 г [58]. Усон и соавторы синтезировали комплекс [Rh(COD)]₂(3,5-Me-L⁽ⁱ⁾)(ClO₄)₂ (Рис. 39). Он был получен при взаимодействии комплекса [Rh(COD)]ClO₄ с лигандом 3,5-Me-L⁽ⁱ⁾ в ацетоновом растворе при мольном соотношении Rh : (3,5-Me-L⁽ⁱ⁾) = 2 : 1. Вероятное строение комплекса было установлено по данным ИК- и ЯМР-спектроскопии. Предполагается, что комплекс имеет двухъядерное строение благодаря бис-бидентатной мостиково-циклической координации лиганда [58].

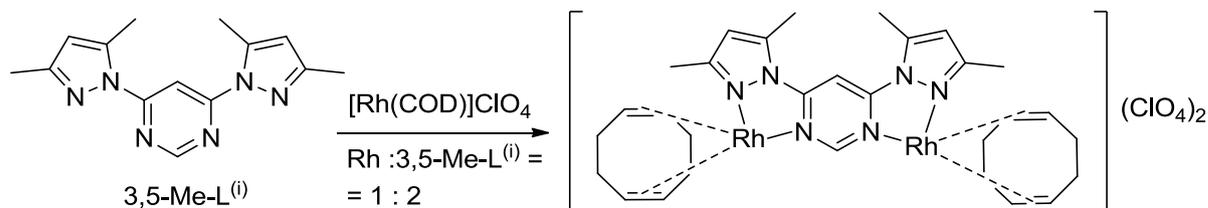


Рис. 39. Синтез комплекса [Rh(COD)]₂(3,5-Me-L⁽ⁱ⁾)(ClO₄)₂.

Работы в этой области координационной химии были продолжены группой Манзано. Проводя реакции соединений L^(j) или 4-Me-L^(j) с комплексами палладия(II) [Pd(C₆XF₄)₂(COD)] (X = F, H) и [Pd(η³-2-Me-C₃H₄)(Me₂CO)₂]CF₃SO₃ при мольных соотношениях металл : лиганд 1 : 1 и 2 : 1 авторы смогли получить как одноядерные, так и двухъядерные комплексные соеди-

нения (Рис. 40) [59]. В результате были синтезированы симметричные двухъядерные комплексы $[\{\text{Pd}(\text{C}_6\text{HF}_4)_2\}_2\text{L}^{(j)}]$, $[\{\text{Pd}(\text{C}_6\text{HF}_4)_2\}_2\text{L}^{(j)}]$, $[\{\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\}_2\text{L}^{(j)}](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, $[\{\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\}_2(4\text{-Me-L}^{(j)})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, а также одноядерные комплексы $[\{\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\}\text{L}^{(j)}](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ и $[\{\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\}(4\text{-Me-L}^{(j)})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$. Попытка получения асимметричных двухъядерных комплексов по реакции лиганда $\text{L}^{(j)}$ с $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{XF}_4)_2(\text{COD})]$ и $[\text{Pd}(\eta^3\text{-2-Me-C}_3\text{H}_4)(\text{Me}_2\text{CO})_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$ при соотношении реагентов 1 : 1 : 1 не увенчалась успехом. Авторы показали, что, когда $\text{L}^{(j)}$ и 4-Me- $\text{L}^{(j)}$ выступают как дитопные лиганды, они образуют только симметричные комплексы.

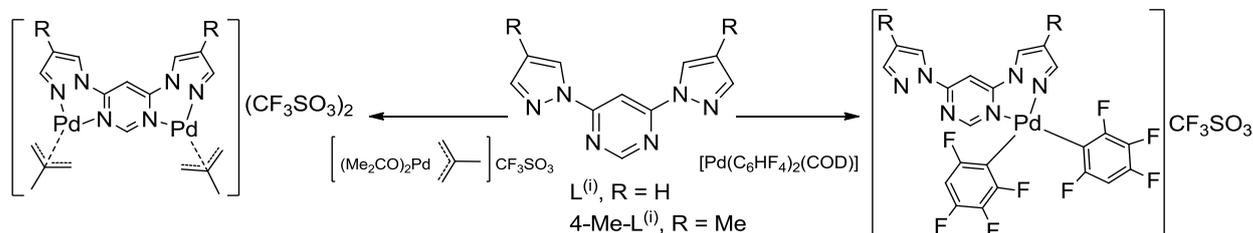


Рис. 40. Синтез и строение комплексов $[\{\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\}_2\text{L}^{(j)}](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ и $[\{\text{Pd}(\text{C}_6\text{HF}_4)_2\}_2\text{L}^{(j)}]$.

Манзано разработала методы синтеза комплексов $\text{Ru}(\text{II})$ с 4,6-бис(1H-пиразол-1-ил)пиримидином $\text{L}^{(j)}$ [12]. Комплекс *транс*- $[\text{RuL}^{(j)}\text{Cl}_2(\text{COD})]$ (Рис. 41) синтезировали по реакции $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$ и $\text{L}^{(j)}$, взятых в эквимолярных количествах, при нагревании в ТГФ.

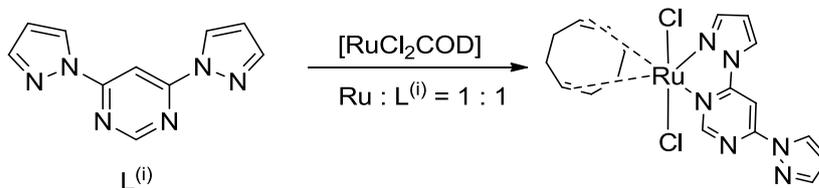


Рис. 41. Синтез и строение комплекса *транс*- $[\text{RuL}^{(j)}\text{Cl}_2(\text{COD})]$.

Аналогичная реакция $\text{L}^{(j)}$ и $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ в 1,2-дихлорэтане приводит к получению трёх изомеров комплекса $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{L}^{(j)}]$ [12].

Был синтезирован ряд других комплексов с 4,6-бис(1H-пиразол-1-ил)пиримидином и его аналогами. Реакция двухъядерного соединения $[(\eta^6\text{-Ar})\text{Ru}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_6$, $n\text{-iPrC}_6\text{H}_4\text{Me}$) с двумя экв. L^n ($\text{L}^n = \text{L}^{(j)}$, 3-Me- $\text{L}^{(j)}$ и 3,5-Me- $\text{L}^{(j)}$) ($\text{M} : \text{L}^n = 1 : 1$) и избытком NH_4PF_6 в метаноле приводит к получению одноядерных ионных соединений (Рис. 42) с комплексными катионами $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{L}^n)\text{Cl}]^+$ и $[(\eta^6\text{-}n\text{-iPrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{L}^n)\text{Cl}]^+$ ($\text{L}^n = \text{L}^{(j)}$, 3-Me- $\text{L}^{(j)}$ и 3,5-Me- $\text{L}^{(j)}$) [60]. Комплексы $\text{Ir}(\text{III})$ и $\text{Rh}(\text{III})$ получали по реакциям комплексов $[(\text{Cp}^*)\text{M}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ (Cp^* – пентаметилциклопентадиенил) с двумя экв. соединений L^n ($\text{M} : \text{L}^n = 1 : 1$) в метаноле. При этом также были выделены ионные соединения, содержащие одноядерный катион $[(\text{Cp}^*)\text{M}(\text{L}^n)\text{Cl}]^+$ ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Ru}$). Увеличение концентрации металла в растворе ($\text{M} : \text{L}^n = 2 : 1$) приводит к получению ионных комплексов, содержащих двухъядерный комплексный катион $[\{(\eta^6\text{-Ar})\text{RuCl}\}_2\text{L}^n]^{2+}$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_6$, $n\text{-iPrC}_6\text{H}_4\text{Me}$; $\text{L}^n = \text{L}^{(j)}$, 3-Me- $\text{L}^{(j)}$ и 3,5-Me- $\text{L}^{(j)}$) и $[\{\text{Cp}^*\text{MCl}\}_2\text{L}^{(j)}]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}$).

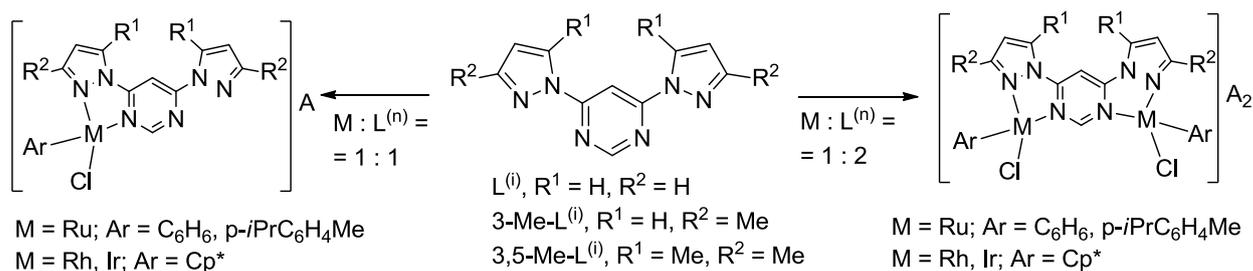


Рис. 42. Синтез комплексов $\text{Ru}(\text{II})$ и $\text{Rh}(\text{III})$ с $\text{L}^{(j)}$, 3-Me- $\text{L}^{(j)}$ и 3,5-Me- $\text{L}^{(j)}$.

Строение соединений $[(\eta^6\text{-Ar})\text{Ru}(3,5\text{-Me-L}^{(j)})\text{Cl}]\text{PF}_6$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_6, n\text{-iPrC}_6\text{H}_4\text{Me}$), $[(\text{Cp}^*)\text{RhL}^{(j)}\text{Cl}]\text{PF}_6$ и $\{(\eta^6\text{-}n\text{-iPrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}\}_2(3,5\text{-Me-L}^{(j)})\text{PF}_6$ установлено методом рентгеноструктурного анализа, строение остальных комплексов предполагается аналогичным. Эти соединения имеют полусэндвичевые структуры, к каждому атому металла по η^6 -типу координирована бензольная π -система или по η^5 -типу ион Cp^* , молекула лиганда L^n и хлорид-ион (Рис. 42) [60].

Манзано с коллегами описали синтез четырёхъядерных комплексов меди(II) с 4,6-бис(1H-пиразол-1-ил)пиримидином и его производными ($\text{L}^n = \text{L}^{(j)}, 4\text{-Me-L}^{(j)}$ и $3,5\text{-Me-L}^{(j)}$). Комплексы $[\text{CuL}^{(n)}]_4\text{X}_4$ ($\text{X} = \text{PF}_6, \text{BF}_4, \text{ClO}_4$; Рис. 43) синтезировали по реакциям соединений L^n с $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{X}$ в эквимольных соотношениях в растворах в CH_2Cl_2 [61].

Полиядерные соединения $[\text{CuL}^n]_n\text{Cl}_n$ ($\text{L}^n = \text{L}^{(j)}, 3,5\text{-Me-L}^{(j)}$) получали прибавлением суспензии соли CuCl в ацетоне к раствору лигандов L^n в ацетоне. После этого проводили реакции полученных комплексов с солями AgX ($\text{X} = \text{CF}_3\text{SO}_3^-, p\text{-CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-, \text{ClO}_4^-$). Это позволило получить комплексы $[\text{CuL}^n]_4\text{X}_4$ ($\text{L}^n = \text{L}^{(j)}, \text{X} = \text{CF}_3\text{SO}_3, p\text{-CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3$; $\text{L}^n = 3,5\text{-Me-L}^{(j)}, \text{X} = \text{CF}_3\text{SO}_3, p\text{-CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3, \text{ClO}_4^-$).

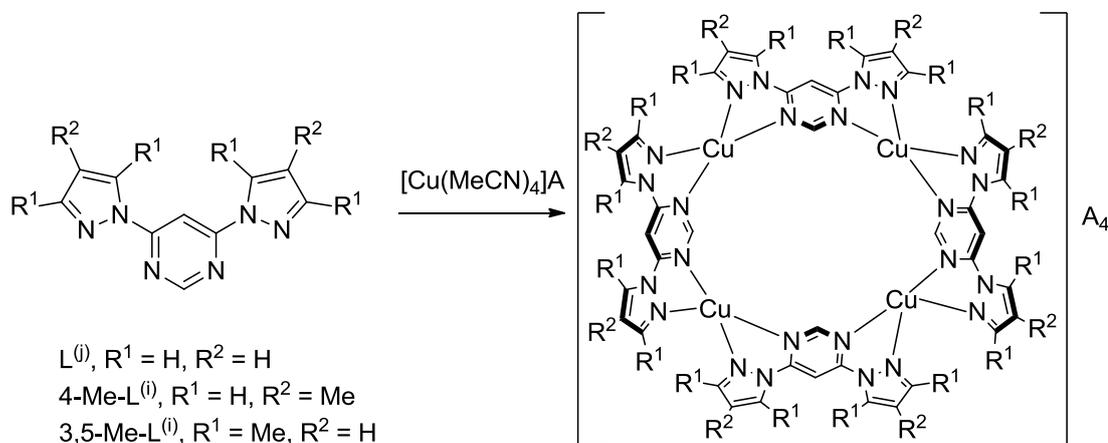


Рис. 43. Синтез и строение комплексов $[\text{CuL}^{(n)}]_4\text{X}_4$.

Комплексы $[\text{CuL}^{(j)}]_4\text{X}_4$ ($\text{X} = \text{PF}_6^-, \text{ClO}_4^-$) и $[\text{Cu}(3,5\text{-Me-L}^{(j)})]_4\text{BF}_4$ имеют ионное строение, комплексный катион является четырёхъядерным и имеет структуру типа решётки $[2 \times 2]$ (Рис. 43). Каждый атом меди координирует две молекулы лиганда, координационный узел атомов меди – искажённый тетраэдр. Два аниона BF_4^- находятся в полости четырёхъядерного комплексного катиона. Это приводит к взаимодействиям анион... π -система между атомом фтора, принадлежащем аниону BF_4^- , и π -системой пиримидинового цикла, а также к образованию водородных связей $\text{C-H}\cdots\text{F}$ [61]. За исключением хлоридных комплексов, эти комплексы сохраняют свою решёточную структуру $[2 \times 2]$ в растворах.

Развитием этих исследований стал синтез аналогичных четырёхъядерных комплексов меди(I) и серебра(I) с новыми лигандами $\text{NH}_2\text{-L}^{(j)}, \text{NH}_2\text{-Me-L}^{(j)}, \text{Me-L}^{(j)}, \text{Me-Me-L}^{(j)}$ (Рис. 44), выполненный исследователями той же группы [62]. В данной работе авторы варьируют заместитель в положении 2 пиримидинового цикла в производных 4,6-бис(1H-пиразол-1-ил)пиримидина $\text{NH}_2\text{-L}^{(j)}, \text{NH}_2\text{-Me-L}^{(j)}, \text{Me-L}^{(j)}, \text{Me-Me-L}^{(j)}$ (Рис. 44). Комплексы меди(I) $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{-L}^{(j)})]_4(\text{X})_4$ ($\text{X} = \text{PF}_6^-, \text{BF}_4^-, \text{ClO}_4^-, \text{CF}_3\text{SO}_3^-$) синтезировали по реакциям солей $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{X}$ и лигандов $\text{NH}_2\text{-L}^{(j)}$ с мольным соотношением реагентов $\text{Cu} : \text{NH}_2\text{-L}^{(j)} = 1 : 1$ в CH_2Cl_2 , во избежание окисления меди(I) реакцию проводили в инертной атмосфере. Комплексы $[\text{CuL}^n]_4(\text{X})_4$ ($\text{L}^n = \text{NH}_2\text{-Me-L}^{(j)}$ и $\text{Me-L}^{(j)}, \text{X} = \text{PF}_6^-, \text{BF}_4^-, \text{ClO}_4^-, \text{CF}_3\text{SO}_3^-$; $\text{L}^n = \text{Me-Me-L}^{(j)}, \text{X} = \text{PF}_6^-, \text{BF}_4^-$) синтезировали по аналогичным методикам [62].

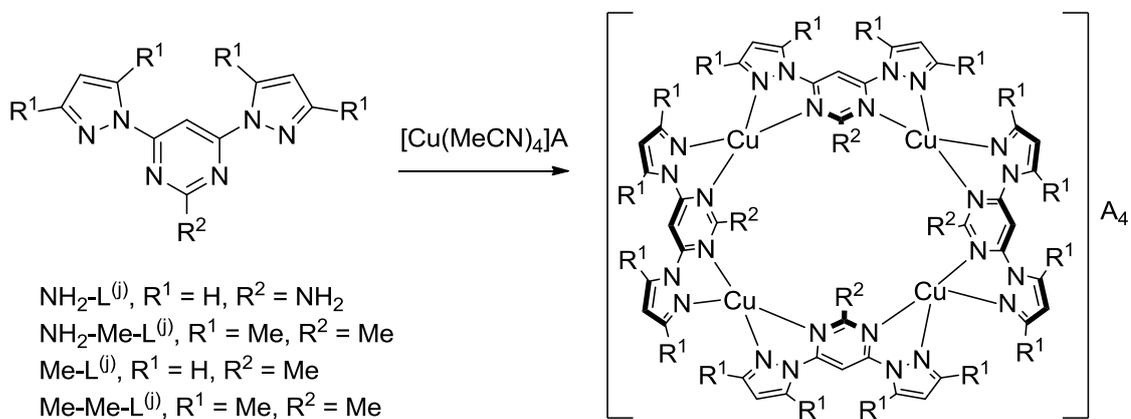


Рис. 44. Синтез комплексов меди(I) с лигандами $\text{NH}_2\text{-L}^{(j)}$, $\text{NH}_2\text{-Me-L}^{(j)}$, $\text{Me-L}^{(j)}$, $\text{Me-Me-L}^{(j)}$.

Комплексы $[\text{CuL}^n]_4(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ ($\text{L}^n = \text{NH}_2\text{-L}^{(j)}$, $\text{Me-Me-L}^{(j)}$) получали по следующей методике. На первом этапе суспензию CuCl в ацетоне прибавляли к раствору лиганда L^n в ацетоне. На втором этапе к полученному раствору после длительного перемешивания добавляли AgCF_3SO_3 как источник аниона CF_3SO_3^- [62]. Многоядерные комплексы $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{-Me-L}^{(j)})_n]\text{Cl}_n$ получали прибавляя суспензию CuCl в ацетоне к раствору $\text{NH}_2\text{-Me-L}^{(j)}$ в ацетоне. Вводя полученный полиядерный комплекс в виде суспензии в ацетоне в обменную реакцию с AgCF_3SO_3 , выделяли комплекс $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{-Me-L}^{(j)})_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ [62].

Катионы комплексов $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{-L}^{(j)})_4](\text{ClO}_4)_4$, $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{-Me-L}^{(j)})_4]\text{X}_4$ ($\text{X} = \text{BF}_4^-$, ClO_4^- , CF_3SO_3^-), $[\text{Cu}(\text{Me-Me-L}^{(j)})_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ имеют решёточную структуру $[2 \times 2]$. В структурах обнаружены взаимодействия анион... π -система. Кроме этого, анионы BF_4^- , ClO_4^- и CF_3SO_3^- образуют водородные связи с NH_2 -группами лигандов $\text{NH}_2\text{-L}^{(j)}$ и $\text{NH}_2\text{-Me-L}^{(j)}$ (один анион находится внутри комплексного катиона, остальные – снаружи). Комплексы (кроме хлоридных) сохраняют свою решёточную структуру $[2 \times 2]$ в растворах. Для проверки наличия и влияния на структуру взаимодействий анион... π -система авторы проводили ионообменные реакции в растворах. При этом наиболее высокую устойчивость в отношении обмена ионов проявляют комплексы, в состав которых входят ионы CF_3SO_3^- и NO_3^- [62].

В 2011 г, Манзано с сотрудниками сообщили о синтезе решеточных комплексов меди(I) и серебра(I) типа $[2 \times 2]$ с хиральным лигандом $\text{L}^{(k)}$ (Рис. 45) [63]. Взаимодействие соединения $\text{L}^{(k)}$ с тетрафтороборатными или гексафторофосфатными солями меди(I) и серебра(I) при мольном соотношении $\text{M} : \text{L}^{(k)} = 1 : 1$ позволяет получать хиральные четырёхъядерные комплексы $[\text{M}_4(\text{L}^{(k)})_4]\text{X}_4$ ($\text{X} = \text{BF}_4^-$, PF_6^- ; Рис. 45).

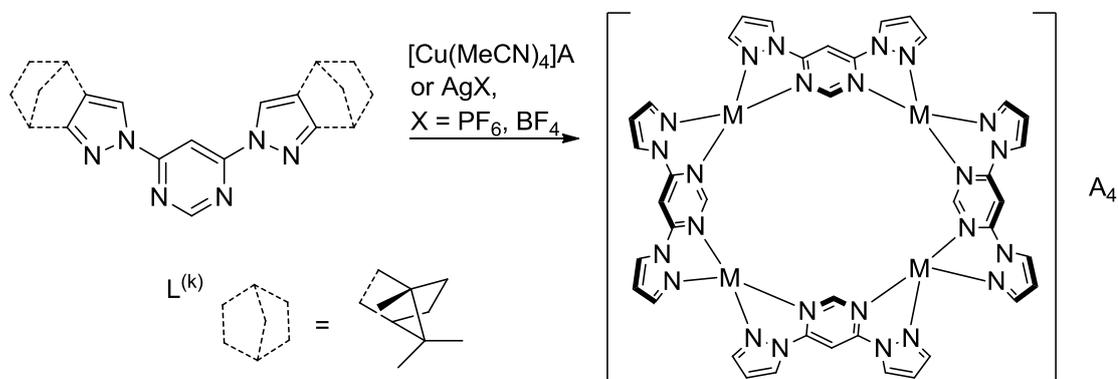


Рис. 45. Синтез и строение комплексов $[\text{M}_4(\text{L}^{(k)})_4]\text{X}_4$ ($\text{M} = \text{Cu}$, Ag ; $\text{X} = \text{BF}_4^-$, PF_6^- ; хиральные фрагменты координированного лиганда не показаны).

Тетрафтороборатные комплексы имеют обычную в таких случаях структуру типа решётки [2×2]: к каждому атому металла координированы две молекулы лиганда $L^{(k)}$. Анионы BF_4^- находятся не во внутренней полости катиона, как в работе [61], – внутреннюю полость занимает молекула толуола. Молекулы толуола участвуют в стекинг-взаимодействиях с пиримидиновым фрагментом лиганда. В растворах решёточная структура [2×2] сохраняется для комплексов меди(I), но не для комплексов серебра(I). Комплексы Cu(I) проявляют люминесценцию [63], на которую влияют растворитель и анион.

Двухъядерный комплекс $[Cu_2(CH_3O)_2(L^{(m)})_2](BF_4)_2 \cdot CH_3OH$ был получен по реакции эквимольных количеств $L^{(m)}$ и $Cu(BF_4)_2$ в MeOH (Рис. 46) [64]. Атомы меди связаны мостиковыми атомами кислорода анионов $\mu-CH_3O^-$ и образуют плоский фрагмент Cu_2O_2 . В координации молекул лигандов $L^{(m)}$ не участвуют донорные атомы пиримидинового и пиразольных колец. Молекулы $L^{(m)}$ координируются к атомам металла атомами N пиридиновых групп, при этом замыкаются два макроцикла. Комплекс демонстрирует антиферромагнитные взаимодействия между ионами Cu^{2+} [64].

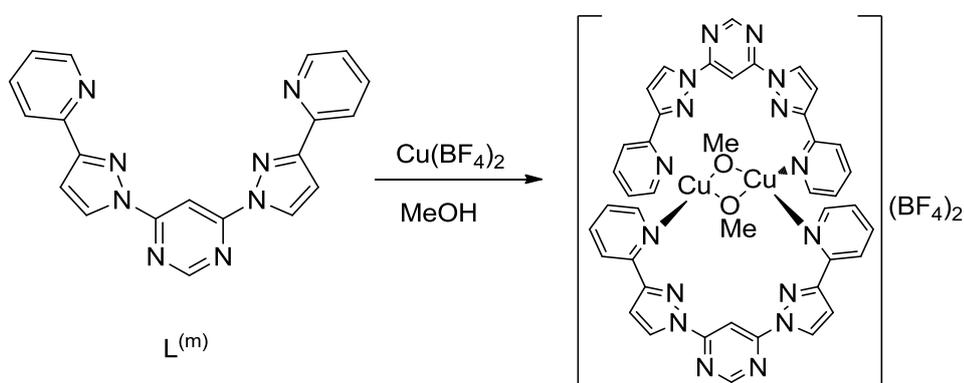


Рис. 46. Синтез и строение комплекса $[Cu_2(CH_3O)_2(L^{(m)})_2](BF_4)_2 \cdot CH_3OH$.

1.2.3. Комплексы с 2,4(6)-бис(1H-пиразол-1-ил)пиримидинами

Комплексы с 2,4(6)-бис(1H-пиразол-1-ил)пиримидинами редки. В статье [65] описывается синтез комплексов $LnHL^{(o)}$ ($Ln = Eu, Tb, Sm, Dy$). Согласно результатам оптимизации геометрии этих соединений в рамках квантово-химических расчётов, в полученных комплексах анионы $(HL^{(o)})^{3-}$ координируются к атомам лантаноидов атомами N двух пиразольных циклов, одним атомом N пиримидинового цикла, карбоксильные группы развёрнуты к атому металла, ионы лиганда $(H_4L^{(o)})^{3-}$ являются гептадентатными (Рис. 47). Комплексы обладают люминесценцией, лиганд играет роль антенны. Спектры эмиссии комплексов содержат несколько линий, характерных для эмиссии комплексов соответствующих лантаноидов в области 470–700 нм [65].

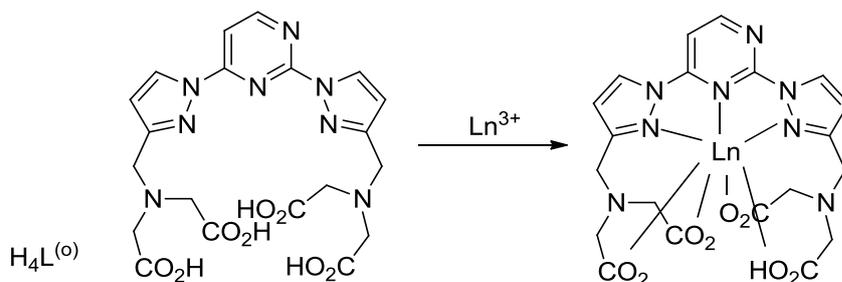


Рис. 47. Соединение $H_4L^{(o)}$ и предполагаемое строение комплексов $LnHL^{(o)}$.

Голубев и соавторы исследовали образование разнолигандных комплексов Pd^{2+} с рядом нуклеозид 5'-монофосфатов и нескольких аналогов нуклеозидов, способных образовывать

комплексы с ионами металлов [66]. Среди этих аналогов были соединения R-pur-L^(o) и R-L^(o) (R = рибозил) (Рис. 48). В качестве источника ионов Pd²⁺ применяли K₂PdCl₄. Несмотря на сходство соединений R-pur-L^(o) и R-L^(o), имеющих “карманы” для N,N,N-тридентатной координации, только соединение R-pur-L^(o) оказалось способным образовывать устойчивые комплексы с ионом Pd²⁺. Авторы связывают такую разницу с присутствием объёмной рибозильной группы в положении 5 пиримидинового цикла соединения R-L^(o), которая препятствует пиразолильной группе участвовать в тридентатной координации лиганда.

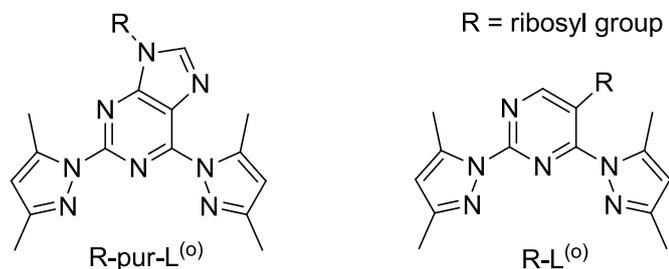


Рис. 48. Структурные формулы соединений R-pur-L^(o) и R-L^(o) (R = рибозил).

1.2.4. Комплексы с 2,4,6-трис(1H-пиразол-1-ил)пиримидинами

Соединения [ReX(CO)₃(3,5-Me-L^(q))] (X = Cl, Br, I) были выделены из бензольных растворов комплексов [ReX(CO)₅] и лиганда 3,5-Me-L^(q) после проведения реакции при нагревании в инертной атмосфере (Рис. 49) [67]. Аналогично получали комплексы [ReBr(CO)₃Lⁿ] (Lⁿ = L^(q), 4-Me-L^(q)). Двухъядерные комплексы [{ReBr(CO)₃}₂Lⁿ] (Lⁿ = 4-Me-L^(q), 3,5-Me-L^(q)) синтезировали двумя способами. Первый – только что рассмотренный способ, но с при соотношении Re : Lⁿ = 2 : 1. В рамках второго способа комплексы [ReX(CO)₅Lⁿ] (Lⁿ = 4-Me-L^(q), 3,5-Me-L^(q)) вводили в реакцию с [ReX(CO)₅] при соотношении 1 : 1. В комплексах стехиометрии 1 : 1 к атому металла бидентатно-циклическим способом координирована одна молекула лиганда (атомами N¹ пиримидинового и N² пиразольного циклов), тогда как в комплексах стехиометрии 2 : 1 наблюдается бис-бидентатная координация молекул лиганда.

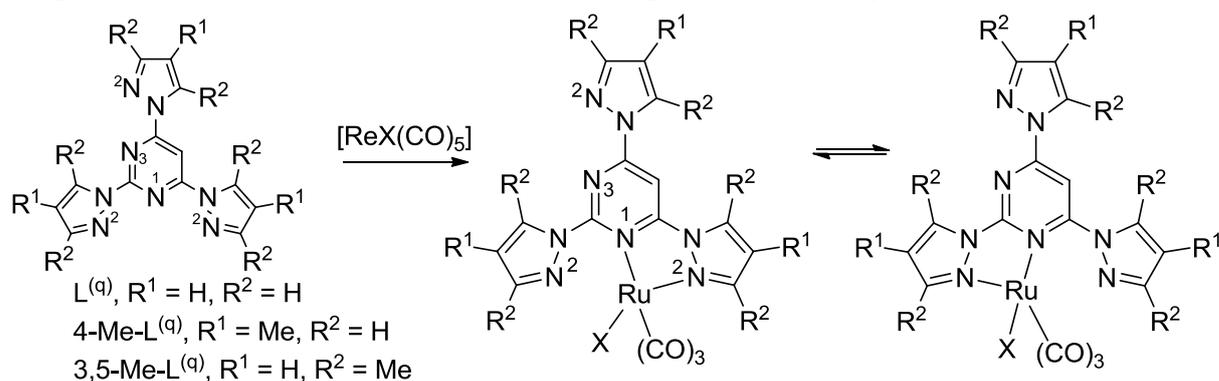


Рис. 49. Синтез комплексов [ReX(CO)₃Lⁿ] и таутомерия в их растворах.

В растворах [ReX(CO)₅(4-Me-L^(q))] и [ReX(CO)₅(3,5-Me-L^(q))] молекула лиганда предпочтительно координируется атомом N² пиразольного кольца, находящегося в положении 2 (этих форм более 90 %), чем в положении 4 и 6. Обмен между этими формами исследовали по данным ЯМР на протонах в CD₂Cl₂. Для комплексов [{ReBr(CO)₃}₂(Lⁿ)] (Lⁿ = 4-Me-L^(q), 3,5-Me-L^(q)) подобного обмена между формами авторы не наблюдали [67].

Недавно Халкроу с сотрудниками синтезировали комплексы серебра(I) с 2,4,6-(1H-пиразол-1-ил)пиримидином (L^(q)) (Рис. 50) [68]. Комплекс [Ag₂(μ-L^(q))₂(MeCN)₂](BF₄)₂ синтезировали по реакции AgBF₄ и L^(q) (мольное соотношение 1 : 1) в MeCN, монокристаллы полу-

чали диффузией паров Et_2O в этот раствор. Катион $[\text{Ag}_2(\mu\text{-L}^{(q)})_2(\text{MeCN})_2]^{2+}$ сформирован из плоских фрагментов $[\text{AgL}^{(q)}(\text{NCMe})]^+$. К каждому атому серебра тридентатно-циклическим способом координирована молекула $\text{L}^{(q)}$. Фрагменты $[\text{AgL}^{(q)}(\text{NCMe})]^+$ димеризуются благодаря взаимодействиям с апикальной пиразолильной группой каждой координированной молекулы $\text{L}^{(q)}$. Комплекс $[\text{Ag}_5(\mu_3\text{-L}^{(q)})_4](\text{BF}_4)_5 \cdot 2\text{MeNO}_2$ синтезировали по реакции AgBF_4 и $\text{L}^{(q)}$ при несколько увеличенном содержании серебра в растворе по отношению к лиганду (мольное соотношение 1.3 : 1), в качестве растворителя использовали MeNO_2 . Монокристаллы этого соединения получали диффузией паров Et_2O в полученный раствор. В структуре этого комплекса содержатся дискретные пентаметаллические ассоциаты, состоящие из сплюснутых фрагментов $[\text{Ag}_4(\mu\text{-L}^{(q)})_4]^{4+}$, центрированных вокруг пятого иона Ag^+ . В растворах этого комплекса в MeNO_2 по данным электроспрей масс-спектропии детектируется набор форм от моно- до гексамерных.

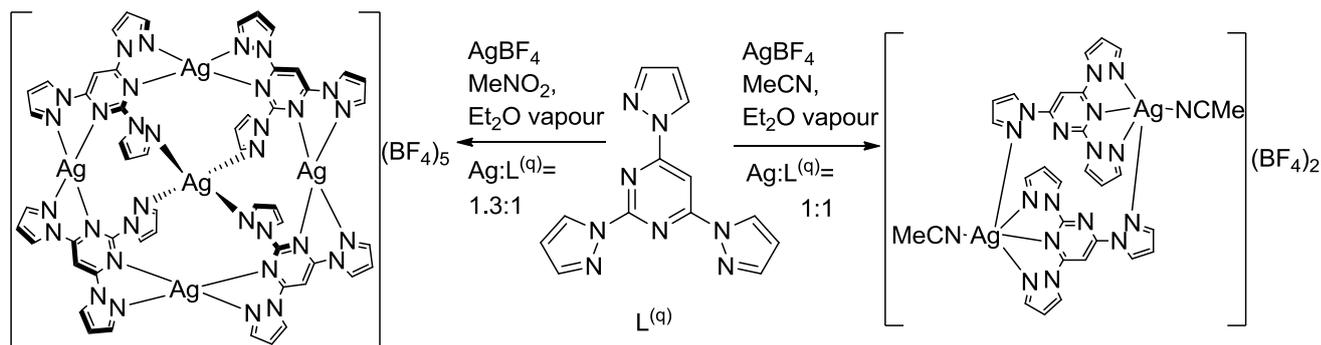


Рис. 50. Синтез комплексов $[\text{Ag}_2(\mu\text{-L}^{(q)})_2(\text{MeCN})_2](\text{BF}_4)_2$ и $[\text{Ag}_5(\mu_3\text{-L}^{(q)})_4](\text{BF}_4)_5 \cdot 2\text{MeNO}_2$.

Комплексы $[\text{Cu}(\text{phen})\text{L}^{(q)}](\text{NO}_3)_2$ и $[\text{Zn}(\text{phen})\text{L}^{(q)}](\text{NO}_3)_2$ были синтезированы с целью проверки их биологической активности (Рис. 51) [69]. Их предполагаемое строение установлено по спектроскопическим данным. Показано, что комплексы могут связываться с фосфатными фрагментами ДНК, комплекс $[\text{Cu}(\text{phen})\text{L}^{(q)}](\text{NO}_3)_2$ расщепляет pBR322 ДНК. Этот же комплекс показал очень высокую противораковую активность ($\text{GI}_{50} < 10$ мг/мл).

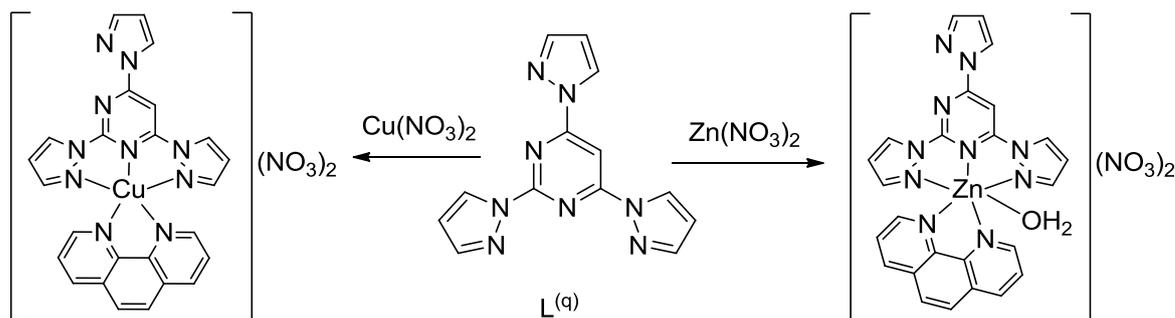


Рис. 51. Синтез и предполагаемое строение комплексов $[\text{Cu}(\text{phen})\text{L}^{(q)}](\text{NO}_3)_2$ и $[\text{Zn}(\text{phen})\text{L}^{(q)}](\text{NO}_3)_2$.

1.2.5. Комплексы с пиразолилпиримидинами: заключение

Подводя итоги рассмотрению литературных данных по координационной химии соединений переходных металлов с пиразолилпиримидиновыми лигандами необходимо подчеркнуть следующие моменты.

1) Достаточно подробно исследована координационная химия и свойства комплексов металлов с 2-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинами. Это во многом связано с различными видами биологической активности как самих пиразолилпиримидиновых лигандов вообще (а не только 2-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинов), так и комплексов металлов с этими лигандами. Среди ком-

плексов металлов с 2-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинами наибольший объём материала получен по комплексам с 2-(3-метил-5-метокси-1*H*-пиразол-1-ил)-4(6)-метил-6(4)-метокси-пиримидином (мепиризолом), что связано с его болеутоляющим и противовоспалительным действием. Подробно исследована координационная и супрамолекулярная химия [2×2]-решёточных комплексов меди(I) с 4,6-бис(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинами. Некоторые комплексы благородных металлов с пиразолилпиримидинами проявляют каталитическую активность в реакциях полимеризации. Исследовались магнитные свойства комплексов (и небольших серий комплексов) некоторых переходных металлов с пиразолилпиримидиновыми лигандами, но, в целом, несистематически. При этом до начала наших работ неисследованной оставалась область координационной химии комплексов металлов с N,N,N-тридентатными лигандами – 2,4(6)-бис(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинами. Недостаточно были исследованы и комплексы с 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинами. Хотя основной ожидаемый способ координации 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинов – это N,N-бидентатно-циклическая координация, нельзя исключать и вовлечения атома N¹ пиримидинового цикла в координацию, примеров которой до наших работ в литературе не было. Кроме этого, неиспользованной оставалась возможность введения какой-либо группы, способной к образованию водородной связи, в положение 6 пиримидинового цикла 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинов. Эта возможность ведёт к образованию короткой внутримолекулярной водородной связи с атомом N¹ пиримидинового цикла как предпосылки реализации процесса ESИPT, что представляет особый интерес для исследования люминесценции с переносом протона.

2) Люминесцентные свойства комплексов на основе пиразолилпиримидинов до наших работ практически не изучались (за исключением единственной публикации [65]). При этом, поскольку пиримидиновое ядро можно рассматривать как, фактически, природный флуорофорный фрагмент, тема люминесценции комплексов с пиразолилпиримидиновыми лигандами располагает к исследованиям этой области. Поскольку пиримидиновый фрагмент обладает выраженными π-электроноакцепторными свойствами, это может привести к стабилизации иона Cu⁺, а это, в свою очередь, позволит исследовать люминесцентные свойства этих комплексов.

3) Несмотря на исследования магнитных свойств ряда комплексов с пиразолилпиримидиновыми лигандами, они ограничивались лишь исследованием обменных взаимодействий. Такая важная область магнетохимии, как исследования спинового перехода, совершенно не затрагивалась до начала наших исследований. Пиримидиновое ядро, между тем, демонстрирует интересные особенности, которые могут быть использованы для дизайна и синтеза комплексов железа(II), потенциально способных демонстрировать спиновый переход. Так, оно является более слабым σ-донором, чем пиридин. При этом благодаря наличию второго атома азота в цикле оно является более сильным π-акцептором, чем пиридин. В то время как первый фактор ведёт к ослаблению поля лигандов и стабилизации высокоспинового состояния, второй фактор способствует усилению поля лигандов и стабилизации низкоспинового состояния. До начала наших экспериментальных работ в этой области было, по-видимому, невозможно сказать, какой фактор будет превалировать.

В представляемой диссертации мы делаем попытку решения этих проблем.

Для синтеза люминесцирующих комплексов мы задействуем ионы с электронной конфигурацией d¹⁰ – Cu⁺, Zn²⁺ и Cd²⁺. Вместе с этим исследуются смежные вопросы синтеза, химических превращений, исследования строения комплексов меди(II) и смешанновалентных комплексов меди(I,II). Особый интерес представляет новый подход к синтезу люминесцирую-

щих комплексов, заключающийся в синтезе хелатных комплексов цинка(II) с производными 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидина, содержащих короткую внутримолекулярную водородную связь O–H···N, способствующую внутримолекулярному переносу протона в возбуждённом состоянии (excited state intramolecular proton transfer, ESIPT).

Для синтеза комплексов железа(II), демонстрирующих спиновый переход, мы используем стратегию, связанную с использованием N,N,N-тридентатных лигандов – 2,4(6)-*bis*(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинов, 2-(пиридин-2-ил)-4(6)-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинов и их изомеров 2-(1*H*-пиразол-1-ил)-4(6)-(пиридин-2-ил)пиримидинов. В рамках этой стратегии синтез комплексов стехиометрии Fe : L = 1 : 2 позволяет создавать координационный узел FeN₆ как предпосылку для реализации спинового перехода. Дополнительная настройка поля лигандов производится вариацией заместителей в лигандном остове.

Благодаря расположению атомов азота в шестичленном цикле пиримидин предоставляет интересные возможности для синтеза комплексов с изомерными лигандами, отличающимися лишь расположением пиразолильных и/или других групп в пиримидиновом цикле. В нашей работе мы используем эту возможность для исследования влияния изомерии лиганда на спиновый переход.

1.3. Люминесценция комплексов цинка(II) и меди(I), внутримолекулярный перенос протона в возбуждённом состоянии и термически активированная замедленная флуоресценция

В данном разделе мы очень кратко рассмотрим основные отличия между механизмами эмиссии комплексов меди(I) и цинка(II) (хотя известны примеры комплексов меди(I,II) и меди(II), демонстрирующих люминесценцию, здесь мы не будем затрагивать эту тематику). В связи с тем, что в ходе нашей работы были синтезированы комплексы, демонстрирующие внутримолекулярный перенос протона в возбуждённом состоянии (ESIPT) и термически активированную замедленную флуоресценцию ($T_1 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$, TADF), мы рассмотрим также некоторые моменты, связанные с состоянием дел в этой области.

1.3.1. Люминесценция комплексов меди(I) и цинка(II)

Ионы Cu⁺ и Zn²⁺ имеют одинаковую электронную конфигурацию d¹⁰. Несмотря на это, их фотофизические свойства различаются. Роль ионов Zn²⁺ в комплексах сводится чаще всего к стабилизации планарной геометрии молекулы лиганда, что способствует усилению эмиссии [70-72]. Эмиссия таких комплексов связана, в основном, с внутримолекулярными переходами. Люминесценция комплексов цинка(II) наблюдается, таким образом, в той же области спектра, где и люминесценция свободного лиганда (как правило, в синей). Исследования люминесценции комплексов цинка(II) привлекают внимание для решения различных задач биологических задач [70-72]. В комплексах меди(I) ситуация с механизмами эмиссии более сложная, поскольку низкий потенциал ионизации меди(I) и свободные π*-орбитали молекул органических лигандов благоприятствуют переходам с переносом заряда металл-лиганд и эмиссии из этих возбуждённых состояний. Возможны и механизмы, связанные с переходами с переносом заряда с галогенид-иона на органический лиганд, внутримолекулярные переходы (в комплексах с коротким расстоянием Cu···Cu) и др. [73-76] Отметим, что комплексы меди(I) способны проявлять TADF, что, в сочетании с доступностью и низкой ценой делает такие комплексы перспективной платформой для создания OLED [77-80].

1.3.2. Внутримолекулярный перенос протона в возбуждённом состоянии и термически активированная замедленная флуоресценция

Интереснейшей научной задачей является разработка методов синтеза люминесцирующих соединений, обладающих необычными люминесцентными свойствами, например, большим стоксовым сдвигом, двойной эмиссией (dual emission), чувствительностью эмиссии к растворителю или особенностям упаковки в твёрдом виде, замедленной флуоресценцией и чувствительностью эмиссии к длине волны возбуждающего света, а также установление фотофизических/фотохимических механизмов, лежащих в основе таких свойств.

Синтез соединений, обладающих подобными свойствами, актуален по целому ряду причин. Отметим некоторые из них.

1) “Обычные” флуорофоры (conventional fluorophores) проявляют небольшие стоксовы сдвиги. Это приводит к перекрыванию спектров поглощения и спектров эмиссии, значительной реабсорбции и тушению эмиссии. Для уменьшения реабсорбции необходим синтез флуорофоров, демонстрирующих значительные стоксовы сдвиги до 200 нм.

2) Важной задачей химии является синтез флуорофоров, проявляющих белую эмиссию. Однако синтез таких соединений представляет проблему, поскольку, как правило, большинство флуорофоров проявляет одну более или менее широкую полосу эмиссии, которая воспринимается глазом, как имеющая какую-либо окраску. Одним из вариантов решения проблемы синтеза флуорофоров, демонстрирующих белую эмиссию, является синтез соединений, способных давать двойную эмиссию (dual emission).

3) Чувствительность флуорофоров к природе растворителя, кислотности среды, особенностям упаковки в твёрдом виде актуальны при создании различных люминесцентных сенсоров, обладающим повышенным откликом на изменение внешних условий.

4) Замедленная флуоресценция важна для флуорофоров – материалов для создания OLED. Известно, что аннигиляция электронов и дырок в OLED приводит к возникновению 25 % синглетных и 75 % триплетных возбуждённых состояний. Использование в флуоресцентных OLED не только возбуждённых синглетов, но и возбуждённых триплетов возможно в случае замедленной флуоресценции по механизму $T_1 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$. Поэтому исследования в области исследования TADF актуальны не только для решения фундаментальных задач химии, но и прикладных задач, связанных с созданием OLED.

5) Крайне актуальной проблемой является проблема синтеза флуорофоров, проявляющих эмиссию, чувствительную к длине волны возбуждения. Такие флуорофоры могут нарушать известное правило Каши-Вавилова о независимости полосы эмиссии/квантового выхода от длины волны возбуждающего света. Синтез и исследование таких флуорофоров крайне редко описывается в литературе. В связи с этим соединения, проявляющие зависимость эмиссии от длины волны возбуждения, и понимание механизмов, лежащих в основе нарушения правила Каши-Вавилова, представляют огромный интерес для современной науки и имеют потенциал для практических приложений.

Одним из развивающихся подходов к решению этих проблем является синтез соединений, содержащих короткую внутримолекулярную водородную связь [81]. Насколько нам известно, подавляющая часть этих соединений является органическими соединениями, содержащими короткие водородные связи O–H \cdots N (и реже некоторые другие, например, O–H \cdots O и N–H \cdots N). В основном состоянии эти соединения находятся в енольной форме (E), с ионом водорода, локализованным около атома кислорода (для водородных связей O–H \cdots N). При воз-

буждении енольная форма молекулы переходит в возбужденное состояние E^* с последующим быстрым переносом протона в возбужденном состоянии на атом N (excited state intramolecular proton transfer, ESIPT). При этом образуется кето-форма в возбужденном состоянии, K^* , с ионом водорода, перепрыгнувшим на атом N. Форма K^* излучательно переходит в основное кето-состояние K. Перенос протона на атом O в основном состоянии (ground state intramolecular proton transfer, GSIPT) завершает фотоцикл (Рис. 52). Энергетический зазор $K^* - K$ как правило заметно меньше зазора $E^* - E$, что ведёт к большим стоксовым сдвигам (до 200 нм), недостижимым для конвенциональных флуорофоров. Это приводит к уменьшению реабсорбции и уменьшению тушения люминесценции.

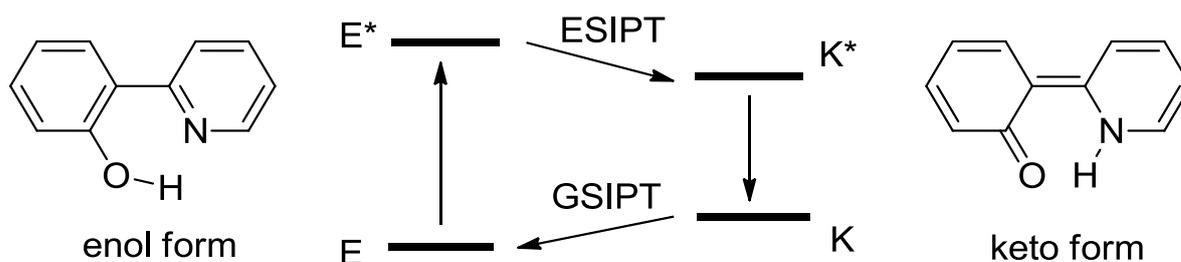


Рис. 52. Схема переходов, включающих ESIPT и GSIPT, в системах с кето-енольной таутомерией.

Соединения, проявляющие ESIPT, часто показывают двойную эмиссию (dual emission), что может вести к получению белого свечения [82]. Такая эмиссия связана с тем, что излучать может не только возбужденная кето-форма, K^* , но и возбужденная енольная форма, E^* . Такое поведение, как правило, недостижимо для флуорофоров, не содержащих коротких внутримолекулярных водородных связей.

ESIPT крайне чувствителен к особенностям среды, в которой находится молекула флуорофора [83]. К таким особенностям среды, например, относятся полярность растворителя и его способность образовывать водородные связи с молекулой флуорофора, pH среды (при высоких pH возможно депротонирование молекулы флуорофора), взаимодействие с ионами металла в растворе и различные упаковочные эффекты в кристаллическом состоянии. Такая чувствительность молекул, способных проявлять ESIPT, к окружающей их среде привлекает внимание исследователей практически неограниченными возможностями для создания люминесцентных сенсоров.

Как отмечалось, исследования ESIPT-флуорофоров ведутся главным образом на органических соединениях [81]. Координационные соединения, демонстрирующие одновременно ESIPT и люминесценцию, изучены в значительно меньшей степени. Основным направлением здесь является создание сенсоров, детектирующих ионы металлов [83]. Основная идея заключается в использовании органических лигандов, обладающих ESIPT и практически не демонстрирующих люминесценции [84]. Координация таких лигандов к ионам металлов приводит к их депротонированию и заметному увеличению яркости люминесценции, т.е. приводит к отсутствию ESIPT в комплексах металлов. Редкими исключениями из этого правила являются недавняя статья Маноса, где описываются металл-органические координационные полимеры металлов II группы Периодической системы, демонстрирующие как люминесценцию, так и ESIPT, а также более ранняя статья Сакаи, в которой описываются люминесцирующие комплексы цинка, демонстрирующие ESIPT благодаря короткой водородной связи $O-H \cdots O$

[85,86]. Таким образом, проблематика, связанная с одновременным наличием люминесценции и ESIPT в координационных соединениях является практически неисследованной.

Одной из проблем, стоящих перед создателями OLED, является повышение их эффективности (external quantum efficiency, EQE). Известно, что при аннигиляции электронов и дырок в OLED генерируется 25 % возбуждённых синглетов и 75 % возбуждённых триплетов [87]. Обычные флуоресцентные OLED используют для эмиссии только синглетные состояния. Один из путей решения проблемы повышения эффективности OLED – создание фосфоресцентных OLED [87]. Однако этот вариант решения проблемы имеет такие недостатки, как необходимость использования дорогих металлов (иридий, платина), что экономически невыгодно, и невысокая устойчивость таких веществ и OLED на их основе. Другой вариант решения проблемы – использование не только быстрой синглет-синглетной флуоресценции, но замедленной флуоресценции по механизму, задействующему возбуждённые триплеты, $T_1 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$. Этот путь сильно зависит от величины энергетического зазора S_1-T_1 и константы скорости интеркомбинационной конверсии для перехода $T_1 \rightarrow S_1$. Интеркомбинационная конверсия ускоряется благодаря наличию тяжёлых атомов в молекуле флуорофора, которые усиливают спин-орбитальное взаимодействие.

Поскольку эффективная интеркомбинационная конверсия связана с атомами более тяжёлых элементов, чем элементы 2-го периода (C, N, O), становится понятным исчезающе малое количество статей, в которых одновременно фигурировали бы ESIPT и TADF. Это статья Парка, опубликованная в 2007 г, и свежая статья одного из современных классиков в области фотофизики и фотохимии – профессора Адачи [88,89]. Группа авторов под руководством профессора Адачи показала, что ESIPT в производном акридона приводит к TADF [89]. При этом соединение показывает высокий квантовый выход около 60 %, а OLED на его основе - высокую эффективность (EQE) около 14 %. Таким образом, на сегодняшний день тема объединения ESIPT и TADF в одной молекуле это чрезвычайно перспективная и практически неисследованная тема, которая, несомненно, привлечёт исследователей в самом ближайшем будущем.

Завершая этот раздел, необходимо отметить, что в основе эмиссии подавляющего числа флуорофоров лежит правило Каши-Вавилова, установленное на основании анализа большого массива экспериментальных данных. Оно гласит, что эмиссия в конденсированной фазе, а также фотохимические реакции, происходят с заметным выходом только с нижнего возбужденного состояния [90]. Примеры нарушения этого правила, а также механизмы, лежащие в основе его нарушения, исключительно редки и представляют безусловный интерес для современной науки [90-92]. Недавно была опубликована работа, в которой впервые описывается синтез ESIPT-флуорофоров, нарушающих правило Каши-Вавилова (anti-Kasha behavior) [90]. Нарушение правила Каши-Вавилова даёт редкую возможность получать флуорофоры, проявляющие эмиссию, зависящую от длины волны возбуждения, что важно для возможного практического применения. Флуорофоры, нарушающие данное правило, могут проявлять и двойную эмиссию [91]. Однако, в связи редкостью такого эффекта в литературе отсутствует описание направленных подходов к синтезу соединений, проявляющих такой эффект. Вместе с тем исследователи начинают понимать перспективы, связанные с нарушением правила Каши, что подтверждается недавним обзором Демченко, Томина и Чу [93]. Заметим, что эффекты, аналогичные нарушению правила Каши, могут быть связаны с примесями. Поэтому при подозрении, что правило Каши нарушается, важно подтверждать чистоту соединений и показывать воспроизводимость эффекта [93].

1.3.3. Люминесценция комплексов меди(I) и цинка(II): заключение

Тема синтеза и детального исследования флуорофоров, демонстрирующих ESIPT, является, с одной стороны, горячей темой современной химии, ведущей к интересным эффектам с возможностью их прикладных применений, и, с другой стороны, остаётся областью, имеющей огромную степень новизны, где пока нет готовых рецептов решения, что касается таких тем, как объединение ESIPT и TADF в одной молекуле или ESIPT и нарушение правила Каши-Вавилова. Не претендуя, разумеется, на полное решение всех представленных в данном разделе проблем, мы пытаемся сделать вклад в решение некоторых из них. Наше исследование в данной области включает следующие блоки. (1) Синтез комплексов меди(I) с рядом N,N-хелатообразующих пиразолилпиримидиновых лигандов, имеющих объёмные заместители, включая синтез одноядерных разнолигандных комплексов меди(I) с пиразолилпиримидиновыми лигандами и π -акцепторным лигандом – трифенилфосфином. Для тетраэдрических комплексов меди(I) стерическая напряженность молекул лигандов способствует уменьшению искажения координационного узла в возбуждённом состоянии, что приводит к увеличению эффективности эмиссии комплексов меди(I) [74]. (2) Синтез комплексов цинка(II) с лигандами, содержащими короткую внутримолекулярную водородную связь как предпосылку реализации ESIPT, и с их аналогами, не содержащими этой связи. (3) Исследования люминесцентных свойств комплексов и свободных лигандов, включающее в наиболее интересных случаях определение квантовых выходов, исследование кинетики люминесценции, а также исследование термической зависимости эмиссии.

1.4. Спиновый переход в комплексах железа(II)

1.4.1. Спиновый переход: общие аспекты

Спиновый переход (под которым мы будем подразумевать переход из низкоспинового состояния в высокоспиновое и обратно) является одним из интереснейших явлений в координационной химии. Анализ различных аспектов этого явления, например, его происхождению, его физико-химическому описанию, тенденциям к изменению его характеристик в каких-либо классах комплексов, корреляциям состав-строение-свойство, материаловедческим и нанотехнологическим аспектам, перспективам возможного практического применения, и многим другим, посвящены многочисленные обзоры [94-114].

Возможность наблюдения спинового перехода связана с расщеплением d -орбиталей в октаэдрическом поле лигандов на два уровня – e_g и t_{2g} . Для ионов металлов с электронными конфигурациями $d^4 - d^7$ это создает принципиальную возможность находиться либо в низкоспиновом состоянии, либо в высокоспиновом. Реализация того или иного спинового состояния зависит от соотношения между параметром расщепления в кристаллическом поле, $10Dq$, и энергией спаривания электронов, P . Если $P > 10Dq$, то реализуется состояние с максимальной спиновой мультиплетностью – высокоспиновое состояние (high spin state, HS). Если же $P < 10Dq$, то энергии спаривания электронов недостаточно, чтобы получить высокоспиновое состояние, и система остаётся в состоянии с наименьшей мультиплетностью – низкоспиновом состоянии (low spin state, LS). В системах, демонстрирующих спиновый переход, $10Dq^{HS} < P < 10Dq^{LS}$ [115].

Примеры комплексов d -металлов, потенциально способных переходить из одного спинового состояния в другое, практически полностью ограничены октаэдрическими комплексами

ми 3d-металлов. Это связано с тем, что расщепление двух уровней энергии в тетраэдрическом поле лигандов недостаточно, чтобы стабилизировать низкоспиновое состояние. Другой фактор, ограничивающий область наблюдения спинового перехода комплексами 3d-металлов, связан с тем, что при переходе от комплексов 3d-металлов к комплексам 4d-металлов параметр $10Dq$ увеличивается примерно на 50 %, и переход от комплексов 4d-металлов к комплексам 5d-металлов сопровождается примерно таким же увеличением параметра расщепления кристаллическим полем. Энергия спаривания электронов не изменяется при этом так же сильно. Это приводит к тому, что комплексы 4d- и 5d-металлов не склонны находиться в высокоспиновом состоянии [116].

При прочих равных условиях (одинаковая геометрия координационного узла, одинаковый набор донорных атомов) комплексы ионов металлов в более высоких степенях окисления склонны к относительной стабилизации низкоспинового состояния. Это обуславливается значительным, на десятки процентов, ростом величины параметра $10Dq$ при увеличении степени окисления иона металла в комплексе. Например, при переходе от комплексов железа(II), способных к переключению из одного спинового состояния в другое, к аналогичным комплексам железа(III), можно ожидать, что эти комплексы будут преимущественно низкоспиновыми, поскольку поле лигандов в данном случае увеличивается примерно на 40 % [116].

Несмотря на то, что низкоспиновое и высокоспиновое состояния могут наблюдаться для комплексов 3d-металлов с электронными конфигурациями $d^4 - d^7$, в реальности переключение между этими состояниями наблюдается наиболее часто для конфигураций $d^5 - d^7$, в комплексах железа(III), железа(II) и кобальта(II). Причины этого лежат в том факте, что для ионов этих металлов часто наблюдается удачное соотношение величины параметра расщепления кристаллическим полем и энергии спаривания электронов. В комплексах других ионов металлов спиновый переход наблюдается реже. Так, известен лишь ограниченный ряд примеров комплексов марганца(II), марганца(III), хрома(II) и кобальта(III) [116].

Если поле лигандов является промежуточным по величине между ситуациями, когда оно приводит к стабилизации низкоспинового или высокоспинового состояния, энергетическая щель между низшими колебательными уровнями ($\Delta E^0(\text{HL})$) (Рис. 53) становится относительно небольшой по величине и незначительные изменения внешних параметров могут индуцировать изменение спинового состояния [117]. Это явление и называется в русскоязычной литературе спиновым переходом. В англоязычной литературе оно называется *spin crossover*, *spin transition* или *spin equilibrium* (в последние годы и в русскоязычной литературе отмечается калькирование первого из этих терминов в варианте “спин кроссовер” или “спин-кроссовер”; по мнению автора, поскольку слово “спиновый” прочно вошло в русский язык, вариант “спиновый кроссовер” в русскоязычной литературе был бы более уместен, чем два предыдущих варианта, однако от него недалеко и до термина “спиновый переход”, чего, видимо, некоторые авторы хотели бы избежать). Во французских источниках используется термин “*transition de spin*”. В современной англоязычной литературе термины “*spin crossover*” и “*spin transition*” используются практически как синонимы [118]. Тем не менее, их происхождение и коннотации заметно отличаются. Происхождение термина “*spin crossover*” связано с пересечением энергий низкоспинового и высокоспинового состояний на диаграммах Танабе-Сугано при изменении параметра расщепления кристаллическим полем. Термин “*spin transition*”, связан, скорее, с фазовыми переходами и употребляется в тех случаях, когда надо подчеркнуть именно эту сторону обсуждаемого явления. Термин “*spin equilibrium*” весьма часто встречался в ранней литера-

туре по спиновому переходу. Он применялся для обозначения систем, показывающих постепенные переходы между спиновыми состояниями, хорошо описываемых распределением Больцмана. Однако применение его в широком смысле, подобном тому, как это делается в случае терминов “spin crossover” и “spin transition” нежелательно, поскольку в этих случаях возможны и часто наблюдаются отклонения от Больцмановского распределения, например, резкие переходы, двухступенчатые переходы и т.д. Область применения термина “spin equilibrium” должна быть ограничена лишь соответствующими ситуациями, когда переход является постепенным и наблюдается равновесие между формами, находящимися в низкоспиновом или высокоспиновом состояниях. Такие ситуации наблюдаются в растворах и, реже, в твёрдом теле, когда можно игнорировать взаимодействия между активными центрами.

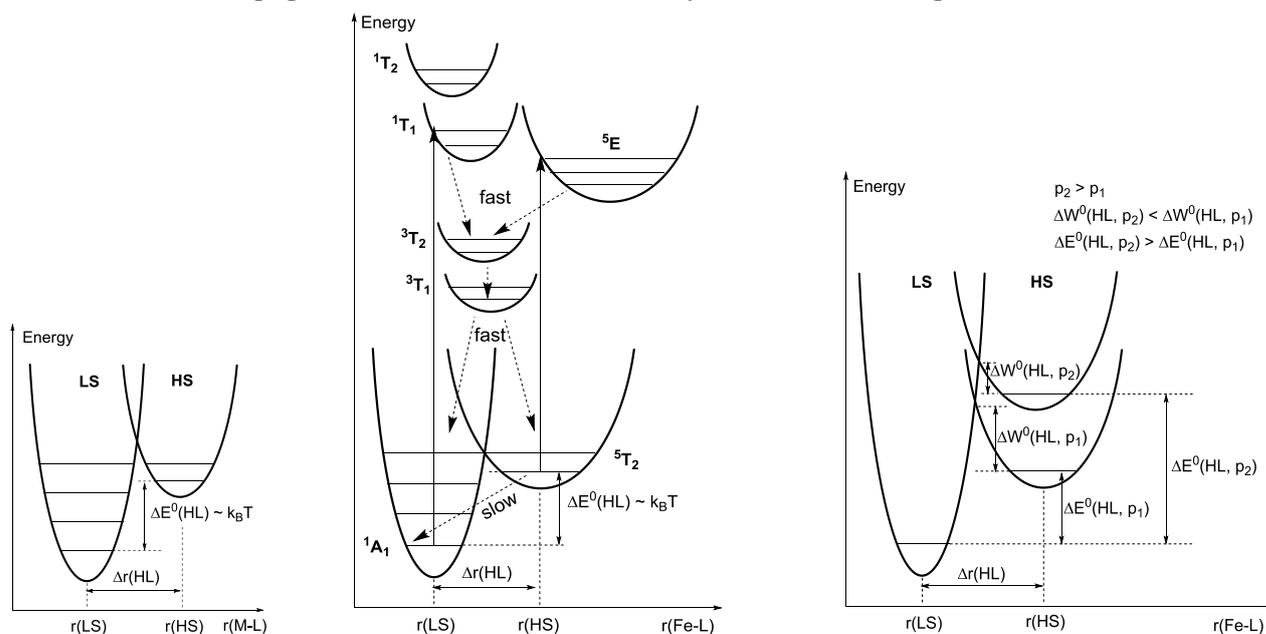


Рис. 53. Потенциальные кривые низко- и высокоспинового состояний.

Спиновый переход может быть индуцирован термически, если энергетическая щель между низшими колебательными уровнями становится порядка тепловой энергии, $\Delta E^0(\text{HL}) \approx k_B T$ (Рис. 53) [119]. В тех случаях, когда спиновопереходные центры ведут себя независимо или практически независимо друг от друга, экспериментальные зависимости доли высокоспиновой фракции от температуры (Рис. 54) представляют собой пологие кривые. Такие ситуации, как мы упомянули выше, характерны в первую очередь для комплексов, демонстрирующих спиновые переходы в растворах. В этом случае спиновый переход происходит лишь на молекулярном уровне. В твёрдом теле спиновопереходные центры могут переключать своё спиновое состояние не независимо друг от друга, как это происходит в растворах. Это ведёт к кооперативному поведению спиновопереходных центров, т.е. к ситуации, когда спиновый переход в одном центре фаворизирует благодаря межмолекулярным взаимодействиям в твёрдой фазе спиновые переходы на других центрах. В таких случаях зависимости доли высокоспиновой фракции от температуры могут представлять собой резкие кривые. В отдельных случаях резкие спиновые переходы могут сопровождаться термическим гистерезисом. Спиновые переходы в твёрдом теле могут протекать не только в одну ступень, но также и в две и более. Заметим, наконец, что спиновые переходы могут быть неполными в том смысле, что не все потенциально активные спиновопереходные центры образца переходят из одного состояния в другое в силу разных причин.

Температура спинового перехода может быть определена (и обычно определяется в литературе) как температура, при которой доли высокоспиновой и низкоспиновой фракций равны друг другу (50 % HS и 50 % LS). Как правило, она обозначается $T_{1/2}$. Эта температура может быть определена из зависимостей магнитного момента от температуры, по данным калориметрии, из термической зависимости различных спектров (мёссбауэровских, электронных, ИК-, ЯМР и др.), из данных рентгеноструктурного анализа. Надо, однако, заметить, что применение температуры $T_{1/2}$ (определённой как это сделано выше, $T_{1/2} = T(50\% \text{ HS} = 50\% \text{ LS})$) для обозначения температуры резкого перехода и тем более резкого перехода с термическим гистерезисом встречает определённые возражения. Поскольку, как это часто бывает, резкий переход может сильно зависеть от скорости нагревания/охлаждения, то применение обозначения $T_{1/2}$, и той смысловой нагрузки, которая с ним связана, теряет содержательный смысл без обозначения скорости нагревания/охлаждения. Содержательным этот параметр может быть только в случае, когда мы можем полагать, что в условиях термического циклирования при каждой температуре система пришла в состояние равновесия и детектируемое соотношение высокоспиновых и низкоспиновых центров не изменяется при изотермическом выдерживании. Это, однако, требует проведения исследований кинетики спинового перехода как в изотермическом, так и в неизотермических режимах при разных скоростях термического циклирования. Другой существенный момент связан со скоростью переключения спинового состояния внутри петли гистерезиса, построенной по результатам экспериментов, проведённых в неизотермических условиях – если такое полное переключение внутри петли гистерезиса возможно (такие примеры рассматриваются в данной диссертации), то определение $T_{1/2}$ или невозможно, или затруднительно. В таких случаях вместо $T_{1/2}$ для характеристики процесса спинового переключения в реальных условиях можно применять температуру, при которой наблюдается наиболее сильное изменение измеряемого параметра, например, $\chi_M T$, т.е. в данном случае ту температуру, при которой наблюдается максимум производной $d(\chi_M T)/dT$. Эту температуру можно обозначить T_c . Такой подход применялся российским магнетохимиком д.х.н. В.Н. Икорским. Заметим в заключение, что обозначения $T_{1/2}\uparrow$ и $T_{1/2}\downarrow$ применяются в современной литературе для характеристики гистерезисных спиновых переходов именно в первоначальном смысле ($T_{1/2} = T(50\% \text{ HS} = 50\% \text{ LS})$), что в свете изложенного представляется некорректным.

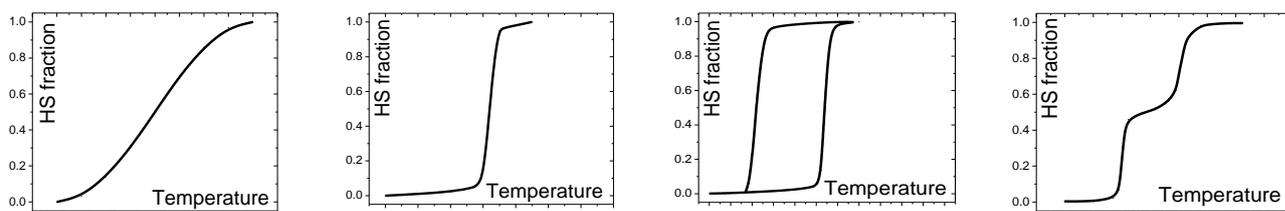


Рис. 54. Основные типы спинового перехода.

Спиновое состояние комплекса может быть переключено не только температурой, но и светом определённой длины волны (Рис. 53) [119]. Рассмотрим этот способ на примере комплексов железа(II). Облучая низкоспиновый комплекс железа(II) светом с длиной волны, соответствующий разрешённым по спину переходам ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ и ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$, при низких температурах можно переключить комплекс в высокоспиновое состояние. Благодаря спин-орбитальному взаимодействию, способствующему частичному снятию запрета на переходы между состояниями с различной мультиплетностью, возможно заселить состояние 5T_2 по цепочке переходов ${}^1T_1 \rightarrow {}^3T_2 \rightarrow {}^3T_1 \rightarrow {}^5T_2$. При достаточно низких температурах система в метастабильном состоянии 5T_2 может находиться долгое время. Это связано с тем, что в этих условиях тепловой энер-

гии недостаточно, чтобы перейти в состояние 1A_1 . Этот способ переключения спинового состояния называется светоиндуцированным захватом возбуждённого спинового состояния (light induced excited spin state trapping, LIESST). Время жизни системы в метастабильном состоянии 5T_2 (при данной фиксированной температуре) зависит от поля лигандов. Чем сильнее поле лигандов, тем больше энергетическая щель между низшими колебательными уровнями, $\Delta E^0(\text{HL})$ (в англоязычной литературе этот закон называется inverse energy gap law). Это приводит к уменьшению величины активационного барьера между состояниями 5T_2 и 1A_1 и увеличению константы скорости перехода $^5T_2 \rightarrow ^1A_1$. Таким образом, использование лигандов слабого поля благоприятствует стабилизации метастабильного высокоспинового состояния 5T_2 при низких температурах благодаря повышению активационного барьера. Времена жизни системы в метастабильном состоянии в случае лигандов слабого поля могут измеряться часами или даже днями. В случае лигандов сильного поля релаксация протекает значительно быстрее – времена жизни измеряются нано- и микросекундами. Повышение температуры ведут к увеличению константы скорости перехода $^5T_2 \rightarrow ^1A_1$. Возможен и обратный процесс (reverse light induced excited spin state trapping, reverse LIESST). Облучение метастабильного высокоспинового комплекса светом с длиной волны, соответствующей разрешённому переходу $^5T_2 \rightarrow ^5E$ приводит к переходу системы в стабильное низкоспиновое состояние по цепочке переходов $^5E \rightarrow ^3T_2 \rightarrow ^3T_1 \rightarrow ^1A_1$.

Переход между низкоспиновым и высокоспиновым состояниями может быть индуцирован изменением давления (Рис. 53) [119]. Рост давления ($p_2 > p_1$) способствует относительной стабилизации низкоспинового состояния благодаря тому, что сжатие координационного узла иона металла и укорочение длин связей металл-лиганд приводит к увеличению параметра расщепления $10Dq$. Увеличение энергетической щели между низшими колебательными уровнями, $\Delta E^0(\text{HL}, p_2) > \Delta E^0(\text{HL}, p_1)$ приводит к увеличению температуры, при которой начинается термическое заселение высокоспинового состояния. При этом высота активационного барьера между высокоспиновым и низкоспиновым состоянием уменьшается, что благоприятствует стабилизации низкоспинового состояния.

1.4.2. Строение комплексов и спиновый переход

Факторы, влияющие на спиновое состояние ионов металлов, температуру и характер спинового перехода, можно разделить на стерические, электронные и упаковочные. Выявление этих факторов и понимание того, как они сыграют в том или ином случае, важно для развития подходов к направленному синтезу комплексов, демонстрирующих спиновый переход в желаемой области температур [120]. Мы рассмотрим влияние этих факторов на проявление спинового перехода главным образом для октаэдрических комплексов железа(II).

Стерические факторы могут способствовать как стабилизации высокоспинового, так и низкоспинового состояний. Стабилизация высокоспинового состояния достигается благодаря увеличению стерической нагрузки вокруг центрального иона благодаря введению различных заместителей в лигандный остов. Во многих случаях это приводит к затруднению сжатия координационной сферы иона Fe^{2+} , сопровождающего переход в низкоспиновое состояние, и комплексы остаются в высокоспиновом состоянии при охлаждении (Рис. 55). Примером этого влияния может служить серия комплексов $[\text{Fe}(\text{Me}_x\text{Py}_3\text{tren})](\text{PF}_6)_2$, для которой увеличение x приводит к смещению спинового перехода в область низких температур как в твёрдом виде, так и в растворах. В твёрдом теле: $x = 1 (T_{1/2} = 433\text{K}) > x = 2 (T_{1/2} = 290\text{K}) > x = 3 (T_{1/2} = 219\text{K})$,

в растворе: $x = 1$ ($T_{1/2} = 430\text{K}$) $>$ $x = 2$ ($T_{1/2} = 319\text{K}$) \gg $x = 3$ (HS) [121]. Ещё одна серия, иллюстрирующая этот тезис, – это серия одноядерных *трис*-хелатных комплексов с N,N-бидентатными лигандами – производными 2,2'-бипиридина. Родоначальник серии, $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$, является низкоспиновым, его моно- и диметильные производные $[\text{Fe}(\text{mbipy})_3]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{dmbipy})_3]^{2+}$ являются высокоспиновыми [122,123]. Комплекс $[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2]^{2+}$ демонстрирует спиновый переход при 248K в $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, его аналоги, содержащие объёмные заместители, являются полностью высокоспиновыми в тех же условиях [124,125].

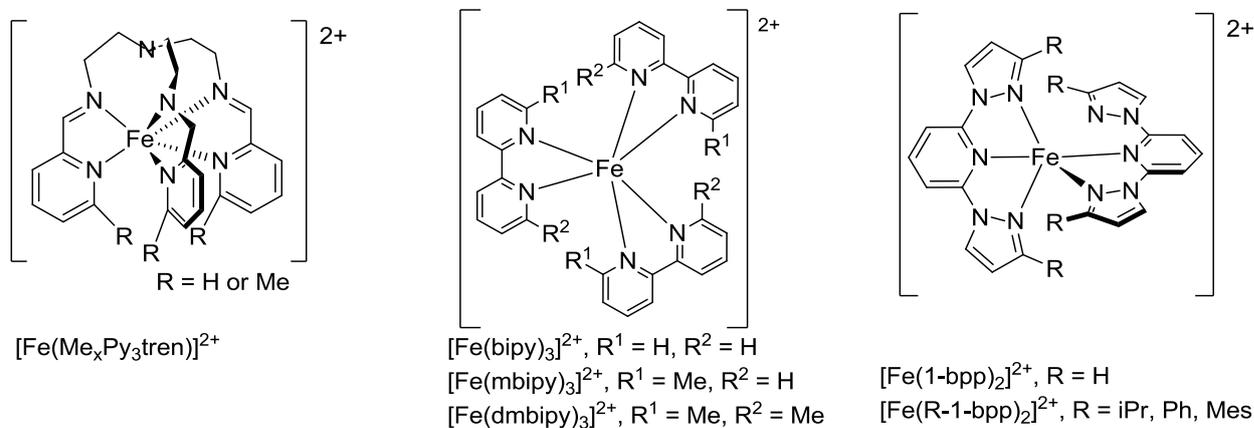


Рис. 55. Комплексы $[\text{Fe}(\text{Me}_x\text{Py}_3\text{tren})]^{2+}$, $[\text{FeL}_3]^{2+}$ ($L = \text{bipy, mbipy, dmbipy}$), $[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{R-1-bpp})_2]^{2+}$.

Стабилизация низкоспинового состояния стерическими факторами является более редкой. Низкоспиновое состояние стабилизируется, если стерические факторы вызывают уменьшение длин связей Fe–L. Примером такого влияния может выступать серия комплексов $[\text{Fe}(\text{RB}(\text{mpz})_3)_2]$ (Рис. 56) [126]. Ион Fe^{2+} в этих комплексах находится, как правило, в высокоспиновом состоянии. Если же заместителем R является разветвлённая *трет*-бутильная группа, то её атомы отталкивают от себя пиразолильные группы, приближая их донорные атомы к иону Fe^{2+} , что приводит к относительной стабилизации низкоспинового состояния. В результате этого при комнатной температуре комплекс $[\text{Fe}(\text{tBuB}(\text{mpz})_3)_2]$ является низкоспиновым и подвергается спиновому переходу при нагревании.

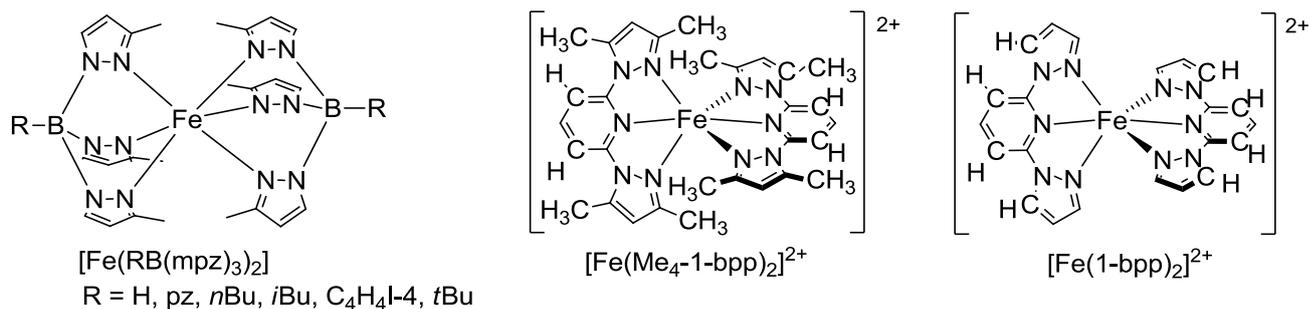


Рис. 56. Комплексы $[\text{Fe}(\text{RB}(\text{mpz})_3)_2]$, $[\text{Fe}(\text{Me}_4\text{-1-bpp})_2]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2]^{2+}$.

Другим примером стабилизации низкоспинового состояния за счёт действия стерических факторов является пара комплексов $[\text{Fe}(\text{Me}_4\text{-1-bpp})_2]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2]^{2+}$ (Рис. 57). Эти комплексы отличаются лишь наличием/отсутствием метильных групп в положениях 3 и 5 пиразольных циклов. Казалось бы, что наличие четырёх метильных групп в составе комплекса $[\text{Fe}(\text{Me}_4\text{-1-bpp})_2]^{2+}$ должно усложнять сжатие координационного узла, в результате чего комплекс должен был бы демонстрировать низкотемпературный спиновый переход или оставаться высокоспиновым. Однако, другой фактор, а именно внутримолекулярное отталкивание между метильными группами в положениях 5 пиразольных циклов и атомами Н, находящими-

ся в положениях 3 и 5 пиридинового цикла, способствует сжатию координационного узла и стабилизации низкоспинового состояния. В результате этого комплекс $[\text{Fe}(\text{Me}_4\text{-1-bpp})_2]^{2+}$ является низкоспиновым, тогда как родоначальник серии, $[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2]^{2+}$, демонстрирует спиновый переход ниже комнатной температуры [127,128].

Ещё один стерический фактор, влияющий на спиновое состояние, – это размер хелатного цикла. Здесь трудно выделить какую-либо общую тенденцию зависимости спинового состояния от размера хелатного цикла. Например, комплексы $[\text{Fe}(\text{tpen})]\text{X}_2$ являются либо низкоспиновыми ($\text{X} = \text{PF}_6^-$, BPh_4^-), либо демонстрируют спиновый переход ($\text{X} = \text{ClO}_4^-$) (Рис. 57) [129]. Их аналоги $[\text{Fe}(\text{tptn})]\text{X}_2$ всегда низкоспиновые (т.е. переход от пяти- к шестичленному хелатному циклу не привёл к заметному эффекту, возможно наблюдается некоторое увеличение силы поля лигандов) [129]. Переход от шестичленного металлоцикла к семичленному, т.е. от комплексов $[\text{Fe}(\text{tptn})]\text{X}_2$ к $[\text{Fe}(\text{tpbn})]\text{X}_2$, приводит к преимущественной стабилизации высокоспинового состояния. Комплексы с тетрадентатными хелатообразующими лигандами, $[\text{Fe}(\text{bpen})_2(\text{NCS})_2]$ и $[\text{Fe}(\text{bptn})_2(\text{NCS})_2]$, демонстрируют спиновый переход, однако его температура для комплекса $[\text{Fe}(\text{bpen})_2(\text{NCS})_2]$ составляет 70К, тогда как для комплекса $[\text{Fe}(\text{bptn})_2(\text{NCS})_2]$ она составляет 170К. Хотя в первом случае переход является резким, а во втором плавным, сильное отличие наблюдаемых температур перехода свидетельствует о более сильном поле лигандов в комплексе $[\text{Fe}(\text{bptn})_2(\text{NCS})_2]$. В данном случае расширение хелатного цикла с пяти на шестичленный привело к стабилизации низкоспинового состояния и смещению спинового перехода в более высокотемпературную область в комплексе $[\text{Fe}(\text{bptn})_2(\text{NCS})_2]$ по сравнению с комплексом $[\text{Fe}(\text{bpen})_2(\text{NCS})_2]$ [130].

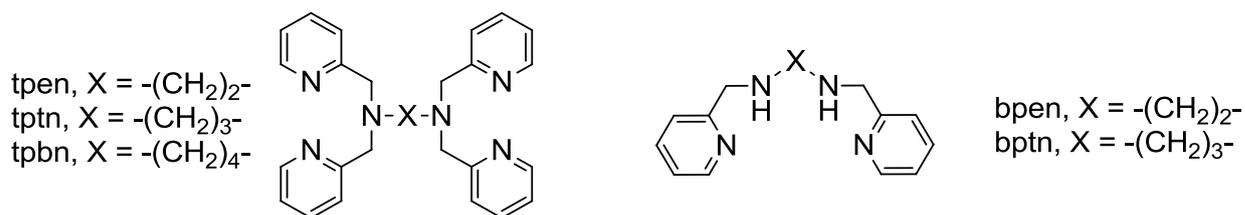


Рис. 57. Полидентатные лиганды tpen, tptn, tpbn, bpen и bptn.

Конформация молекул лигандов также влияет на спиновое состояние. Отклонение неподелённой электронной пары от вектора Fe-N вызывает стабилизацию высокоспинового состояния. Комплексы $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$, содержащие плоские молекулы bipy, являются низкоспиновыми, а комплексы с аналогами bipy, содержащими заместители, способствующие повороту двух пиридинных фрагментов относительно связи C-C , демонстрируют спиновый переход (Рис. 58) [123,131].

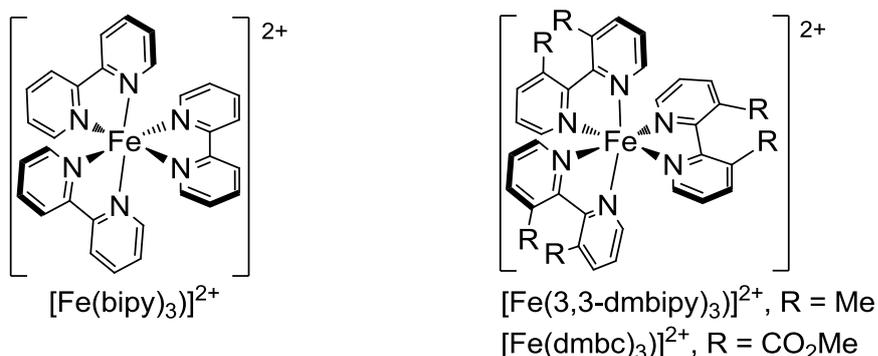


Рис. 58. Комплексы $[\text{Fe}(\text{Me}_4\text{-1-bpp})_2]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2]^{2+}$.

Число гетероатомов в азольном или азиновом цикле принадлежит к числу электронных факторов, сильно влияющих на спиновый переход. К сожалению, трудно предсказать, как скажется на спиновом состоянии изменение числа гетероатомов в гетероароматическом цикле. При этом не всегда имеются данные, позволяющие сравнивать влияние изменения числа гетероатомов в идентичных или близких условиях. Так, комплексы $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$ и $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{trz})_3)_2]$ (Рис. 59) демонстрируют переход около 330К, однако при этом эксперименты с первым проводились в ТГФ и хлорорганических растворителях [132,133], со вторым – в D_2O [134] (заметьте, что переход от органических растворителей к водным средам как правило ведёт к повышению температуры перехода). Аналогичный переход от пиразольной к триазольной группе для комплексов $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2]^{2+}$ [135,136] и $[\text{Fe}(\text{3-btrzp})_2]^{2+}$ [137] в одном и том же растворителе, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, привёл к исчезновению спинового перехода, ослаблению поля лигандов и стабилизации высокоспинового состояния во всём температурном диапазоне жидкого состояния $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$. Если предположить, что в D_2O температура перехода повышается для всех комплексов, то, возможно, триазольный скорпионат в $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{trz})_3)_2]$ также является лигандом более слабого поля, чем его пиразольный аналог в $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$.

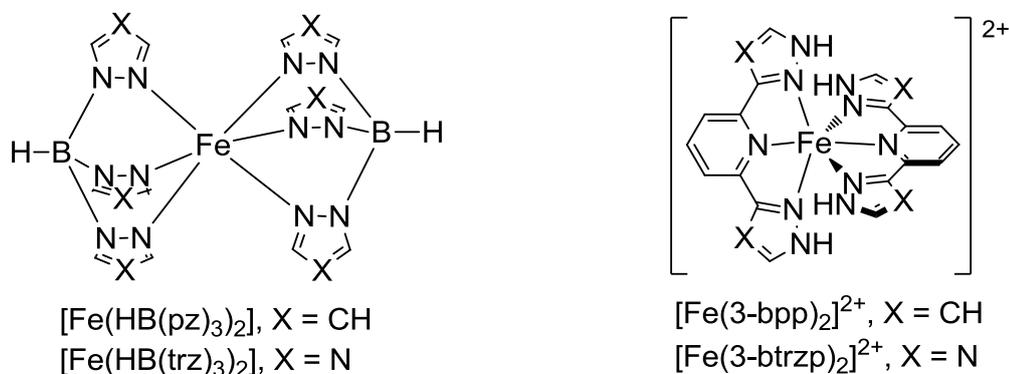


Рис. 59. Комплексы $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$, $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{trz})_3)_2]$, $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{3-btrzp})_2]^{2+}$.

Замена СН-группы на атом N в азиновых гетероциклах приводит, с одной стороны, к ослаблению σ -донорной способности лиганда, что ослабляет поле лигандов и смещает спиновый переход к низким температурам, но, с другой, ведёт к усилению дативной связи $\text{Fe} \rightarrow \text{N}$ благодаря более выраженному π -дефицитному характеру диазиновых гетероциклов по сравнению с пиридином, что усиливает поле лигандов и стабилизирует низкоспиновое состояние. Здесь, таким образом, вступают в игру разнонаправленные тенденции. Экспериментальные данные свидетельствуют о большей роли π -акцепторного характера пиразина по сравнению с σ -донорным. Так, комплекс $[\text{Fe}(\text{1-bppyz})_2]^{2+}$ (Рис. 60) в $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ демонстрирует переход при 268К [138], его аналог $[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2]^{2+}$ – при 248К; комплекс $[\text{Fe}(\text{paptz})_2]$ в CD_3OD показывает переход выше 300К, его аналог $[\text{Fe}(\text{papt})_2]$ – при 220К [139].

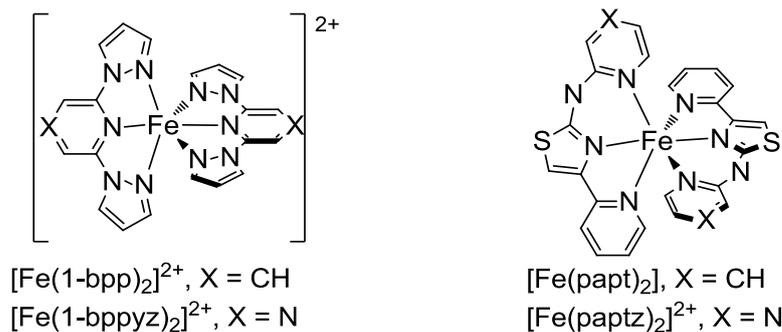


Рис. 60. Комплексы $[\text{Fe}(\text{1-bppyz})_2]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{paptz})_2]$ и $[\text{Fe}(\text{papt})_2]$.

Введение различных электронодонорных и электроноакцепторных групп в лигандный остов, и положения, в которые вводятся эти заместители, является ещё одним фактором, влияющим на спиновый переход. Недавно исследования серий комплексов $[\text{Fe}(\text{1-bpp}^{\text{R1,H}})_2]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{1-bpp}^{\text{H,R2}})_2]^{2+}$ позволили выявить влияние большой группы разнообразных заместителей (Рис. 61), вводимых в положение 4 пиридинского цикла в *para*-положение к атому N, участвующему в координации, и заместителей, вводимых в положение 4 пирозольных циклов в *meta*-положение к атому N, участвующему в координации [140]. Были обнаружены корреляции температур спинового перехода в растворах и соответствующих параметров Гаммета σ_{R} и σ_{M} . В серии $[\text{Fe}(\text{1-bpp}^{\text{R1,H}})_2]^{2+}$ температура спинового перехода увеличивается при усилении π -акцепторных свойств заместителя R1 и уменьшается при усилении π -донорных свойств этого заместителя. При переходе от R1 = NH₂ к NO₂ температура перехода увеличивается примерно со 140К до примерно 320К. Влияние заместителя R2, находящегося в *meta*-положении к пирозольному атому N2, и, в связи с этим, неспособного участвовать в π -сопряжении, ограничено, в значительной степени, его способностью быть донором или акцептором электронной плотности по σ -связям. Это влияние приводит к значительно меньшему изменению температуры перехода, чем в случае заместителя R1, и спиновый переход смещается в область низких температур при переходе от заместителей, проявляющих донорные свойства, к заместителям, проявляющим акцепторные свойства.

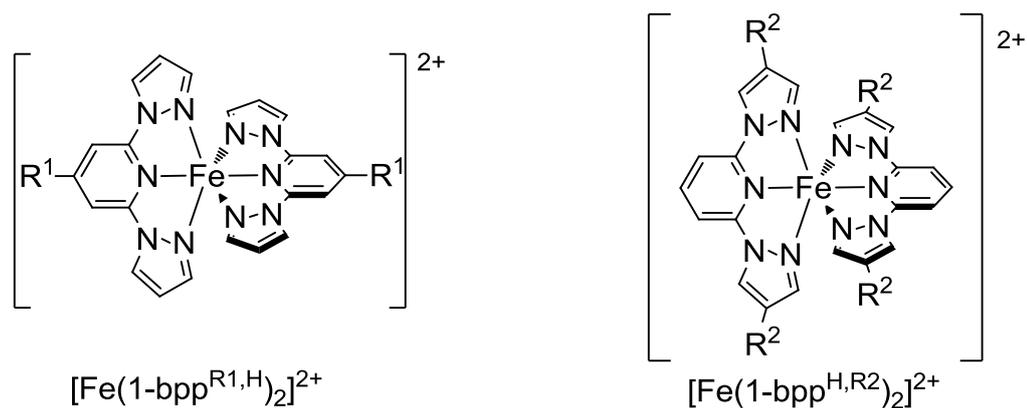


Рис. 61. Комплексы $[\text{Fe}(\text{1-bpp}^{\text{R1,H}})_2]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{1-bpp}^{\text{H,R2}})_2]^{2+}$.

Сильное влияние на спиновый переход, главным образом, в твёрдом теле, оказывает природа аниона, в частности, размер аниона. Большие анионы часто (но далеко не всегда) способствуют стабилизации высокоспинового состояния и смещению спинового перехода в область низких температур. Удачным примером, показывающим эту тенденцию, является серия $\text{Fe}(\text{ATrz})_3\text{A}_2$ (ATrz = 4-амино-1,2,4-триазол, A = Cl, Br, I), в которой температура спинового перехода снижается при увеличении радиуса аниона. Возможно, определённый вклад в стабилизацию высокоспинового состояния в этом случае может давать увеличение радиуса аниона, что может приводить к увеличению расстояния между катионом и анионом, к ослаблению электростатических взаимодействий и, как следствие, уменьшению сжатия спиновопереходного центра (увеличению расстояний Fe–L), что стабилизирует высокоспиновое состояние и смещает спиновый переход к низким температурам [141]. Подобный эффект проявляется и в растворах. Так, прибавление растворов, содержащих галогенид-ионы, к растворам ряда одноядерных комплексов железа(II) с большими анионами BPh_4^- , имеющих группы N–H в составе молекул лигандов, в области спинового перехода

вызывало переходы HS → LS [142-145]. Заметим, что существуют примеры комплексов, показывающих противоположную зависимость температуры спинового перехода от размера внешнесферного аниона в твёрдой фазе [146]. Поэтому проблема влияния внешнесферных анионов на спиновый переход пока остаётся нерешённой.

В растворах спиновый переход сильно зависит от природы растворителя. Как правило, для комплексов железа(II) с би- и тридентатными хелатообразующими лигандами, содержащими группы N–H, переход от растворителей, не склонных к ассоциации, к растворителям более склонным к ассоциации, вызывает стабилизацию низкоспинового состояния и смещает спиновый переход к более высоким температурам [135,147-150]. Так, переход от органических растворителей к D₂O приводит к смещению спинового перехода в высокотемпературную область на десятки градусов.

1.4.3. Структура комплексов, полиморфизм и спиновый переход в твёрдой фазе

Даже в тех случаях, когда поле лигандов, стерические и электронные факторы допускают реализацию спинового перехода, структура спиновопереходных молекул/ионов в твёрдой фазе может оказаться решающим фактором, ответственным за проявление спинового перехода или же его отсутствие.

В низкоспиновом состоянии комплексы железа(II) имеют более симметричную форму, чем в высокоспиновом. Если высокоспиновый комплекс имеет сильно искажённую форму, то это может помешать ему перейти в низкоспиновое состояние при охлаждении, поскольку требуемые для такого перехода структурные изменения могут быть слишком значительными, чтобы кристаллическая структура могла их принять. Таким образом, для реализации спинового перехода форма высокоспиновой молекулы/иона комплекса железа(II) не должна слишком сильно отличаться от её ожидаемой формы в низкоспиновом состоянии [151].

Полиморфизм спиновопереходных комплексов наблюдался сравнительно нечасто. Так, в обзоре этой проблемы [152] упоминается лишь около нескольких десятков комплексов, демонстрирующих спиновый переход и полиморфизм. В подавляющем большинстве случаев для них зафиксированы лишь спиновые переходы, не сопровождающиеся полиморфными переходами (например, низкоспиновый полиморф 1LS обратимо переходит в сопряжённую высокоспиновую фазу 1HS). Лишь недавно появились работы, в которых была отмечена связь полиморфных и магнитных переходов в таких системах (interplay between spin crossover and polymorphism) [153]. В этом случае исходная низкоспиновая модификация 1LS необратимо переходит в высокоспиновую фазу 2HS, а 2HS при охлаждении обратимо переходит в новую низкоспиновую полиморфную модификацию 2LS.

Вместе с тем, проблема полиморфизма в данной области представляется исключительно интересной, поскольку позволяет проследить связь между строением комплекса и его спиновым состоянием или характером спинового перехода. Результат анализа влияния плотности полиморфов на наличие спинового перехода выявил интересную тенденцию – плотность высокоспиновых полиморфов выше, чем плотность спиновопереходных полиморфов. Видимо, плотная упаковка высокоспиновых молекул/ионов комплексов железа(II) препятствует структурным изменениям высокоспиновых молекул/ионов, которые должны сопровождать переход в низкоспиновое состояние [151].

1.4.4. Спиновый переход с термическим гистерезисом

Термический гистерезис, связанный с изменением спинового состояния при изменении температуры, является одним из наиболее интересных аспектов спинового перехода. В случае наличия гистерезиса в некотором диапазоне температур доли высокоспиновой и низкоспиновой фракций и ассоциированные с ними свойства (магнитный момент, спектральные характеристики) зависят от пути, который был использован, чтобы прийти в этот температурный интервал. Таким образом, в этом температурном интервале система является бистабильной. Если система приводится в этот интервал из высокотемпературной области, в которой она является высокоспиновой, то в области бистабильности она останется высокоспиновой. Если же система изначально была низкоспиновой и была приведена в интервал бистабильности из низкотемпературной области, то она сохранит это спиновое состояние до температуры начала спинового перехода. Таким образом, в области петли гистерезиса два состояния системы могут рассматриваться как двоичный код, шифрующий логические 0 и 1, и система может рассматриваться как молекулярный аналог элемента памяти. Однако примеры комплексов, показывающих широкие петли гистерезиса, простирающиеся на десятки (и тем более сотни) градусов являются редкими [154-156]. Понятно, что если область бистабильности велика и простирается хотя бы на 30 – 40К, то информация, хранящаяся в такой системе памяти, в какой-то степени застрахована от стирания при заметных отклонениях от средней температуры петли гистерезиса. В свете этого неширокие петли гистерезиса не представляют особого интереса для данной области, поскольку даже незначительные колебания температур могут привести к стиранию информации. Учитывая эти моменты, внимание исследователей, работающих в области исследования спинового перехода, направлено на решение проблемы направленного синтеза комплексов, демонстрирующих спиновый переход с широкой петлей термического гистерезиса.

Термический гистерезис связан с несовпадением температур переключения спинового состояния при нагревании и охлаждении. Необходимо помнить, что это несовпадение может быть связано с необратимым превращением исходной фазы в первом термическом цикле. Во многих случаях, если исходная фаза содержит кристаллизационные молекулы растворителя, этот переход может быть связан с дегидратацией образца. При дальнейшем циклировании, в таком случае, будет наблюдаться переход между низкоспиновым и высокоспиновым состояниями дочерней фазы. Этот переход вполне может происходить без гистерезиса. Таким образом, петля гистерезиса, наблюдавшаяся в первом цикле, не будет воспроизводиться в дальнейших термических циклах. Такой гистерезис можно назвать “кажущимся” (“apparent hysteresis”). В свете этого при обнаружении петли гистерезиса необходимо проверять его воспроизводимость при многократном термическом циклировании. Кроме этого, желательно проводить адекватную характеристику дочерних фаз, получаемых в результате такого циклирования (что, к сожалению, делается далеко не всегда).

Воспроизводимый термический гистерезис (в англоязычной литературе “genuine hysteresis”) является кинетическим явлением [154]. Будучи таковым, его ширина может зависеть (и во многих случаях действительно зависит) от скорости термического циклирования. Учитывая этот момент, необходимо проводить кинетические исследования в области петли термического гистерезиса [154]. Они могут включать в себя исследования кинетики как в неизотермических, так и в изотермических условиях. Первый вариант, исследование кинетики перехода в неизотермических условиях, подразумевает прохождение области гистерезиса при нескольких

скоростях нагревания/охлаждения. В самом простом виде эти данные будут полезны для понимания того, насколько сильно гистерезис сужается при уменьшении скорости термического циклирования [154]. В более сложном варианте, возможности которого отражены в ряде наших публикаций и в настоящей диссертации, полученные результаты становятся основой для более глубокого анализа, позволяющего оценить кинетические параметры исследуемого процесса и определить вероятный тип его кинетики. Заметим, однако, что исследования неизотермической кинетики перехода даже в своём самом простом виде являются исключительной редкостью [157-159], а попыток использования полученных данных для оценки кинетических параметров спинового перехода не предпринималось совсем. Второй вариант исследования кинетики перехода заключается в мониторинге процесса переключения спинового состояния в изотермических условиях. Этот способ позволяет определить не только тип кинетики перехода (замедляющаяся, сигмоидальная, ускоряющаяся), но и оценить константы скорости процесса. Он применяется для исследования релаксации световозбуждённого высокоспинового состояния при низких температурах, однако для исследования кинетики переключения в области петли гистерезиса он применялся лишь эпизодически, причём, до наших работ в этой области, лишь для исследования перехода из высокоспинового состояния в низкоспиновое. По непонятным причинам до нас этот способ совершенно не применялся для исследования кинетики перехода из низкоспинового состояния в высокоспиновое и результаты наших исследований позволили заполнить пробел в этой области.

1.4.5. Комплексы, демонстрирующие спиновый переход с широкой петлёй гистерезиса

Комплекс $[\text{FeL}_2](\text{BF}_4)_2$ (Рис. 62) может существовать в виде нескольких полиморфных/сольватоморфных модификаций и показывает весьма непростую картину фазовых превращений, связанных со спиновыми переходами. Он может быть получен в виде безводных монокристаллов А- $[\text{FeL}_2](\text{BF}_4)_2$, которые на воздухе сорбируют пары воды и превращаются в фазу $[\text{FeL}_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [160]. Дегидратация полученного дигидрата в вакууме при 350К приводит к получению новой безводной фазы, В- $[\text{FeL}_2](\text{BF}_4)_2$. При охлаждении фаза В- $[\text{FeL}_2](\text{BF}_4)_2$ подвергается полиморфным превращениям В- $[\text{FeL}_2](\text{BF}_4)_2 \rightarrow$ С- $[\text{FeL}_2](\text{BF}_4)_2 \rightarrow$ D- $[\text{FeL}_2](\text{BF}_4)_2$ при 303 и 270К и затем демонстрирует спиновый переход, сопровождающийся кристаллографическим фазовым переходом D- $[\text{FeL}_2](\text{BF}_4)_2 \rightarrow$ E- $[\text{FeL}_2](\text{BF}_4)_2$, центрированный около 200К. При нагревании наблюдается обратный переход E- $[\text{FeL}_2](\text{BF}_4)_2 \rightarrow$ D- $[\text{FeL}_2](\text{BF}_4)_2$, ширина петли гистерезиса в первом термическом цикле составляет 65К. При дальнейшем термическом циклировании, однако, ширина петли гистерезиса уменьшается до 37К ($T_{c\downarrow} = 190\text{К}$, $T_{c\uparrow} = 227\text{К}$). Фазовые превращения в данной системе детектировали методом рентгенофазового анализа. Заметим, что аналогичный перхлоратный комплекс $[\text{FeL}_2](\text{ClO}_4)_2$, будучи изоструктурным исходной фазе $[\text{FeL}_2](\text{BF}_4)_2$, не демонстрирует такой сложной цепочки фазовых и магнитных превращений. Подобно исходному $[\text{FeL}_2](\text{BF}_4)_2$ он может сорбировать пары воды и после последующей дегидратации он остаётся высокоспиновым при охлаждении от 350К до 3К. При этом он переходит в фазу, изоструктурную С- $[\text{FeL}_2](\text{BF}_4)_2$, но перехода в фазу, изоструктурную D- $[\text{FeL}_2](\text{BF}_4)_2$, не наблюдается. Авторы заключают, что полиморфный переход С- $[\text{FeL}_2](\text{BF}_4)_2 \rightarrow$ D- $[\text{FeL}_2](\text{BF}_4)_2$ является в свете изложенного критичным для того, чтобы наблюдать обратимый гистерезисный спиновый переход D- $[\text{FeL}_2](\text{BF}_4)_2 \leftrightarrow$ E- $[\text{FeL}_2](\text{BF}_4)_2$ [161].

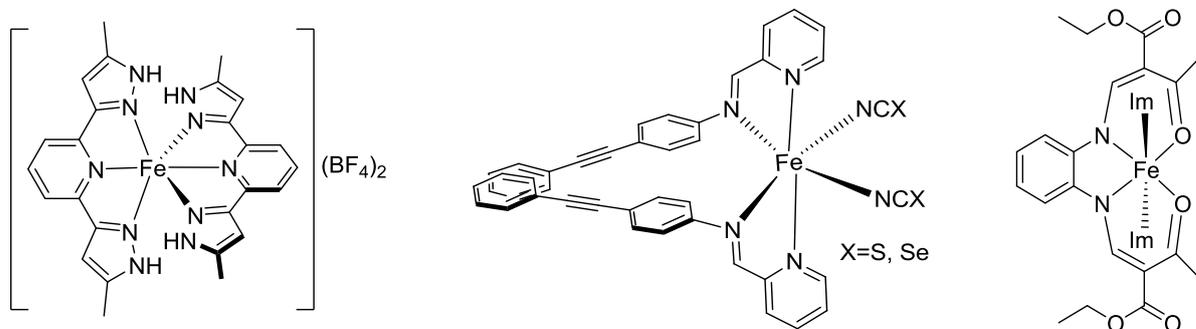


Рис. 62. Комплекс $[\text{FeL}_2](\text{BF}_4)_2$ (слева), $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCX})_2]$ (по центру), $[\text{Fe}(\text{L})\text{Im}_2]$ (Im = имидазол) (справа).

Комплекс $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ (Рис. 62) подвергается спиновому переходу при температурах около 200К. Кристаллическая структура этого соединения была определена как в низкоспиновом, так и в высокоспиновом состояниях. Найдено, что пространственные группы низкоспиновой и высокоспиновой фаз отличаются [162]. Ширина петли гистерезиса, детектируемого при спиновом переходе в этом комплексе, существенно различается в зависимости от способа измерения. Если по данным измерения магнитной восприимчивости и ЭПР, полученным для поликристаллических образцов комплекса, ширина петли гистерезиса составляет 60 – 65К, то по результатам измерения параметров элементарной ячейки при изменении температуры ширина петли гистерезиса составляет всего 19К [163,164]. Это, конечно, выглядит странным. Возможными объяснениями наблюдаемой разницы могут быть различные размеры доменов в исследованных образцах, или же их различающаяся дефектность. Предполагается, что за кооперативный спиновый переход, сопровождающийся гистерезисом, в этом комплексе ответственны короткие межмолекулярные контакты $\text{C-H}\cdots\text{S}$ между СН-группой фениленового фрагмента молекулы лиганда и атомом серы координированного аниона NCS^- . Исследования спинового перехода в серии подобных комплексов железа(II), отличающихся лишь заместителями в лигандном остове, показали, во-первых, что контакты $\text{C-H}\cdots\text{S}$ наблюдаются во всех исследованных соединениях и, во-вторых, что кооперативность перехода коррелирует с силой взаимодействия $\text{C-H}\cdots\text{S}$ [165,166]. Увеличение давления до 2.6 кбар приводит к уширению гистерезиса до 100К [163,167,168].

Замена аниона NCS^- на NCSe^- позволила поднять температуру спинового перехода до температур, близких к комнатной, что важно для возможного практического применения [169]. Комплекс $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCSe})_2]$ (Рис. 62) демонстрирует переход с гистерезисом шириной 41К между 266К и 307К. Наблюдаемое возрастание температуры находится в русле тенденции, обнаруженной для комплексов с анионами NCS^- и NCSe^- - переход к селенидному аналогу позволяет поднять температуру перехода на 40 – 60К. Переход сопровождается изменением пространственной группы. Картина межмолекулярных взаимодействий при этом практически не меняется по сравнению с тиоцианатным аналогом. Предполагается, что межмолекулярные контакты $\text{C-H}\cdots\text{Se}$ между СН-группой фениленового фрагмента молекулы лиганда и атомом селена аниона NCSe^- (аналогичные контактам $\text{C-H}\cdots\text{S}$ в тиоцианатном комплексе), играют важную роль в кооперативном спиновом переходе.

В зависимости от условий синтеза комплекс $[\text{Fe}(\text{L})\text{Im}_2]$ (Im = имидазол) (Рис. 62) может быть получен в виде одной из двух полиморфных модификаций. Одна модификация может быть синтезирована быстрым осаждением из метанола. Эта модификация $[\text{Fe}(\text{L})\text{Im}_2]$ демонстрирует спиновый переход с гистерезисом шириной 70К между $T_{c\uparrow} = 314\text{K}$ и $T_{c\downarrow} = 244\text{K}$ [170]. Вторая модификация, получаемая медленной кристаллизацией комплекса из метанола,

демонстрирует спиновый переход около 320К с узкой петлёй гистерезиса шириной 4К [171]. Каждая из модификаций была охарактеризована данными рентгеноструктурного анализа в низкоспиновом состоянии. Авторы связывают происхождение гистерезиса с межмолекулярной водородной связью N–H···O между NH-группой молекулы имидазола и координированным атомом O соседней молекулы. Таким образом, изменение спинового состояния иона Fe²⁺ должно способствовать кооперативному переключению спинового состояния соседних молекул по цепочке водородных связей. Примечательно, что обе полиморфные модификации [Fe(L)Im₂] имеют эту водородную связь, но в структуре фазы, показывающей спиновый переход с гистерезисом шириной 70К расстояние N···O примерно на 0.1 Å короче, чем в структуре второй фазы. Роль этой водородной связи N–H···O как эффективного канала кооперативных взаимодействий между молекулами [Fe(L)Im₂] в твёрдой фазе была подкреплена уменьшением петли гистерезиса до 66К при дейтерировании имидазольной NH-группы [171]. Заметим, что эта водородная связь сохраняется и в комплексах железа(III), [Fe(L)Im₂]A (A = анион), которые показывают спиновый переход с гистерезисом шириной примерно 5К [172,173] – факт примечательный, особенно если мы учтём, что комплексы железа(III) показывают, в основном, переходы без гистерезиса [174].

Комплекс [Fe(2-pic)₃]Cl₂·H₂O (Рис. 63) по данным мёссбауэровской спектроскопии проявлял широкую петлю гистерезиса, простирающуюся на 91К между 295 и 204К [175,176]. К сожалению, структурные данные для этого комплекса отсутствуют. Учитывая, однако, наличие аминогрупп, координированных к иону Fe²⁺, хлорид-ионов и молекул воды в составе фазы, можно предполагать, что определённую или, возможно, ключевую роль в возникновении широкой петли гистерезиса играют водородные связи. Заметим, что этот комплекс весьма сложную и, возможно, не до конца прояснённую картину фазовых превращений, которую сильно осложняет сильная зависимость от скорости термического циклирования. По калориметрическим данным предполагается наличие метастабильной и стабильной низкоспиновых фаз. Метастабильная низкоспиновая фаза (1) медленно превращается в стабильную низкоспиновую фазу при выдерживании образца при 200К. Этот процесс сопровождается выделением теплоты в изотермическом режиме. При быстром охлаждении высокоспиновой фазы она переходит в метастабильную низкоспиновую фазу (1) около 200К и при последующем столь же быстром нагревании она переходит в высокоспиновую фазу около 211К. При медленном режиме съёмки (Мёссбауэровская спектроскопия, вакуумная адиабатическая калориметрия) метастабильная низкоспиновая фаза (1) успевает перейти в стабильную низкоспиновую фазу, которая переходит в высокоспиновую фазу около 280К. Кроме этих фаз авторы подозревают существование ещё одной (вероятно, низкоспиновой) фазы, переходящей в высокоспиновую около 265К.

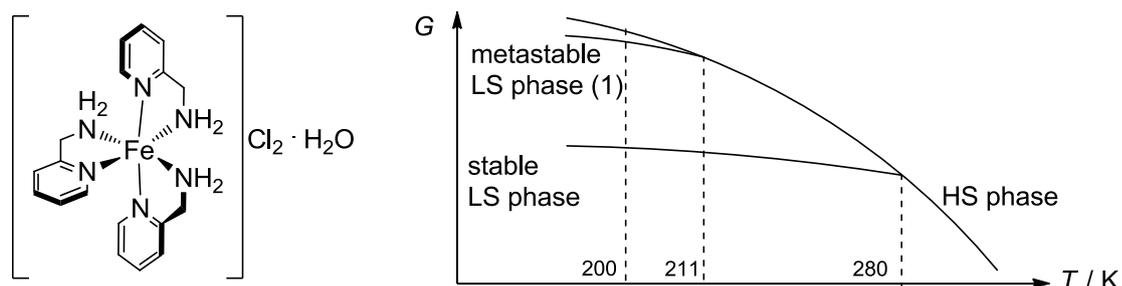


Рис. 63. Комплекс [Fe(2-pic)₃]Cl₂·H₂O и схематическое изображение температурной зависимости энергий Гиббса метастабильной низкоспиновой фазы (1), стабильной низкоспиновой фазы и высокоспиновой фазы.

Комплекс $[\text{Fe}(\text{partH})_2](\text{NO}_3)_2$ (Рис. 64.), подобно комплексу $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, проявляет сильную зависимость спинового перехода от скорости циклирования. При медленном термическом циклировании наблюдается гистерезисный спиновый переход между 263К и 229К (ширина петли гистерезиса 34К). Переход при этом является полным. При быстром охлаждении удаётся стабилизировать систему в метастабильном высокоспиновом состоянии при низких температурах. Последующее нагревание системы в метастабильном высокоспиновом состоянии приводит к переходам в низкоспиновую фазу. Кинетика этого перехода была исследована при 160, 170 и 180К. Это позволило найти кинетические параметры перехода из метастабильного высокоспинового состояния в стабильное низкоспиновое и оценить энергию активации этого процесса как 7.5 ккал/моль [177].

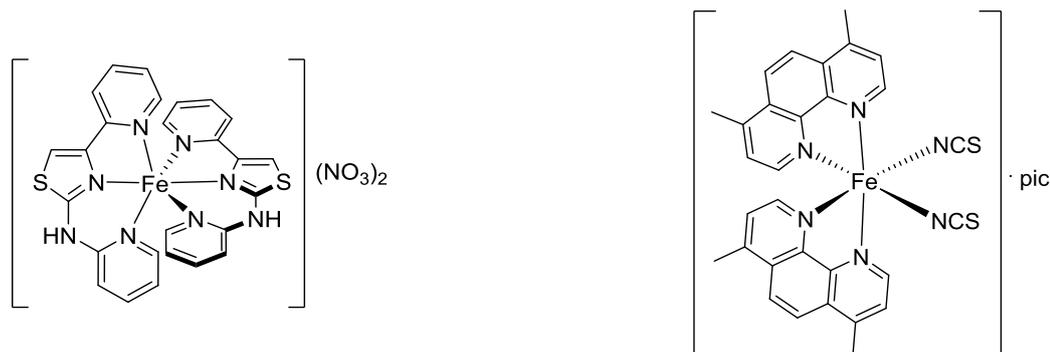


Рис. 64. Комплекс $[\text{Fe}(\text{partH})_2](\text{NO}_3)_2$ (слева). Комплекс $[\text{Fe}(4,7\text{-(Me)}_2\text{Phen})_2] \cdot \alpha\text{-pic}$ (справа).

Комплекс $[\text{Fe}(4,7\text{-(Me)}_2\text{Phen})_2] \cdot \alpha\text{-pic}$ ($\alpha\text{-pic}$ = α -пиколин) (Рис. 64) демонстрирует спиновый переход с широкой петлёй гистерезиса, ширина которой, однако, сильно зависит от способа синтеза комплекса [178]. Для поликристаллического образца гистерезис шириной 56К наблюдается между 202 и 146К. Монокристалльный образец показывает несколько суженный гистерезис шириной 43К между 195 и 153К. Спиновый переход является фазовым переходом первого рода. При растирании образца переход становится неполным, с заметной остаточной низкоспиновой фракцией при низких температурах и остаточной низкоспиновой фракцией при высоких температурах, и очень постепенным.

Один из полиморфов комплекса $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{-trien})][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ (Рис. 65) демонстрирует спиновый переход с гистерезисом между 258 и 228К [179,180]. Этот полиморф был охарактеризован данными рентгеноструктурного анализа в обоих спиновых состояниях. Конформация органического лиганда сильно изменяется при спиновом переходе [179]. В структуре высокоспиновой фазы были найдены два типа π - π стекинг-взаимодействий, благодаря которым комплексные катионы связываются в цепочки. В структуре низкоспиновой фазы оба типа взаимодействий сохраняются, однако соответствующие расстояния уменьшаются. Этот пример показывает, что кооперативные взаимодействия между спиновопереходными центрами могут быть связаны с заметным изменением конформации лиганда при спиновом переходе, которое может передаваться по кристаллу от одного спиновопереходного центра к другому по цепочке π - π стекинг-взаимодействий.

Комплекс $[\text{Fe}(\text{H}_4\text{L})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{Me}_2\text{CO}$ (Рис. 65) показывает гистерезисный спиновый переход между 173 и 133К (ширина петли гистерезиса 40К) [181-183]. Конформация молекул лиганда претерпевает изменения при спиновом переходе, заметно меняется ориентация боковых гидроксифенильных групп. Спиновый переход сопровождается также переходом порядок-беспорядок (в высокоспиновом состоянии разупорядочены один анион ClO_4^- и обе молекулы Me_2CO , в низкоспиновом состоянии структура упорядочена). Это первый пример структурной

бистабильности типа “порядок-беспорядок”, связанный со спиновым переходом. Особо отметим, что гистерезисный спиновый переход в этом комплексе не сопровождается изменением пространственной группы. Супрамолекулярная структура комплекса образована благодаря π - π стекинговым взаимодействиям, контактам C–H \cdots π и водородным связям между перхлорат-ионом и молекулами H₄L (O–H \cdots O и N–H \cdots O).

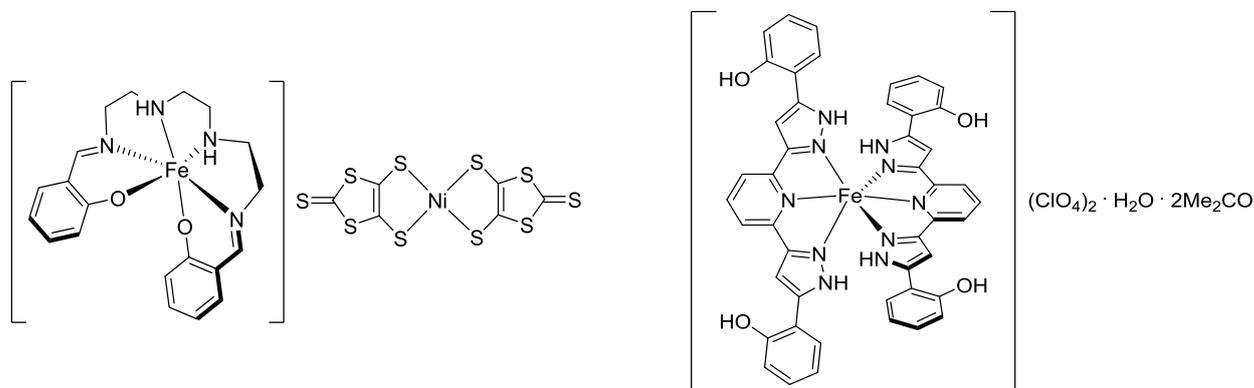


Рис. 65. Комплекс $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{-trien})][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ (слева). Комплекс $[\text{Fe}(\text{H}_4\text{L})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{Me}_2\text{CO}$ (справа).

Комплекс $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$ подвергается резкому переходу в низкоспиновое состояние около 123К. Переход в высокоспиновое состояние наблюдается при 163К. Переход, согласно этим данным, сопровождается гистерезисом шириной 40К [184,185]. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки имеет петлю гистерезиса шириной 55К между 100 и 155К [186]. Примечательно, что, как и в случае комплекса $[\text{Fe}(\text{H}_4\text{L})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{Me}_2\text{CO}$, пространственная группа не изменяется при спиновом переходе. Спиновый переход сопровождается значительным изменением формы молекулы $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]$, а именно, значительным изменением угла между плоскостями координированных молекул dpp (HS 107°, LS 92°, т.е. в низкоспиновом состоянии структура молекулы становится более симметричной). Стекинговые π - π взаимодействия упорядочивают молекулы комплекса в колонки и способствуют реализации сильных кооперативных взаимодействий между спиновопереходными центрами. Уменьшение этого угла при переходе в низкоспиновое состояние в одной молекуле заставляет остальные молекулы совершать аналогичное уменьшение угла, чтобы кристаллическая структура в целом оказалась способной претерпеть такое сильное изменение геометрии молекулы. Интересно, что приложение давления вызывает необычный структурный эффект – увеличение угла между плоскостями молекул dpp [187]. Комплекс остаётся высокоспиновым до 18.2 кбар (объём ячейки уменьшается при этом на 15 %), после этого кристалл не способен больше принимать изменения геометрии молекулы и при 24.8 кбар уже наблюдается сосуществование HS и LS форм.

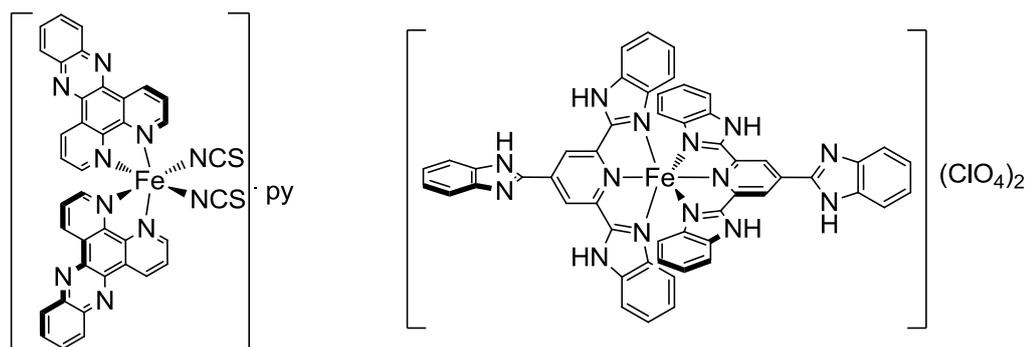


Рис. 66. Комплекс $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$ (слева). Комплекс $[\text{Fe}(\text{tzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (справа).

Комплекс $[\text{Fe}(\text{tzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Рис. 66) показывает резкий спиновый переход с петлей гистерзиса шириной 35К, центрированной при 323К [188]. Структурные данные для данного комплекса получены не были.

Комплекс $[\text{Fe}(\text{HC}(3,4,5\text{-Me}_3\text{pz})_3)_2](\text{BF}_4)_2$ (Рис. 67) со скорпионатным лигандом 3,4,5- Me_3pz изменяет своё спиновое состояние при низких температурах ($T_{c\downarrow} = 110\text{К}$, $T_{c\uparrow} = 148\text{К}$, $\Delta T = 38\text{К}$) [189]. Прямые структурные данные для него отсутствуют, однако по косвенным данным структурного фазового перехода для него не наблюдается.

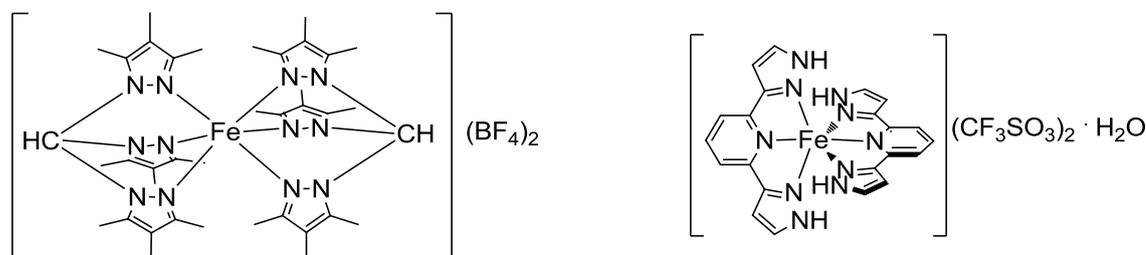


Рис. 67. Комплекс $[\text{Fe}(\text{HC}(3,4,5\text{-Me}_3\text{pz})_3)_2](\text{BF}_4)_2$ (слева). Комплекс $\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (справа).

До появления наших работ, в которых мы сообщали о синтезе комплекса, показывающего спиновый переход с термическим гистерезисом шириной до 155К, комплекс $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Рис. 67) держал пальму первенства по этому параметру. Петля термического гистерезиса для этого комплекса, однако, не была симметричной и демонстрировала ступеньку для перехода $\text{LS} \rightarrow \text{HS}$. Максимальная ширина петли гистерезиса составляла примерно 140К между 147 и 285К [190]. Для этого комплекса были проведены исследования кинетики перехода в низкоспиновое состояние из (а) светоиндуцированного и (б) термически захваченного высокоспинового состояния при низких температурах. Обнаруженные значительные отличия между кинетическими кривыми указывают на заметный вклад, связанный с изменением структуры, в процессе (б), тогда как процесс (а) определяется преимущественно лишь процессом электронной конверсии $\text{HS} \rightarrow \text{LS}$. Дальнейшие исследования этого комплекса показали сильную зависимость спинового перехода от содержания молекул H_2O в составе комплекса [191]. Исследование спинового перехода в комплексе $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, допированном ионами Mn^{2+} , методом ЭПР заставляют предполагать фазовый переход, протекающий по доменному механизму [192].

Комплексы $[\text{Fe}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})]\text{BF}_4$ и $[\text{Fe}(\text{ATrz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$) (Рис. 68) принадлежат, возможно, к числу самых значимых комплексов в истории исследования спинового перехода [193-198]. Эти комплексы имеют цепочечно-полимерное строение благодаря мостиковой координации триазольных лигандов. Предполагается, что их полимерная структура ответственна за сильные кооперативные взаимодействия между ионами Fe^{2+} в полимерных цепочках. Благодаря наличию резкого спинового перехода, который сопровождается весьма широкой петлей термического гистерезиса ($[\text{Fe}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})]\text{BF}_4$: $T_{c\uparrow} \approx 378\text{--}380\text{К}$, $T_{c\downarrow} \approx 346\text{--}349\text{К}$; $[\text{Fe}(\text{ATrz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$: $T_{c\uparrow} \approx 378\text{--}380\text{К}$, $T_{c\downarrow} \approx 346\text{--}349\text{К}$), а также наличием выраженного термохромного эффекта, эти комплексы стали, во-первых, популярными объектами исследования и, во-вторых, послужили прототипами целого класса цепочечно-полимерных комплексов железа(II) с производными 4H-1,2,4-триазола, многие представители которого демонстрируют гистерезисный спиновый переход. Хотя оба комплекса были охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа, структура $[\text{Fe}(\text{ATrz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [198] определена, судя по всему, на случайном кристалле, поскольку данные рентгенофазового анализа указывают на

несоответствие симулированной дифрактограммы дифрактограмме фазы $[\text{Fe}(\text{ATrz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$), получаемой в рамках синтетических процедур. Фазовые превращения в системе $[\text{Fe}(\text{ATrz})_3](\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ анализируются в настоящей диссертации.

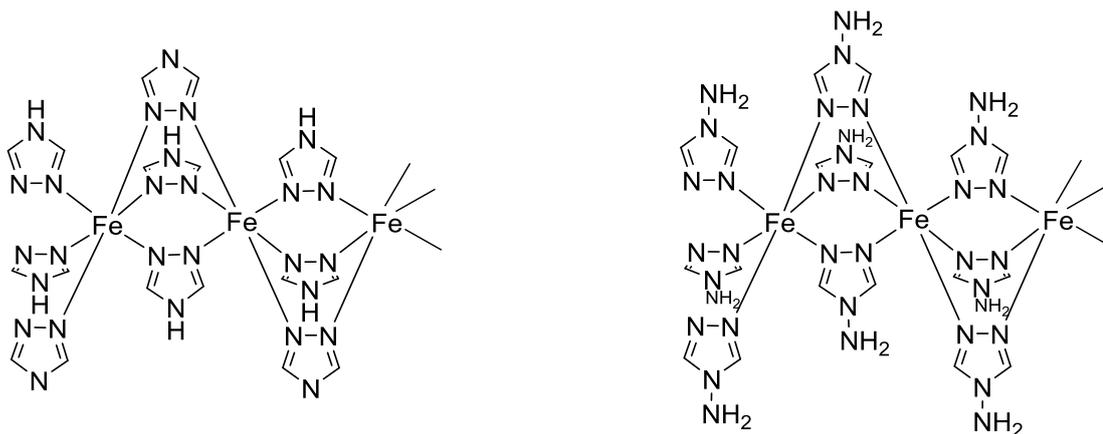


Рис. 68. Полимерная цепочка комплексов $[\text{Fe}(\text{HTrz})_2(\text{Trz})]\text{BF}_4$ (слева) и $[\text{Fe}(\text{ATrz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (справа).

Большое влияние на термический гистерезис оказывают размеры частиц комплексов. Комплекс $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{HTrz} = 4H\text{-}1,2,4\text{-триазол}$) демонстрирует сильную зависимость температуры перехода $\text{LS} \rightarrow \text{HS}$ от размеров частиц: наночастицы с размерами 16 нм переходят в состояние HS около 380К, наночастицы с размерами 10 нм – около 375К и наночастицы с размерами 4 нм – около 370К. Температура обратного перехода $\text{HS} \rightarrow \text{LS}$ при этом практически не зависит от размеров частиц и наблюдается при 341 – 343К. Ширина петли гистерезиса, таким образом, увеличивается для данного комплекса с ростом размеров частиц [199]. Качественно аналогичный эффект увеличения ширины петли гистерезиса в этом комплексе наблюдался и в другой работе. При увеличении размеров частиц до 20 нм наблюдался термический гистерезис шириной около 40К, что практически совпадает с шириной петли гистерезиса для “обычных” образцов этого комплекса [200]. Включение наночастиц этого комплекса в пористую матрицу SiO_2 приводит к наблюдению термического гистерезиса шириной около 40К во всех случаях независимо от размеров частиц, что авторы связывают с возможностью матрицы промотировать межчастичные взаимодействия [201]. Комплекс $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, получаемый в виде игольчатых микрочастиц длиной 10 – 40 мкм и диаметром 0.1 – 0.3 мкм проявляет спиновый переход с гистерезисом шириной около 50К между 325 и 275К, сопровождаемый термохризмом. Этот комплекс интересен тем, что петля гистерезиса центрирована в области комнатной температуры, что привлекательно для практического применения этого комплекса [202].

Комплекс $[\text{Fe}(\text{qsal-I})_2]\text{NTf}_2$ (Рис. 69) является примером соединения, гистерезисный переход в котором связан с изменением конформации аниона [203]. Гистерезис, сопровождающий спиновый переход в этом комплексе, наблюдается между 244 и 278К ($\Delta T = 34\text{К}$) по калориметрическим данным. По данным магнетохимии петля гистерезиса не зависит от скорости циклирования (5 и 10 К/мин) и составляет 30К ($T_{c\uparrow} = 278\text{К}$, $T_{c\downarrow} = 248\text{К}$). Пространственная группа не изменяется при переходе. Катионы связаны друг с другом в цепочки $\pi\text{-}\pi$ стекингом, цепочки связаны в слои благодаря взаимодействиям $\text{C-H}\cdots\pi$, слои объединены в супрамолекулярную 3D-структуру взаимодействиями $\text{C-H}\cdots\text{O}$ и $\text{C-H}\cdots\text{F}$. Наиболее примечательное изменение связано с изменением конформации аниона. В высокоспиновом состоянии анион имеет *син*-конформацию, в низкоспиновом – конформацию, промежуточную между *син*- и *анти*-. Учитывая тот факт, что гистерезис в аналогах комплекса $[\text{Fe}(\text{qsal-I})_2]\text{NTf}_2$ является более

узким, и изменения конформаций анионов в них не происходит, предполагается, что именно изменение конформации аниона при спиновом переходе в комплексе $[\text{Fe}(\text{qsal-I})_2]\text{NTf}_2$ является ответственным за его кооперативность.

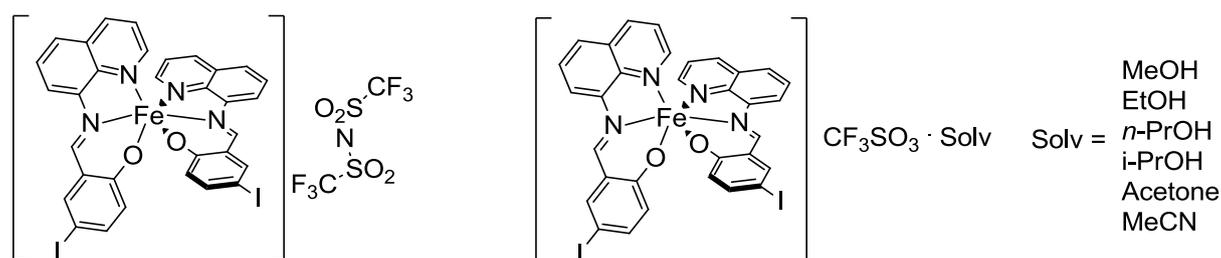


Рис. 69. Комплекс $[\text{Fe}(\text{qsal-I})_2]\text{NTf}_2$ (слева). Комплексы $[\text{Fe}(\text{qsal-I})_2]\text{OTf} \cdot \text{Solv}$ (справа).

Кооперативные эффекты, ведущие к резкому гистерезисному переходу, могут быть связаны с тонкими структурными эффектами, обусловленными взаимодействием спиновопереходных центров с кристаллизационными молекулами растворителя. Комплексы $[\text{Fe}(\text{qsal-I})_2]\text{OTf} \cdot \text{Solv}$ (Рис. 69) является иллюстрацией этого тезиса [204]. Упаковка всех комплексов практически идентична и определяется π - π стекингом, связывающим катионы в цепочки, а также взаимодействиями типа “арильных объятий” (aryl embrace, взаимодействия C–H \cdots π в сочетании с π - π стекингом) и взаимодействиями I \cdots X (X = I, O, π), собирающими цепочки и анионы в 3D структуру. Тем не менее, такие факторы, как укорочение внутрицепочечных расстояний и более разветвленная система нековалентных взаимодействий ведут к более резкому переходу. Резкий переход наблюдается для $[\text{Fe}(\text{qsal-I})_2]\text{OTf} \cdot \text{MeOH}$ (с потерей MeOH), постепенный – для $[\text{Fe}(\text{qsal-I})_2]\text{OTf} \cdot n\text{-PrOH}$ ($T_{1/2} = 199\text{K}$) и $[\text{Fe}(\text{qsal-I})_2]\text{OTf} \cdot i\text{-PrOH}$ ($T_{1/2} = 251\text{K}$). Для комплексов $[\text{Fe}(\text{qsal-I})_2]\text{OTf} \cdot \text{Me}_2\text{CO}$ и $[\text{Fe}(\text{qsal-I})_2]\text{OTf} \cdot \text{MeCN}$ переход является неполным при нагревании даже до 350K. Для $[\text{Fe}(\text{qsal-I})_2]\text{OTf}$ наблюдается переход с небольшим гистерезисом между 225 и 234K. Магнитные свойства $[\text{Fe}(\text{qsal-I})_2]\text{OTf} \cdot \text{EtOH}$ зависят от продолжительности старения в контакте с раствором. В отличие от этих комплексов, состаренный комплекс $[\text{Fe}(\text{qsal-I})_2]\text{OTf} \cdot \text{EtOH}$ показывает впечатляющий гистерезис шириной 80K ($T_{c\uparrow} = 219\text{K}$, $T_{c\downarrow} = 119\text{K}$). Для свежеприготовленных образцов этого комплекса наблюдается ступенчатый спиновый переход, связанный с образованием новых фаз и их смесей. Заметим, что измерения магнитной восприимчивости комплексов проводились в желатиновых капсулах в вакууме, что не гарантирует образцы от потери кристаллизационных молекул растворителей. Авторы добавляли вазелин для уменьшения потерь этих молекул, и полагают, что если потери и есть, то они минимальны.

Трёхъядерный комплекс $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_6[\text{Fe}_3\text{L}_6(\text{H}_2\text{O})_6]$ (Рис. 70) представляет первый пример анионного комплекса железа(II), демонстрирующего спиновый переход [205]. При комнатной температуре и ниже неё центральный ион Fe^{2+} аниона $[\text{Fe}_3\text{L}_6(\text{H}_2\text{O})_6]^{6-}$ находится в низкоспиновом состоянии, концевые ионы Fe^{2+} - в высокоспиновом состоянии, распределение спиновых состояний может быть представлено как HS-LS-HS. При нагревании комплекс переходит в состояние HS-HS-HS. Переход HS-LS-HS \leftrightarrow HS-HS-HS сопровождается гистерезисом шириной около 60 – 80K ($T_{c\uparrow} = 380$ и 400K (изотермический режим), $T_{c\downarrow} = 330 - 320\text{K}$). Несмотря на гистерезис, ветви магнитных кривых весьма пологие. Гистерезис воспроизводится при циклировании, однако выше 410K комплекс полностью аморфизуется и не переходит в кристаллическое состояние при охлаждении. Таким образом, гистерезисный переход в этом комплексе не связан с кристаллографическим фазовым переходом. Кинетика переходов HS-LS-HS \rightarrow HS-

HS-HS и HS-HS-HS \rightarrow HS-LS-HS в области гистерезиса имеет замедляющийся характер, что свидетельствует об отсутствии заметных кооперативных взаимодействий. Авторы предполагают, что наблюдаемый гистерезис с постепенным характером прямого и обратного переключения имеет молекулярное происхождение.

Комплекс $[\text{Fe}(\text{5-Br-salEen})_2]\text{ClO}_4$ (Рис. 70) является первым примером комплекса, в котором спиновый переход (на воздухе) сопровождается возгоранием кристаллов [206]. Супрамолекулярная 3D структура комплекса образуется благодаря водородным связям $\text{N-H}\cdots\text{O}$ между катионами и анионами и взаимодействиям $\text{C-H}\cdots\text{O}$ между комплексными катионами (при этом стекинг, конвенциональные водородные связи и взаимодействия $\text{C-H}\cdots\pi$ между комплексными катионами отсутствуют). Комплекс демонстрирует треугольный Δ -образный гистерезис шириной около 80К. По калориметрическим данным температуры начала процессов $\text{LS} \rightarrow \text{HS}$ и $\text{HS} \rightarrow \text{LS}$ составляют 331К и 255К. Согласно структурным данным, хотя пространственная группа ($P63cn$) сохраняется в низкоспиновом и высокоспиновом состояниях, высокоспиновый полиморф характеризуется удлинением параметров орторомбической элементарной ячейки a и c и укорочением параметра b . Жёсткость тридентатного фрагмента лиганда исключает заметные изменения конформации лигандов при спиновом переходе, концевые же этильные группы сохраняют при этом определённую нежёсткость. Таким образом, сильное изменение параметров ячейки при спиновом переходе связано с весьма тонкими изменениями геометрии катионов $[\text{Fe}(\text{5-Br-salEen})_2]^+$ при спиновом переходе. Авторы предполагают, что отсутствие разветвленной системы водородных связей приводит к росту внутреннего давления при изменении спинового состояния, что в итоге провоцирует возгорание кристаллов при температуре перехода $\text{LS} \rightarrow \text{HS}$ при проведении экспериментов на воздухе (thermosalient effect).

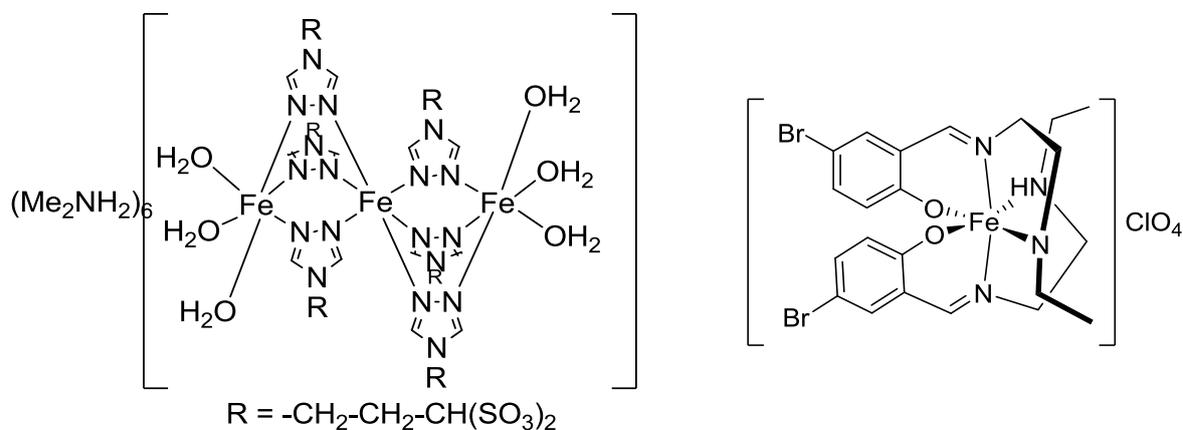


Рис. 70. Комплекс $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_6[\text{Fe}_3\text{L}_6(\text{H}_2\text{O})_6]$ (слева). Комплекс $[\text{Fe}(\text{5-Br-salEen})_2]\text{ClO}_4$ (справа).

Комплексы $([\text{Fe}(\text{L3})\text{L}_{\text{ax}}]\cdot\text{MeOH})_n$ ($\text{L}_{\text{ax}} = \text{brea}, \text{bree}$) (Рис. 71) позволяют проанализировать влияние замены одинарной связи на двойную в лиганде L_{ax} [207]. Комплекс $([\text{Fe}(\text{L3})\text{brea}]\cdot\text{MeOH})_n$ демонстрирует переход между 223 и 195К, после выдерживания при 400К, ведущего к удалению сольватных молекул – между 228 и 205К. Комплекс $([\text{Fe}(\text{L3})\text{bree}]\cdot\text{MeOH})_n$ демонстрирует переход между 250 и 210К, после выдерживания при 400К, ведущего к удалению сольватных молекул – между 247 и 210К. Таким образом, замена одинарной связи на двойную для полимерных комплексов $([\text{Fe}(\text{L3})\text{L}_{\text{ax}}]\cdot\text{MeOH})_n$ ($\text{L}_{\text{ax}} = \text{brea}, \text{bree}$) привела к сдвигу спинового перехода в область более высоких температур и к уширению петли гистерезиса. Переход в комплексе $([\text{Fe}(\text{L3})\text{bree}]\cdot\text{MeOH})_n$ менее зависит от наличия кристаллизационных молекул MeOH . Структурных данных для этих комплексов нет.

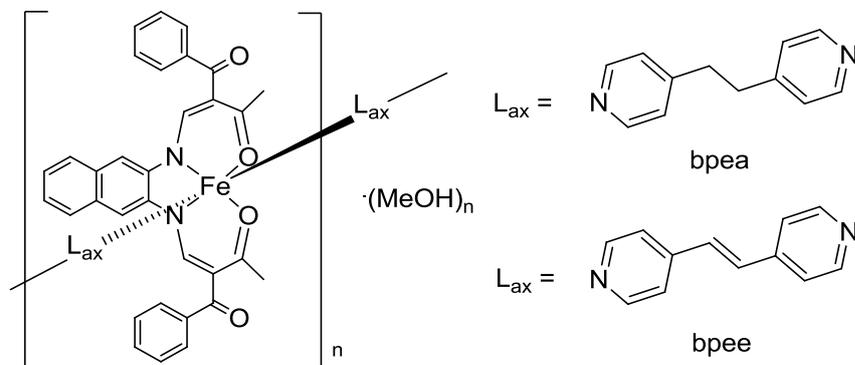


Рис. 71. Комплексы $[\text{Fe}(\text{L}3)\text{L}_{\text{ax}}]\cdot\text{MeOH}_n$.

Серия комплексов $[\text{FeL1}(\text{pina})]\cdot x\text{solv}$ (Рис. 72) показывает влияние кристаллизационных молекул растворителей на спиновый переход [208]. Определена структура комплекса $[\text{FeL1}(\text{pina})]\cdot 2\text{MeOH}$ в низкоспиновом состоянии. Молекулы MeOH включены в сетку водородных связей. Широчайшая в этой серии соединений воспроизводимая петля гистерезиса наблюдается для мелкокристаллического $[\text{FeL1}(\text{pina})]\cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ ($T_{\text{c}\uparrow} = 328\text{K}$, $T_{\text{c}\downarrow} = 240\text{K}$, $\Delta T = 88\text{K}$). Монокристаллы $[\text{FeL1}(\text{pina})]\cdot 2\text{MeOH}$ показывают петлю гистерезиса шириной 51K ($T_{\text{c}\uparrow} = 296\text{K}$, $T_{\text{c}\downarrow} = 245\text{K}$), которая воспроизводится в нескольких циклах. Порошок $[\text{FeL1}(\text{pina})]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\cdot 0.5\text{MeOH}$ демонстрирует переход с гистерезисом шириной 46K ($T_{\text{c}\uparrow} = 321\text{K}$, $T_{\text{c}\downarrow} = 275\text{K}$). При первом охлаждении спиновый переход сопровождается фазовым переходом. Нагревание комплекса приводит к потере молекул метанола и стабилизации высокоспинового состояния. Петли гистерезиса, наблюдаемые в $[\text{FeL1}(\text{pina})]\cdot x\text{solv}$, шире, чем в аналогичных соединениях с более жесткими аксиальными лигандами (4,4-бипиридил) или модифицированными экваториальными лигандами. Полученные результаты показывают, что гистерезисный спиновый переход в исследованных комплексах связан не только с полимерной структурой соединений, но и с водородными связями в структуре, в которых участвуют молекулы растворителей. Эта работа показывает, что реализации кооперативных спиновых переходов способствует определённый баланс между жесткостью и эластичностью структуры.

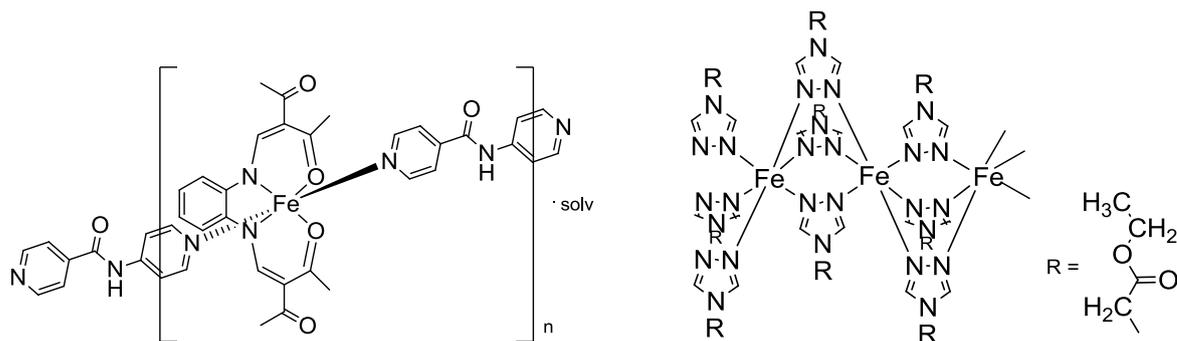


Рис. 72. Комплекс $[\text{FeL1}(\text{pina})]\cdot x\text{solvent}$ (слева) и фрагмент цепочки $[\text{Fe}(\alpha\text{EtGlytrz})_3]\text{A}_2\cdot n\text{Solv}$ (справа).

В серии комплексов $[\text{Fe}(\alpha\text{EtGlytrz})_3]\text{A}_2\cdot n\text{Solv}$ (Рис. 72) исследовано влияние внешне-сферного аниона и кристаллизационных молекул растворителя на спиновый переход [209]. В зависимости от аниона и наличия кристаллизационных молекул растворителя спиновый переход наблюдается в очень широком интервале температур: $[\text{Fe}(\alpha\text{EtGlytrz})_3](\text{ClO}_4)_2$ ($T_{\text{c}\uparrow} = 296\text{K}$, $T_{\text{c}\downarrow} = 291\text{K}$), $[\text{Fe}(\alpha\text{EtGlytrz})_3](\text{ClO}_4)_2\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ ($T_{\text{c}\uparrow} = 273\text{K}$, $T_{\text{c}\downarrow} = 263\text{K}$), $[\text{Fe}(\alpha\text{EtGlytrz})_3](\text{NO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($T_{\text{c}\uparrow} = 353\text{K}$, $T_{\text{c}\downarrow} = 333\text{K}$), $[\text{Fe}(\alpha\text{EtGlytrz})_3](\text{NO}_3)_2$ ($T_{\text{c}\uparrow} = 338\text{K}$, $T_{\text{c}\downarrow} = 278\text{K}$), $[\text{Fe}(\alpha\text{EtGlytrz})_3](\text{BF}_4)_2\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($T_{\text{c}\uparrow} = 320\text{K}$, $T_{\text{c}\downarrow} = 305\text{K}$), $[\text{Fe}(\alpha\text{EtGlytrz})_3](\text{BF}_4)_2$ ($T_{\text{c}\uparrow} = 106\text{K}$, $T_{\text{c}\downarrow} = 92\text{K}$) и $[\text{Fe}(\alpha\text{EtGlytrz})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($T_{\text{c}\uparrow} = 325\text{K}$, $T_{\text{c}\downarrow} = 322\text{K}$). Безводный ком-

плекс $[\text{Fe}(\alpha\text{EtGlytrz})_3](\text{NO}_3)_2$ демонстрирует петлю гистерезиса шириной 60К. Комплекс $[\text{Fe}(\alpha\text{EtGlytrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ показывает исключительно сильное влияние молекул H_2O на спиновый переход. Для этой серии соединений было показано, что энтропия спинового перехода возрастает при уменьшении объёма внешнесферного аниона.

Комплекс $\text{K}[\text{Fe}(5\text{-Brthsa})_2]$ [210] (Рис. 73) в первом цикле демонстрирует петлю гистерезиса шириной 69К между 358 и 289К. Во втором цикле гистерезис сужается, $T_{c\uparrow} = 341\text{К}$, $T_{c\downarrow} = 289\text{К}$. Супрамолекулярная 2D структура формируется благодаря водородным связям, взаимодействиям катион $\cdots\pi$ и связям между ионом K^+ и донорными атомами комплексных анионов. Пространственная группа при спиновом переходе не меняется, однако форма комплексного аниона претерпевает сильное искажение “ножничного” типа, которое, в сочетании с системой супрамолекулярных связей, является причиной гистерезиса. Этот результат показывает потенциал ионов щелочных металлов для создания супрамолекулярных структур, обнаруживающих сильные кооперативные взаимодействия между спиновопереходными центрами.

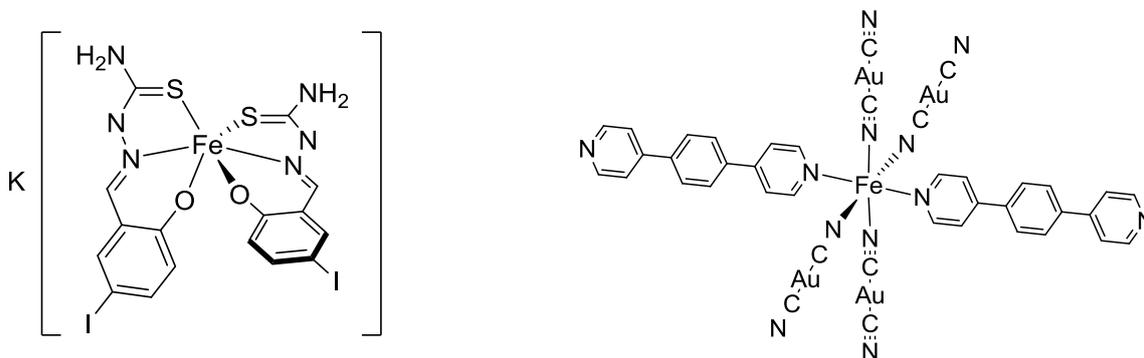


Рис. 73. Комплекс $\text{K}[\text{Fe}(5\text{-Brthsa})_2]$ (слева). Фрагмент каркаса $[\text{Fe}(\text{dpb})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$ (справа).

Координационный полимер Гоффмановского типа $[\text{Fe}(\text{dpb})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2] \cdot n\text{Solv}$ ($n\text{Solv} = 1.5\text{DMF} \cdot 0.3\text{EtOH} \cdot 0.2\text{C}_6\text{H}_{12}$) представляет ещё один пример сильной зависимости характера спинового перехода от молекул растворителя [211]. Включение гостевых молекул бензола, нафталина, антрацена и ферроцена в полости структуры оказывает исключительно сильное воздействие на переключение спинового состояния. Десольватированный полимер показывает двухступенчатый спиновый переход практически без гистерезиса. Включение нафталина приводит к появлению петли гистерезиса шириной 73К ($T_{c\uparrow} = 214\text{К}$, $T_{c\downarrow} = 141\text{К}$). Включение CS_2 приводит к гистерезису между 167 и 190К. По данным квантовохимических расчётов были оценены оптимальные позиции молекул гостей в структуре. Авторы полагают, что π - π стекинг (в случае включения молекул ароматических гостей) и взаимодействия $\text{S} \cdots \text{Au}$ (в случае включения CS_2) между металл-органическим каркасом и молекулами гостей ответственны за сильные кооперативные взаимодействия. Подобные координационные полимеры $[\text{Fe}(\text{pyz})\text{M}(\text{CN})_4]$ (pyz = пиазин, $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) также проявляют сильную зависимость магнитных свойств от молекул “гостей”, включаемых в структуру [212]. Как правило, включение молекул “гостей” в структуру приводит к стабилизации низко- или высокоспинового состояния. Однако включение молекул тиомочевины приводит к спиновому переходу с гистерезисом шириной $\sim 60\text{К}$ в комплексах $[\text{Fe}(\text{pyz})\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 0.5\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) [213]. Предполагается, что причиной, ответственной за возникновение гистерезиса, являются взаимодействия молекул $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ как с атомами M , так и с молекулами pyz .

Комплекс $\text{Me}_4\text{N}[\text{Fe}(\text{py}_3\text{COH})(\text{NCS})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Рис. 74) демонстрирует необычную зависимость петли термического гистерезиса от скорости циклирования [214]. При скоростях 10 и 2

К/мин термический гистерезис наблюдается между примерно 220 и 240К, при уменьшении скорости гистерезис расширяется благодаря появлению нового перехода $LS \rightarrow HS$ около 280К. Структурных данных для этого комплекса, к сожалению, получить не удалось. Авторы предполагают, что наблюдаемое поведение может быть объяснено наличием двух низкоспиновых фаз – $LS\alpha$ и $LS\beta$ (Рис. 74). При охлаждении высокоспиновая фаза $HS\alpha$ переходит в фазу $LS\alpha$. При достаточно высоких скоростях термического циклирования наблюдается только переход $HS\alpha \leftrightarrow LS\alpha$. При уменьшении скорости циклирования возможен переход $LS\alpha \rightarrow LS\beta$, за которым при 280К следует спиновый переход $LS\beta \rightarrow HS\alpha$.

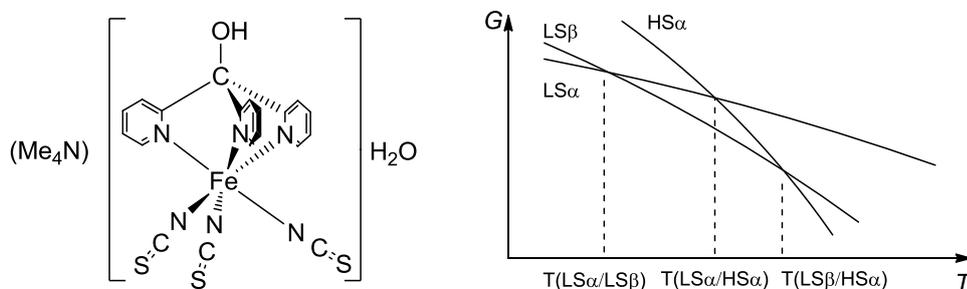


Рис. 74. Комплекс $Me_4N[Fe(py_3COH)(NCS)_3] \cdot H_2O$.

Трёхъядерный комплекс $[Fe_3(HL)_2L_2](BF_4)_4$ представляет дефектную решётку $[2 \times 2]$ (Рис. 75) [215]. При 130К два иона Fe^{2+} находятся в низкоспиновом состоянии, один – в высокоспиновом. Между 355 и 329К этот показывает гистерезисный спиновый переход $HS,LS,LS \leftrightarrow HS,HS,LS$. Интересно, что при многократном термическом циклировании петля гистерезиса становится более широкой – её ширина изменяется с 26К в первом цикле до 49К в пятнадцатом за счёт смещения перехода $HS,HS,LS \rightarrow HS,LS,LS$ в область более низких температур. Во втором цикле гистерезис увеличивается на 9К, в последующих циклах – примерно на 2К. Причина этого уширения на момент публикации оставалась неясной. Комплекс сорбирует пары различных растворителей. Измерения магнитной восприимчивости комплекса, проведённые в парах различных растворителей и под слоем жидких растворителей, показали, что переход в этих условиях исчезает и комплекс остаётся в состоянии HS,LS,LS .

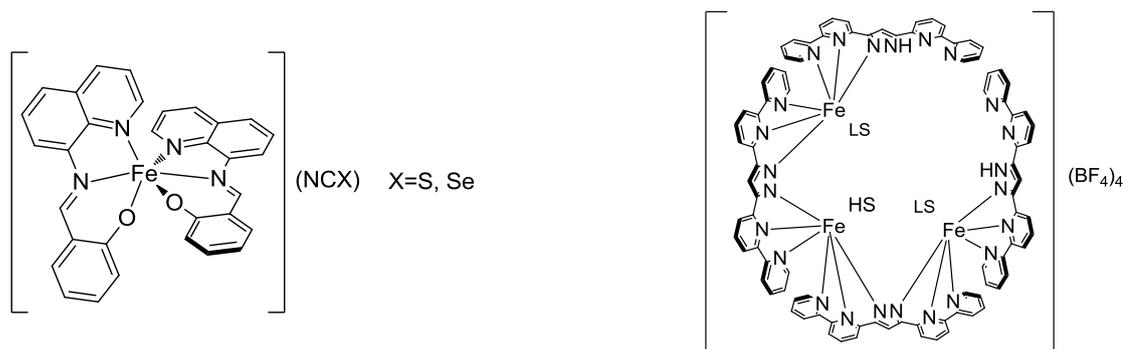


Рис. 75. Комплексы $[Fe(qsal)_2]NCX$ (слева) и $[Fe_3(HL)_2L_2](BF_4)_4$ (справа).

Комплексы $[Fe(qsal)_2]NCS \cdot Solv$ ($Solv = MeOH, CH_2Cl_2$) (Рис.75) демонстрируют важность проверки воспроизводимости гистерезиса [216]. В первом цикле для них наблюдается гистерезис шириной более 100К, однако во втором цикле он уменьшается до 70К. “Кажущийся” гистерезис в первом цикле связан с десольватацией комплексов. Предполагается, что кооперативное поведение комплексов связано с π -стекингом. Подобный переход с гистерезисом шириной $\sim 90K$ наблюдается и в комплексе $[Fe(qsal)_2]NCSe$ [217].

1.4.6. Спиновый переход: заключение

Проблемами в области исследования спинового перехода остаются следующие.

1) Разработка методов направленного синтеза соединений переходных металлов, обладающих спиновым переходом около комнатной температуры. Характер спинового перехода (температура, резкость, наличие гистерезиса) зависит от действия многих факторов: электронных эффектов (σ -донорные и π -акцепторные свойства лигандов), стерических эффектов, супрамолекулярных взаимодействий в твердой фазе, а также от вида образца и размеров частиц (монокристал, порошок, наночастицы). Существует три основных способа химического влияния на спиновый переход: замена лиганда (замена одного лигандного остова на другой) и внутрелигандное замещение (вариация заместителей в неизменном лигандном основе – частным случаем этой ситуации можно считать изменение размера хелатного цикла) и замена внешнесферного аниона. Это позволяет менять электронодонорные и электроноакцепторные свойства лиганда, стерическую напряжённость комплексов, координационное окружение иона Fe^{2+} и характер межмолекулярных взаимодействий в твердой фазе. В твердой фазе, однако, эти факторы действуют совокупно. В настоящее время очень трудно или практически невозможно предсказать, как изменится температура и характер спинового перехода при замене лиганда, внутрелигандном замещении или замене аниона. Поэтому по-прежнему необходим анализ факторов, влияющих на его температуру и характер.

2) Синтез комплексов, демонстрирующих спиновый переход с термическим гистерезисом. Анализ литературных данных показал, что примеров комплексов, демонстрирующих резкий переход с гистерезисом шириной несколько десятков градусов немного, доля статей, посвященных исследованию таких комплексов, в общем объеме литературы по данной тематике мала, примеры комплексов, демонстрирующих переход с воспроизводимым гигантским гистерезисом шириной превышающей 100K, единичны. Стратегии, применяемые химиками для синтеза комплексов, показывающих гистерезисный спиновый переход, сводятся к двум основным. Первая – синтез полимерных комплексов. В этом случае кооперативное поведение может быть достигнуто благодаря соединению спиновопереходных центров в полимерную структуру мостиковыми лигандами. Вторая – синтез одноядерных комплексов. Кооперативность перехода в рамках этой стратегии может быть обеспечена сетью межмолекулярных взаимодействий, способствующих передаче структурных изменений, сопровождающих спиновый переход на одном центре, по всей структуре. Ни одна из этих стратегий не обеспечивает надёжного предсказуемого синтеза комплексов, проявляющих резкий воспроизводимый гистерезисный спиновый переход, не говоря уже о том, чтобы предсказывать ширину гистерезиса в том или ином случае. Оптимальной по состоянию на сегодняшний день, возможно, могла бы быть стратегия, основанная на тонкой вариации заместителей в лигандном остове при нахождении комплекса, демонстрирующего гистерезисный переход. Ещё один вариант действий – вариация условий синтеза с целью поиска разных полиморфных модификаций комплекса, показывающего гистерезисный спиновый переход. Этот способ открывает путь к пониманию связи структуры фазы комплекса с характером спинового перехода.

3) Воспроизводимость гистерезиса при термическом циклировании. Хотя исследования воспроизводимости гистерезиса важны, в том числе и с прицелом на возможные практические приложения, они проводятся далеко не всегда [154]. Встречаются ситуации, когда после первого термического цикла, в котором наблюдался гистерезис, происходит полиморфный переход и новая модификация уже не демонстрирует гистерезиса (гистерезис, наблюдаемый в пер-

вом цикле, можно назвать “кажущимся” (в англоязычной литературе используется термин “apparent hysteresis”). Поэтому единственный термический цикл, в котором наблюдался гистерезис, не информативен, в свете чего необходима проверка его воспроизводимости.

4) Связь температур и характера гистерезиса с морфологией и размером частиц комплексов. Одним из основных вопросов в этой области является вопрос о том, как изменятся магнитные свойства комплексов при уменьшении размера частиц, в частности, как это скажется на полноте спинового переключения и сохранится ли термический гистерезис. К сожалению, для многих комплексов уменьшение размеров частиц приводит к уменьшению степени полноты перехода, уменьшению и даже исчезновению термического гистерезиса.

5) Проблемой остаётся понимание причин возникновения термического гистерезиса и его связи со строением комплексов [154-156]. С физико-химической точки зрения наличие гистерезиса связывается с наличием барьера между низкоспиновым и высокоспиновым состояниями. Со структурной точки зрения возникновение гистерезиса ассоциируется либо с полимерной структурой фазы, либо с сетью межмолекулярных взаимодействий в твёрдой фазе. Сильные структурные измерения, сопровождающие изменение спинового состояния в одном спиновопереходном центре, могут передаваться по всей структуре благодаря её полимерной структуре или системе межмолекулярных взаимодействий, что приводит к кооперативному поведению и появлению резких спиновых переходов. Предполагается, что достаточно сильная кооперативность, связанная с эластическими взаимодействиями между спиновопереходными центрами, приводит к появлению барьера между низкоспиновым и высокоспиновым состояниями, обуславливающего возникновение термического гистерезиса. Хотя модель Сликхтера-Дрикамера предсказывает наличие барьера между состояниями при достаточно большом параметре кооперативности [218], она не даёт адекватной высоты этого барьера [154]. В свете этого необходим поиск экспериментальных или теоретических путей получения оценок высоты барьера между спиновыми состояниями.

В настоящей диссертации мы делаем попытку решения этих проблем на примере нескольких классов одноядерных и полимерных комплексов железа(II) с N-донорными лигандами. Для решения химической стороны этих проблем мы используем стратегии, связанные с (1) направленной заменой одного лигандного остова на другой, (2) модификацией лигандного остова, (3) изменением размера хелатного цикла, (4) синтезом комплексов с изомерными N,N,N-тридентатными лигандами, (5) поиском и исследованием полиморфных модификаций комплексов, демонстрирующих гистерезисный спиновый переход и (6) исследованием влияния морфологии и размеров частиц комплексов на гистерезисный спиновый переход. Для решения физико-химической стороны этих проблем мы используем подходы, связанные с (1) исследованием кинетики гистерезисного спинового перехода в изотермических условиях, (2) исследованием кинетики гистерезисного спинового перехода в неизотермических условиях, (3) оценкой времён жизни спиновых состояний или констант скорости процессов переключения спиновых состояний в области петли термического гистерезиса, (4) исследованием структур комплексов для понимания связи гистерезиса со структурой комплексов и (5) моделированием экспериментальных кинетических данных для определения возможных теоретических моделей спинового перехода.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Методология исследования

2.1.1. Синтез и характеристика соединений

Исходными веществами для синтеза комплексов выступали соли металлов (квалификация не ниже “хч”). Органические лиганды в рамках совместных исследований синтезировали сотрудники Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН (азолилазины – В.П. Кривопапов, Е.Б. Николаенкова, О.П. Шкурко, Б.А. Селиванов, А.Я. Тихонов), Иркутского института им. Фаворского СО РАН (производные 1,2,4-триазола – Л.И. Верещагин, В.Н. Елохина), и автор диссертации (гекса- и тетрадентатные лиганды). Характеризацию полученных органических лигандов проводили стандартными методами, включающими СНН-анализ, ЯМР-спектроскопию (^1H , ^{13}C), хроматографические методы, рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ, ИК- и электронную спектроскопию и другие.

Для синтеза комплексов железа, меди, цинка и кадмия использовали следующие методы: (а) Взаимодействие соли металла и лиганда в растворе; (б) Взаимодействие комплекса металла и соли металла в растворе; (в) Взаимодействие комплекса металла и вспомогательного лиганда в растворе; (г) Реакции самоокисления/самовосстановления в растворе; (д) Высокотемпературный синтез в ампулах. Методики синтеза и структурные формулы лигандов приводятся ниже. Проверялась воспроизводимость методик синтеза комплексов, в том числе, воспроизводимость получения их полиморфных/сольватоморфных модификаций.

Характеризацию полученных комплексов проводили такими методами, как СНН-анализ, комплексометрическое определение металлов, ЯМР-спектроскопия (^1H , комплексы цинка(II) и меди(I)), Мёссбауэровская спектроскопия (комплексы железа(II), источник $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$, значения химсдвигов определяли относительно $\alpha\text{-Fe}$), электроспрей масс-спектрометрия, рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ, магнетохимия (комплексы меди(II) и меди(I,II)), ИК- и электронная спектроскопия. Анализ ИК-спектров комплексов в средней и дальней ИК-области позволял делать выводы о координации молекул азаароматических лигандов и анионов. Выводы о наличии и содержании молекул растворителей в составе твёрдых фаз комплексов делали на основании данных элементного анализа, ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, термогравиметрии и определения потери массы после нагревания образцов на воздухе или в вакууме. Соответствие фазового состава образцов результатам рентгеноструктурного анализа монокристаллов проводили сравнением экспериментальных и смоделированных по монокристалльным данным дифрактограмм. Данные элементного анализа приводятся при описании методик синтеза комплексов, остальные данные, в тех случаях, когда это необходимо, приводятся в соответствующих разделах обсуждения результатов.

2.1.2. Исследования спинового перехода

Магнитную восприимчивость твёрдых фаз комплексов железа(II) с би- и тридентатными лигандами измеряли на весах Фарадея в магнитных полях от 5.8 до 10.9 кЭ. Магнитная восприимчивость образцов не зависит от напряжённости магнитного поля, что доказывает отсутствие ферромагнитных примесей в исследуемых образцах. Образцы помещали в маленькие

(150 мкл) тонкостенные кварцевые ампулы, магнитную восприимчивость которых предварительно измеряли. Интервал температур, доступный для измерения магнитной восприимчивости на этом магнетометре, составлял 80 – 500 К. Для обеспечения необходимого теплообмена измерения магнитной восприимчивости образцов в этом температурном интервале проводили в присутствии гелия (5 мм рт. ст.). При необходимости ампулы с образцами запаивали. Большая часть экспериментов по исследованию спинового перехода на весах Фарадея, представленных в диссертации, выполнена её автором М.Б. Бушуевым, ряд экспериментов выполнили В.А. Далецкий, Ю.Г. Шведенков, В.Н. Икорский и А.Ю. Андреева, техническое обслуживание установки в разное время осуществляли В.Н. Икорский, В.А. Далецкий и Е.В. Коротаев. Эксперименты по измерению магнитной восприимчивости отдельных комплексов железа(II) с 4*H*-1,2,4-триазолами выполняли на SQUID-магнетометре MPMSXL Quantum Design в диапазоне температур 5 – 300 К (Ю.Г. Шведенков, В.Н. Икорский). Магнитную восприимчивость комплексов железа(II) с тетра- и гексадентатными лигандами измеряли на магнетометре Manics DSM-10 в интервале температур 15 – 500 К (М.Б. Бушуев). Молярную магнитную восприимчивость образцов (χ_M) вычисляли, принимая во всех случаях во внимание восприимчивость ампулы; диамагнитные поправки для комплексов вносили по схеме Паскаля. Эффективный магнитный момент вычисляли по формуле $\mu_{\text{эф}} \approx (8\chi_M T)^{1/2}$. Калибровку магнетометров осуществляли по магнитной восприимчивости соединения Hg[Co(NCS)₄]. Данные по влиянию скорости нагревания/охлаждения образцов комплексов железа(II) на спиновый переход приводятся в соответствующих разделах обсуждения результатов. Кинетику перехода из низкоспинового состояния в высокоспиновое исследовали в изотермическом и неизотермическом режимах при разных скоростях нагревания. Результаты этих исследований и их анализ приводятся в обсуждении результатов.

Магнитную восприимчивость комплексов железа(II) в растворах при различных температурах определяли методом Эванса (¹H ЯМР, спектрометр Bruker Avance 600, 600.30 MHz) (Н.А. Плешкова, В.И. Маматюк). Измерения проводили в специальных ампулах для ЯМР, содержащих растворы комплексов (~1 мкмоль/мл, *V* = 1 мл) и соответствующего стандартного вещества, с внутренней вставной трубкой, в которой находился тот же самый растворитель с тем же самым стандартом. В качестве растворителей использовали D₂O, CD₃CN и (CD₃)₂CO с инертным стандартом (0.03 % TMS для CD₃CN и (CD₃)₂CO, 0.03 % *t*-BuOH для D₂O). Измеряли разницу между сдвигами (Hz) TMS или *t*-BuOH снаружи и изнутри вставной трубки и рассчитывали массовую восприимчивость (χ_{mass} , см³/г),

$$\chi_{\text{mass}} = \chi_0 + \frac{3\Delta f}{4\pi f m},$$

где χ_0 – массовая восприимчивость растворителя (см³/г), Δf – наблюдаемый сдвиг частоты стандарта (Hz), f – частота спектрометра (Hz), m – масса комплекса на 1 см³ раствора. Молярные восприимчивости комплексов рассчитывали по формуле $\chi_M = M\chi_{\text{mass}}$, где M – молярная масса комплекса, диамагнитные поправки вносили по схеме Паскаля.

Термодинамические свойства комплексов исследовали на дифференциальном сканирующем калориметре NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix в закрытых и открытых алюминиевых тиглях (Д.П. Пищур). Эксперименты выполняли при различных скоростях нагревания/охлаждения 6, 9, 12 К мин⁻¹ в токе аргона (25 мл мин⁻¹). Калибровку чувствительности сенсоров держателей образца и градуировку температурной шкалы выполняли по плавлению (Hg, Ga, C₁₀H₈, C₆H₅COOH, KNO₃, In, Sn) и фазовым переходам твёрдое/твёрдое (C₆H₁₂ и

C₁₀H₁₆). Для определения площади пика ДСК и температуры перехода использовалось программное обеспечение Netzsch Proteus Analysis.

Изобарную теплоемкость некоторых комплексов железа(II) (C_p) измеряли импульсным методом в интервале температур от 2 до 350К в вакуумном адиабатическом калориметре с периодическим вводом тепла (Д.П. Пищур, Г.А. Березовский). Калориметрическая ампула для образцов изготовлена из никеля; полезный объем ампулы – 6 см³, масса ампулы – 22.4 г. Температуру измеряли платиновым термометром сопротивления ТСПН-4 ($R_0 = 50$ абс. Ом), сопротивление которого определяли потенциометрическим методом. Среднее значение молярной изобарной теплоемкости исследуемого вещества вычисляли по формуле $C_p = [(Q/\Delta T) - C_{пуст}] \cdot M/m$ и относили его к середине интервала $T_{сред} = (T_1 + T_2)/2$ (Q – тепловая энергия, поданная в ампулу, $\Delta T = T_2 - T_1$, $C_{пуст}$ – теплоемкость ампулы без вещества при данной температуре, M – молекулярная масса, m – масса образца). Среднее отклонение экспериментальных значений теплоемкости от сглаженной кривой для пустой ампулы составляет 0.1 % в интервале 80 – 350К. Контрольные измерения эталонного вещества – бензойной кислоты показали хорошее согласие со стандартными данными.

2.1.3. Исследования люминесцентных свойств

Для регистрации спектров возбуждения, спектров эмиссии и записи кинетики фотолюминесценции поликристаллические образцы комплексов цинка(II), меди(I) и свободных лигандов помещали между кварцевыми стёклами.

Спектры фотолюминесценции регистрировали на спектрометре Fluorolog 3 фирмы Horiba Jobin Yvon (ИНХ СО РАН), оборудованном безозоновой ксеноновой лампой 450 W непрерывного излучения, импульсной безозоновой ксеноновой лампой 50 W, охлаждаемым модулем регистрации фотонов PC177CE-010 с фотоэлектронным умножителем R2658, двойными монохроматорами источника и детектора, выполненными по схеме Черни-Тернера. Абсолютные значения квантовых выходов фотолюминесценции получали с использованием интегрирующей сферы Quanta-φ фирмы Horiba Jobin Yvon (А.С. Берёзин, М.И. Рахманова). Исследования фотолюминесценции при разных температурах проводили с использованием приставки OptistatDN фирмы Oxford Instruments (ИНХ СО РАН). Времена жизни возбужденных состояний в диапазоне наносекунды-десятки микросекунд записывали по принципу «старт-стоп» методики (Time-correlated single photon counting, TCSPC) на спектрометре Fluorolog 3, оборудованном источниками возбуждения NanoLED с контроллером NanoLED-C2. Анализ кинетических кривых TCSPC проводили с использованием стандартного программного пакета DAS6 Analysis.

Оценки квантовых выходов разнолигандных комплексов $[CuL^{14}(PPh_3)Hal]$ ($L^{14} = 4-(3,5\text{-дифенил-1H-пиразол-1-ил})-6-(\text{пиперидин-1-ил})\text{пиримидин}$, Hal = Cl, Br, I) получали сравнением их спектров фотолюминесценции со спектром фотолюминесценции антрацена в растворах в хлористом метиле и в твёрдом состоянии (квантовый выход антрацена 0.93 в твёрдом состоянии). Спектры возбуждения и фотолюминесценции соединений в растворах в хлористом метиле и в твёрдом состоянии были получены с использованием спектрофлуориметра FLS920 (Edinburg Instruments) при комнатной температуре (В.Ф. Плюснин, А.С. Купряков). Спектры и кинетику фотолюминесценции записывали для образцов, которые были приготовлены растиранием соединений в порошок между двумя кварцевыми стёклами. Полученный тонкий слой порошка между стёклами помещали под углом 45° к возбуждающему лучу света.

Для регистрации фотолюминесценции в жидких растворах использовались стандартная кювета (1 см) и спектрально чистый хлористый метилен. В качестве источников света для возбуждения статистических спектров фотолюминесценции применялась ксеноновая лампа Хе900. Для регистрации кинетики фотолюминесценции применялись лазерный диод EPLED-320 ($\lambda_{\text{exc}} = 320$ нм, длительность импульса 600 пс) и диодный лазер EPL-375 ($\lambda_{\text{exc}} = 375$ нм, длительность импульса 60 пс). Кинетика фотолюминесценции была описана двухэкспоненциальным приближением с применением программы FLS920 или FAST (Edinburg Instruments). Оптические спектры поглощения были получены с использованием спектрофотометра HP 8453 (Agilent Technologies).

Спектры люминесценции и возбуждения некоторых комплексов записывали на спектрометре Cary Eclipse (Varian) в твёрдом состоянии (М. И. Рахманова). Сравнение спектров люминесценции ряда комплексов при 300 и 80 К записывали на флуоресцентном спектрофотометре ДФС-24, $\lambda_{\text{exc}} = 313$ нм.

2.2. Методики синтеза

Синтез комплексов железа(II) с гекса-, тетра- и тридентатными лигандами, фаз комплекса нитрата железа(II) с 4-амино-1,2,4-триазолом, а также ряда комплексов меди (как правило, хлорида и бромиды меди(I) и смешанновалентных комплексов хлорида меди(I,II)) проводили в атмосфере аргона в перчаточном боксе либо продувая аргон непосредственно через реакционную смесь. В качестве восстановителя при синтезе комплексов железа(II) использовали аскорбиновую кислоту. Для синтеза комплексов в атмосфере аргона растворители предварительно деаэрировали. Обозначения лигандов в методиках синтеза и в обсуждении результатов приводятся в принятой автором системе обозначений (Рис. 76-84).

2.2.1. Комплексы меди(II) и меди(I) с бидентатными и бис-бидентатными пиразолилпиримидиновыми лигандами

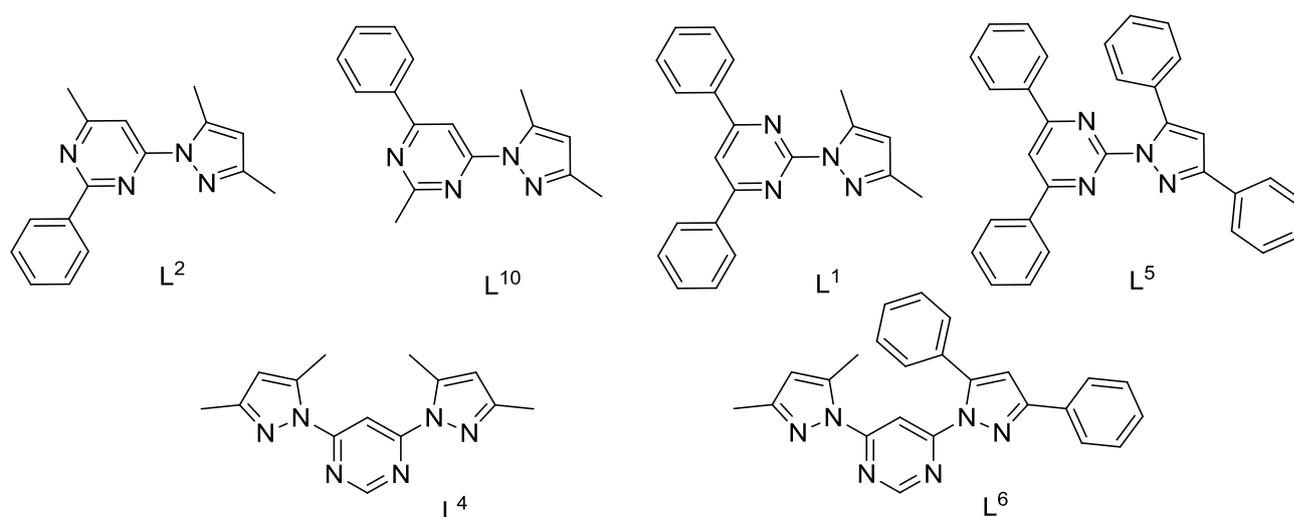


Рис. 76. Структурные формулы лигандов L^2 , L^{10} , L^1 , L^5 , L^4 , L^6 .

[CuL²Cl₂] (модификация G). Горячий раствор L^2 (1 ммоль) в 15 мл 2-пропанола прибавляли при перемешивании к горячему раствору $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1 ммоль) в 5 мл 2-пропанола. Зеленовато-жёлтый осадок образовывался через 1 мин. Реакционную смесь перемешивали при

нагревании 2 ч, осадок отфильтровывали, прибавляли к нему 2-пропанол (5 мл) и перемешивали при нагревании в течение 1 ч. Осадок отфильтровывали, промывали на фильтре небольшим количеством 2-пропанола и высушивали на воздухе. Выход 65 %. Для $C_{16}H_{16}N_4Cl_2Cu$ найдено (вычислено): С 48.4 (48.2), Н 4.1 (4.0), N 14.1 (14.0), Cu 15.6 (15.9)%.

Кристаллизация полиморфных модификаций комплекса $[CuL^2Cl_2]$. Небольшое количество порошка комплекса $[CuL^2Cl_2]$ (модификация G) растворяли в смеси 2-пропанола и ацетонитрила (2 : 1) при нагревании. При охлаждении этого раствора до комнатной температуры в течение нескольких часов мы наблюдали образование зелёных пластинчатых кристаллов (G). В течение 24 ч эти кристаллы растворялись, и происходило образование новой фазы – изумрудно-зелёных призматических кристаллов (EG), за появлением которых следует появление третьей фазы в исследуемой системе – оранжевых призматических кристаллов (O). Кристаллизация поликристаллического продукта G из ацетонитрила в аналогичных условиях обнаружила заметно иную кинетику кристаллизации. Как и в предыдущем случае, модификация 2G кристаллизуется первой, затем, через 12 ч наблюдается начало кристаллизации оранжевого полиморфа O, который становится единственным продуктом через 2–3 суток. Они устойчивы и при дальнейшем нахождении в контакте с маточным раствором, однако при этом фиксируется медленное образование полиморфа EG.

$[CuL^2Br_2]$, $[CuL^{2(1-x)}L^{2'}_xBr_2]$ и $[CuL^{2(1-x)}L^{2'}_xBr]_2$. К раствору 0.11 г (0.5 ммоль) $CuBr_2$ в 3 мл EtOH по каплям при перемешивании прибавляли суспензию 0.12 г (0.5 ммоль) L^2 в 7 мл EtOH. Красно-коричневый осадок выпадал через несколько секунд после смешивания растворов. Раствор с осадком перемешивали 1 ч, осадок отфильтровывали, промывали EtOH, высушивали на воздухе. Выход 0.16 г (66 %). Найдено: С 38.6, Н 3.3, N 11.2, Cu 12.6 %. Для $C_{16}H_{16}N_4Br_2Cu$ вычислено: С 39.4, Н 3.3, N 11.5, Cu 13.0 %. При стоянии раствора комплекса CuL^2Br_2 в смеси *i*-PrOH–MeCN (2 : 1) кристаллизуются красно-коричневые монокристаллы фаз $CuL^{2(1-x)}L^{2'}_xBr_2$, где $L^{2'} = 4-(4\text{-бром-3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил})\text{-6-метил-2-фенилпиримидин}$. Структурные определения проведены для кристаллов, отобранных через сутки ($x = 0.015$) и через несколько дней ($x = 0.076$) после начала кристаллизации. При дальнейшей кристаллизации выпадают оранжевые монокристаллы соединения меди(I) – твердого раствора $[CuL^{2(1-x)}L^{2'}_xBr]_2$.

$[CuL^{10}Cl_2]$ и $[CuL^{10}Br_2]$. Раствор, содержащий 0.5 ммоль соответствующей соли меди(II) (0.09 г $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ или 0.11 г $CuBr_2$) в EtOH (5 мл) прибавляли к раствору L^{10} (0.5 ммоль, 0.13 г) в EtOH (10 мл). Это приводило к немедленному образованию осадка (жёлтый $[CuL^{10}Cl_2]$, коричневый $[CuL^{10}Br_2]$). Реакционную смесь перемешивали 1 ч, осадок отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали на воздухе. Выход $[CuL^{10}Cl_2]$: 0.19 г (90 %). Вычислено для $C_{16}H_{16}Cl_2CuN_4$: С, 48.2; Н, 4.0; N, 14.0; Cu, 15.9. Найдено: С, 48.4; Н, 4.1; N, 14.0; Cu, 15.7 %. Выход $[CuL^{10}Br_2]$: 0.21 г (86 %). Вычислено для $C_{16}H_{16}Br_2CuN_4$: С, 39.4; Н, 3.3; N, 11.5; Cu, 13.0. Найдено: С, 39.5; Н, 3.5; N, 11.7; Cu, 12.8 %.

Синтез $[CuL^5Cl_2]$ и $[CuL^5Br_2]$. К горячему раствору 0.5 ммоль соответствующей соли Cu(II) (0.09 г $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ или 0.11 г $CuBr_2$) в 5–8 мл этанола при перемешивании по каплям прибавляли горячий раствор L^5 (0.23 г, 0.5 ммоль) в 25 мл этанола. Красновато-оранжевый осадок комплекса $[CuL^5Cl_2]$ выпадал через 2–3 мин после смешивания растворов, а темно-коричневый осадок комплекса $[CuL^5Br_2]$ – в процессе прибавления раствора L^5 к раствору $CuBr_2$. Маточные растворы с осадками перемешивали 1.5 ч при нагревании (конечный объем раствора составлял 5–7 мл). Осадки отфильтровывали. К свежеприготовленному осадку при-

бавляли 2–3 мл этанола и перемешивали смесь 0.5 ч при небольшом нагревании, осадок отфильтровывали, дополнительно промывали небольшим количеством этанола, высушивали на воздухе. Выход $[\text{CuL}^5\text{Cl}_2]$: 0.27 г (92 %). Вычислено для $\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{CuN}_4$: С, 63.6; Н, 3.8; N, 9.6; Cu, 10.9. Найдено: С, 63.2; Н, 3.8; N, 9.6; Cu, 10.9 %. Выход $[\text{CuL}^5\text{Br}_2]$ – 0.28 г (83 %). Вычислено для $\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{CuN}_4$: С, 55.3; Н, 3.3; N, 8.3; Cu, 9.4. Найдено: С, 54.9; Н, 3.3; N, 8.3; Cu, 9.4 %. Монокристаллы соединений $[\text{CuL}^5\text{Cl}_2]$ и $[\text{CuL}^5\text{Br}_2]$ получали при кристаллизации из смеси $\text{CHCl}_3\text{-MeCN}$ (2 : 1) в течение суток.

$[\text{CuL}^5(\text{MeCN})\text{Br}]$. Комплекс $[\text{CuL}^5\text{Br}_2]$ растворяли в смеси $\text{CHCl}_3\text{-MeCN}$ (2 : 1) при нагревании. Раствор охлаждали и помещали в закрытый бюкс. Через несколько часов образовывались темно-коричневые кристаллы, которые в течение 2–3 суток растворялись, окраска раствора при этом изменялась с коричневой на красно-оранжевую. В течение последующих 3 суток из раствора выпадали оранжевые кристаллы $[\text{CuL}^5(\text{MeCN})\text{Br}]$, которые идентифицировали по данным рентгеноструктурного анализа.

$[\text{CuL}^5(\text{MeCN})\text{I}]$. Красно-оранжевые монокристаллы комплекса получали при медленной кристаллизации из раствора, содержащего CuI (0.025 ммоль, 11.3 мг) и L^5 (0.025 ммоль, 4.8 мг) в смеси $\text{CHCl}_3/\text{MeCN}$ (1 : 1, 3 мл). Продукт идентифицирован как $[\text{CuL}^5(\text{MeCN})\text{I}]$ по данным рентгеноструктурного анализа.

$[\text{CuL}^1_2]\text{I}$. К раствору L^1 (0.10 ммоль, 0.033 г) в смеси $\text{MeCN-CH}_2\text{Cl}_2$ (1 : 1 по объему, 4 мл) прибавили раствор CuI (0.050 ммоль, 0.010 г) в MeCN (2 мл). Через день наблюдали образование красных игольчатых кристаллов. Через 5 дней кристаллы отфильтровывали, промывали охлажденным *i*PrOH и высушивали на воздухе. Выход 0.035 г (83 %). Найдено, %: С 60.3, Н 4.3, N 13.6. Для $\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{ICu}$ (843.2) вычислено, %: С 59.8, Н 4.3, N 13.3.

$[\text{CuL}^1_2]_2[\text{Cu}_2\text{I}_4] \cdot 2\text{MeCN}$. К раствору L^1 (0.050 ммоль, 0.016 г) в MeCN (3 мл) прибавили раствор (0.050 ммоль, 0.010 г) CuI в MeCN (2 мл). Полученный раствор красного цвета выдерживали при комнатной температуре. Через 2 дня наблюдали образование красных ромбических кристаллов. Кристаллы выдерживали в контакте с маточным раствором ещё 10 дней, затем кристаллы отфильтровывали, промывали охлажденным *i*PrOH и высушивали на воздухе. Выход 0.019 г (71 %). Найдено, %: С 49.6, Н 3.7, N 11.5. Для $\text{C}_{88}\text{H}_{78}\text{N}_{18}\text{I}_4\text{Cu}_4$ (2149.5) вычислено, %: С 49.2, Н 3.7, N 11.7.

$\text{Cu}_2\text{L}^4\text{Br}_4$. К горячему раствору CuBr_2 (2 ммоль, 0.45 г) в 15 мл этанола при перемешивании по каплям прибавляли горячий раствор лиганда L^4 (1 ммоль, 0.28 г) в 20 мл этанола. Выпадал красно-коричневый объемный осадок. Маточный раствор с осадком перемешивали 1.5 ч при нагревании, осадок отфильтровывали, промывали этанолом и высушивали на воздухе. Выход: 0.69 г (96 %). Найдено, %: С 22.5, Н 2.6, N 11.4, Cu 17.8. Для $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{Br}_4\text{Cu}_2$ вычислено, %: С 23.5, Н 2.3, N 11.8, Cu 17.8.

$\text{Cu}_2\text{L}^6\text{Cl}_4$ и $\text{Cu}_2\text{L}^6\text{Br}_4$. К горячему раствору 1.5 ммольей соответствующей соли Cu(II) (0.26 г $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.34 г CuBr_2) в 5–8 мл этанола при перемешивании по каплям прибавляли горячий раствор лиганда L^6 (0.5 ммоль, 0.20 г) в 25 мл этанола, что приводило к выпадению осадка ($\text{Cu}_2\text{L}^6\text{Cl}_4$ – бежевый, $\text{Cu}_2\text{L}^6\text{Br}_4$ – темно-коричневый). Маточные растворы с осадками перемешивали 2 ч при нагревании (конечный объем раствора составлял 8–10 мл), осадки отфильтровывали, промывали этанолом и высушивали на воздухе. Выход $\text{Cu}_2\text{L}^6\text{Cl}_4$: 0.29 г (88 %). Найдено, %: С 43.6, Н 3.1, N 12.5, Cu 18.7. Для $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{Cl}_4\text{Cu}_2$ вычислено, %: С 43.6, Н 3.0, N 12.7, Cu 19.2. Выход $\text{Cu}_2\text{L}^6\text{Br}_4$: 0.40 г (95 %). Найдено, %: С 34.5, Н 1.9, N 10.1, Cu 15.0. Для $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{Br}_4\text{Cu}_2$ вычислено, %: С 34.4, Н 2.4, N 10.0, Cu 15.1.

2.2.2. Комплексы меди(II) и меди(I,II) с тридентатными лигандами

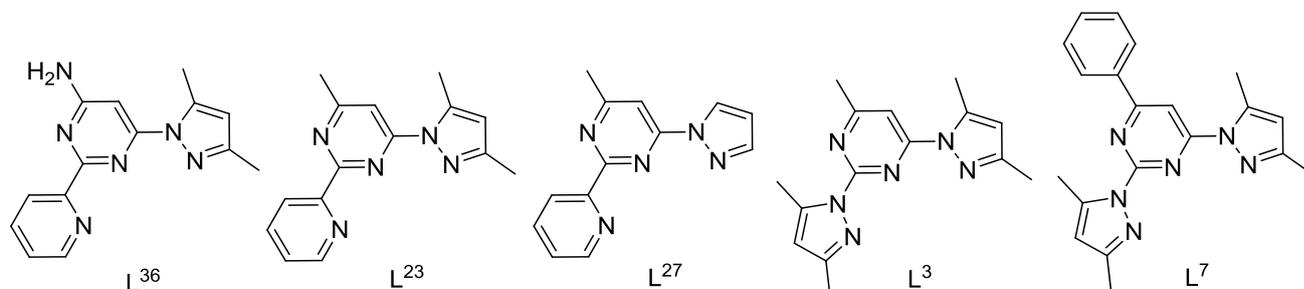


Рис. 77. Структурные формулы лигандов L^{36} , L^{23} , L^{27} , L^3 , L^7 .

[CuL²⁷Cl₂]·0.5H₂O. Метод 1. Горячий раствор L^{27} (0.028 ммоль, 6.7 мг) в EtOH (2 мл) прибавляли к горячему раствору CuCl₂·2H₂O (0.028 ммоль, 4.8 мг) в EtOH (2 мл). Полученный голубой раствор постепенно охлаждали до комнатной температуры, что приводило к образованию голубых монокристаллов (пластинки). Маточный раствор с монокристаллами оставляли на неделю, образования каких-либо новых фаз по визуальной оценке не наблюдалось. Монокристаллы отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали на воздухе. Выход: 7.6 мг (71 %). Вычислено для C₁₃H₁₂Cl₂CuN₅O_{0.5}: С, 41.0; Н, 3.2; N, 18.4. Найдено: С, 41.0; Н, 3.3; N, 18.4 %. **Метод 2.** Горячий раствор L^{27} (0.020 ммоль, 4.7 мг) в EtOH (2 мл) прибавляли к горячему раствору CuCl₂·2H₂O (0.040 ммоль, 6.8 мг) в EtOH (1 мл). Зелёный раствор, получаемый при этом, концентрировали при осторожном нагревании до 1 мл и медленно охлаждали до комнатной температуры. Это приводило к образованию голубых кристаллов (пластинки). Маточный раствор с монокристаллами оставляли на две недели, образования каких-либо новых фаз по визуальной оценке не наблюдалось. Монокристаллы отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали на воздухе. Выход: 4.3 мг (56 %). Вычислено для C₁₃H₁₂Cl₂CuN₅O_{0.5}: С, 41.0; Н, 3.2; N, 18.4. Найдено: С, 40.9; Н, 3.4; N, 18.3 %.

[CuL²⁷Cl₂]. Горячий раствор L^{27} (0.020 ммоль, 4.7 мг) в EtOH (0.5 мл) прибавляли к горячему раствору CuCl₂·2H₂O (0.080 ммоль, 13.6 мг) в EtOH (0.5 мл). К ярко-зелёному раствору, получаемому при этом, прибавляли CHCl₃ (2 мл). Раствор концентрировали при осторожном нагревании до 1 мл и повторно прибавляли CHCl₃ (2 мл). Полученный голубовато-зелёный раствор медленно охлаждали до комнатной температуры, что приводило к образованию голубых кристаллов. Маточный раствор с монокристаллами оставляли на две недели, образования каких-либо новых фаз не наблюдалось. Монокристаллы отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали на воздухе. Выход: 5.2 мг (70 %). Вычислено для C₁₃H₁₁Cl₂CuN₅: С, 42.0; Н, 3.0; N, 18.8. Найдено: С, 42.0; Н, 3.2; N, 18.8 %.

[Cu₇L²⁷₄Cl₁₂][Cu₂Cl₆]. Горячий раствор L^{27} (0.020 ммоль, 4.7 мг) в EtOH (1 мл) прибавляли к горячему раствору CuCl₂·2H₂O (0.160 ммоль, 27.3 мг) в EtOH (1 мл). Немедленно образовывался тёмно-зелёный осадок. К реакционной смеси прибавляли CHCl₃ (2 мл), что приводило к растворению осадка. Раствор концентрировали при осторожном нагревании до 2 мл и прибавляли CHCl₃ (2 мл). Эту процедуру повторяли ещё дважды. Полученный изумрудно-зелёный раствор медленно охлаждали до комнатной температуры, что приводило к образованию тёмно-зелёных призматических кристаллов. Через неделю кристаллы отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали на воздухе. Выход: 7.6 мг (70 % по L^{27}). Вычислено для C₅₂H₄₄Cl₁₈Cu₉N₂₀: С, 28.9; Н, 2.1; N, 13.0. Найдено: С, 29.1; Н, 2.3; N, 13.0 %.

[CuL²³Cl₂]. Горячий раствор L^{23} (0.020 ммоль, 5.3 мг) в EtOH (0.5 мл) прибавляли к горячему раствору CuCl₂·2H₂O (0.020 ммоль, 3.4 мг) в EtOH (0.5 мл). Полученный голубовато-

зелёный раствор медленно охлаждали до комнатной температуры, что приводило к появлению голубовато-зелёных кристаллов. Раствор с кристаллами оставляли на четыре дня, после чего кристаллы отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали на воздухе. Выход: 4.6 мг (56 %). Вычислено для $C_{15}H_{15}Cl_2CuN_5$: С, 45.1; Н, 3.8; N, 17.5. Найдено: С, 45.1; Н, 3.8; N, 17.6 %.

[Cu₂L²³Cl₄]. Горячий раствор L²³ (0.030 ммоль, 8.0 мг) в EtOH (1 мл) прибавляли к горячему раствору CuCl₂·2H₂O (0.060 ммоль, 10.2 мг) в EtOH (1 мл). Полученный изумрудно-зелёный раствор медленно охлаждали до комнатной температуры. Это приводило к появлению зелёных игольчатых кристаллов. Кристаллы отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали на воздухе. Выход: 8.0 мг (50 %). Вычислено для $C_{30}H_{30}Cl_4Cu_2N_{10}$: С, 33.7; Н, 2.8; N, 13.1. Найдено: С, 33.5; Н, 3.0; N, 13.0 %.

[Cu₄L²³₂Cl₈]. **Метод 1.** Горячий раствор L²³ (0.020 ммоль, 5.3 мг) в EtOH (1 мл) прибавляли к горячему раствору CuCl₂·2H₂O (0.040 ммоль, 6.8 мг) в EtOH (1 мл). Полученный изумрудно-зелёный раствор медленно охлаждали до комнатной температуры. Это приводило к появлению зелёных игольчатых кристаллов. При выдерживании монокристаллов с маточным раствором в течение 3–4 дней эти кристаллы растворялись и появлялась новая кристаллическая фаза – тёмно-зелёные призматические кристаллы. Полученные кристаллы отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали на воздухе. Выход: 8.2 мг (77 %). Вычислено для $C_{60}H_{60}Cl_8Cu_4N_{20}$: С, 33.7; Н, 2.8; N, 13.1. Найдено: С, 33.3; Н, 3.1; N, 13.0 %. **Метод 2.** Горячий раствор L²³ (0.030 ммоль, 8.0 мг) в EtOH (2 мл) прибавляли к горячему раствору CuCl₂·2H₂O (0.060 ммоль, 10.2 мг) в EtOH (1 мл). Получаемый при этом изумрудно-зелёный раствор медленно упаривали при нагревании ($T \sim 60$ °С). По достижении объёма 2 мл появлялись тёмно-зелёные призматические кристаллы. Полученные кристаллы отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали на воздухе. Выход: 12.5 мг (78 %). Вычислено для $C_{60}H_{60}Cl_8Cu_4N_{20}$: С, 33.7; Н, 2.8; N, 13.1. Найдено: С, 33.5; Н, 3.0; N, 13.1 %.

[CuL³⁶Cl₂]. **Метод А.** Раствор, содержащий L³⁶ (0.020 ммоль, 5.3 мг) и CuCl₂·2H₂O (0.020 ммоль, 3.4 мг) в смеси MeOH/H₂O/DMF (3 мл/1 мл/0.3 мл) оставляли в контакте с атмосферой. Через 2–3 дня, когда объём уменьшался до 3 мл, появлялись голубовато-зелёные гексагональные монокристаллы. Маточный раствор оставляли в контакте с монокристаллами на 4–5 дней (объём смеси уменьшался до 1 мл). Монокристаллы отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали на воздухе. Выход: 5.0 мг (62 %). Вычислено для $C_{14}H_{14}CuCl_2N_6$ (%): С, 42.0; Н, 3.5; N, 21.0. Найдено: С, 42.2; Н, 3.9; N, 20.8. **Метод В.** Процедура аналогична Методу А с количествами реагентов 0.020 ммоль (5.3 мг) L³⁶ и 0.040 ммоль (6.8 мг) CuCl₂·2H₂O. Выход: 5.5 мг (74 %). Вычислено для $C_{14}H_{14}CuCl_2N_6$ (%): С, 42.0; Н, 3.5; N, 21.0. Найдено: С, 41.7; Н, 3.7; N, 21.0. **Метод С.** Процедура аналогична Методу А с количествами реагентов 0.020 ммоль (5.3 мг) L³⁶ и 0.40 ммоль (68.2 мг) CuCl₂·2H₂O. Выход: 6.1 мг (76 %). Вычислено для $C_{14}H_{14}CuCl_2N_6$ (%): С, 42.0; Н, 3.5; N, 21.0. Найдено: С, 42.1; Н, 3.5; N, 20.5.

CuL³Cl₂. К горячему раствору лиганда L³ (1 ммоль, 0.28 г) в *i*PrOH (15 мл) прибавляли горячий раствор CuCl₂·2H₂O (1 ммоль, 0.17 г) в *i*PrOH (10 мл). Зелёный осадок комплекса выпадал через 1 мин после смешивания растворов. Маточный раствор с осадком перемешивали 2 ч при нагревании (конечный объём раствора составлял 15 мл), осадок отфильтровывали, промывали изопропиловым спиртом и высушивали на воздухе. Выход: 0.37 г (89 %). Найдено: Cu, 14.6; С, 43.5; Н, 4.5; N, 20.1 %. Вычислено для $CuC_{15}H_{18}N_6Cl_2$: Cu, 15.2; С, 43.2; Н, 4.4; N, 20.2 %.

[Cu₂L³(OH₂)Cl₄]. К горячему раствору CuCl₂·2H₂O (2.5 ммоль, 0.43 г) в EtOH (5 мл) при перемешивании по каплям прибавляли горячий раствор лиганда L³ (1 ммоль, 0.28 г) в EtOH

(15 мл). Зелёный осадок комплекса выпадал через 5 мин после смешивания растворов. Маточный раствор с осадком перемешивали 1.5 ч при нагревании (конечный объем раствора составлял 5–7 мл), осадок отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали на воздухе. Выход: 0.36 г (63 %). Найдено: Cu, 21.6; C, 31.6; H, 3.5; N, 14.5 %. Вычислено для $\text{Cu}_2\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{Cl}_4\text{O}$: Cu, 22.3; C, 31.6; H, 3.5; N, 14.8 %. Монокристаллы $[\text{Cu}_2\text{L}^3(\text{OH}_2)\text{Cl}_4]$ получали медленной кристаллизацией из этанольного раствора.

$\text{Cu}_2\text{L}^3\text{Cl}_4$. Комплекс $\text{Cu}_2\text{L}^3\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ выдерживали в сушильном шкафу при $T = 140 - 150^\circ\text{C}$ 30 мин. Это приводило к дегидратации исходного комплекса и получению буровато-зеленого комплекса $\text{Cu}_2\text{L}^3\text{Cl}_4$. Найдено: Cu, 22.8; C, 32.6; H, 3.2; N, 15.2 %. Вычислено для $\text{Cu}_2\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{Cl}_4$: Cu, 23.1; C, 32.7; H, 3.3; N, 15.2 %.

$[\text{Cu}_3\text{L}^3\text{Cl}_6]_n$. Комплекс $\text{Cu}_2\text{L}^3\text{Cl}_4$ растворяли в смеси хлороформ-ацетонитрил (1 : 1) при нагревании. Через сутки получали кристаллы $[\text{Cu}_3\text{L}^3\text{Cl}_6]_n$.

$[\text{CuL}^7\text{Cl}_2]$ и $[\text{CuL}^7\text{Cl}_2] \cdot \text{MeCN}$. К горячему раствору $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1 ммоль, 0.17 г) в 3 мл этанола при перемешивании по каплям прибавляли горячий раствор лиганда L^7 (1 ммоль, 0.34 г) в 10 мл этанола. Зелёный осадок выпадал через 1 мин после смешивания растворов. Маточный раствор с осадком перемешивали 1 ч при нагревании (конечный объем раствора составлял 5 мл), осадок отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали на воздухе. Выход: 0.43 г (90 %), найдено, %: C 49.7, H 4.2, N 17.5 % Для $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{Cu}$ вычислено, %: C 50.2, H 4.2, N 17.6 %. Небольшое количество порошка $[\text{CuL}^7\text{Cl}_2]$ растворяли в смеси ацетонитрил-этанол (1 : 1) при нагревании. Зелёные монокристаллы $[\text{CuL}^7\text{Cl}_2] \cdot \text{MeCN}$ получали через 1-2 дня.

$[\text{Cu}_2\text{L}^7\text{Cl}_3] \cdot \text{MeCN}$. К раствору $[\text{CuL}^7\text{Cl}_2]$ (0.040 ммоль, 19.2 мг) в смеси MeCN/ CH_2Cl_2 (3 мл / 1 мл) прибавляли раствор CuCl (0.050 ммоль, 5.4 мг) в 1 мл MeCN. Полученный раствор становился ярко-зелёным. Зелёные кристаллы образовывались через неделю. Кристаллы отфильтровывали, промывали MeCN и высушивали на воздухе. Выход: 8.5 мг (34 %), найдено, %: C 42.3, H 3.7, N 15.5 % Для $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_7\text{Cl}_3\text{Cu}_2$ вычислено, %: C 42.7, H 3.8, N 15.8 %.

$[\text{Cu}_4\text{L}^7_2\text{Cl}_8]$ и $[\text{Cu}_2\text{L}^7\text{Br}_4]_n$. К горячему раствору соответствующей соли Cu(II) (3 ммоль, 0.51 г $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.67 г CuBr_2) в 5 мл этанола при перемешивании по каплям прибавляли горячий раствор лиганда L^7 (0.5 ммоль, 0.17 г) в 10 мл этанола. Осадок комплекса $[\text{Cu}_4\text{L}^7_2\text{Cl}_8]$ (темно-зеленый) выпадал через 2–3 минуты после смешивания растворов, осадок комплекса $[\text{Cu}_2\text{L}^7\text{Br}_4]_n$ (темно-коричневый) – в процессе прибавления раствора лиганда L^7 к раствору CuBr_2 . Маточные растворы с осадками перемешивали 1 ч при нагревании (конечный объем раствора составлял 5–7 мл), осадки отфильтровывали и промывали по следующей методике. К свежеприготовленному осадку прибавляли 2–3 мл этанола и перемешивали 0.5 ч при небольшом нагревании, осадок отфильтровывали, дополнительно промывали небольшим количеством этанола, высушивали на воздухе. Выход $[\text{Cu}_4\text{L}^7_2\text{Cl}_8]$: 0.25 г (82 %), найдено, %: C 39.2, H 3.3, N 13.7, Cu 20.5 % Для $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{Cl}_4\text{Cu}_2$ вычислено, %: C 39.2, H 3.3, N 13.7, Cu 20.7 %. Выход $[\text{Cu}_2\text{L}^7\text{Br}_4]_n$: 0.30 г (76 %). найдено, %: C 30.9, H 2.1, N 11.1, Cu 15.7 %. Для $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{Br}_4\text{Cu}_2$ вычислено, %: C 30.4, H 2.5, N 10.6, Cu 16.1 %. Монокристаллы $[\text{Cu}_4\text{L}^7_2\text{Cl}_8]$ и $[\text{Cu}_2\text{L}^7\text{Br}_4]_n$ получали по следующей методике. Комплекс $[\text{Cu}_4\text{L}^7_2\text{Cl}_8]$ растворяли в смеси ацетонитрил-этанол (1 : 1) при нагревании. Монокристаллы (зеленые) получали через 1–2 дня. Комплекс $[\text{Cu}_2\text{L}^7\text{Br}_4]_n$ растворяли в смеси хлороформ-этанол (1 : 1). Коричневые кристаллы $[\text{Cu}_2\text{L}^7\text{Br}_4]_n$ получали в течение 1–2 дней (с небольшой примесью кристаллов $[\text{CuL}^7\text{Br}_2] \cdot \text{EtOH}$).

2.2.3. Комплексы меди(I), меди(I,II) и меди(II) с 4-(3,5-дифенил-1H-пиразол-1-ил)-6-R-пиримидинами

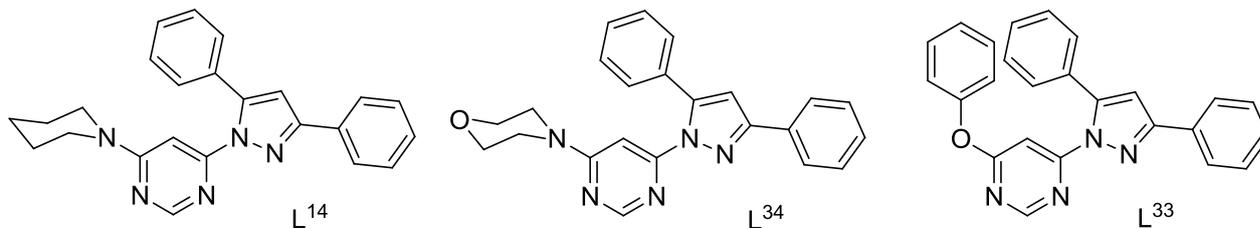


Рис. 78. Структурные формулы лигандов L¹⁴, L³⁴, L³³.

[CuL¹⁴₂Cl]₂[Cu₂Cl₆]. К горячему раствору CuCl₂·2H₂O (0.50 ммоль, 85.0 мг) в EtOH (1.5 мл) при перемешивании прибавляли горячий раствор L¹⁴ (0.50 ммоль, 191 мг) в EtOH (5 мл). Раствор становился тёмно-зелёным, через несколько минут выпадал буро-зелёный осадок. Реакционную смесь перемешивали 1 ч. Осадок отфильтровывали, промывали EtOH, высушивали на воздухе. Выход 170 мг (66 %). Найдено, %: С 55.2, Н 4.6, N 13.2, Cu 12.4; вычислено для C₂₄H₂₃N₅Cl₂Cu, %: С 55.9, Н 4.5, N 13.6, Cu 12.3. Зелёные монокристаллы соединения [CuL¹⁴₂Cl]₂[Cu₂Cl₆] получали медленной кристаллизацией из маточного раствора.

[CuL¹⁴₂Br]₂[Cu₂Br₆]. Раствор L¹⁴ (0.15 ммоль, 57 мг) в EtOH (6 мл) прибавляли при перемешивании к раствору CuBr₂ (0.15 ммоль, 34 мг) в EtOH (2 мл). Цвет раствора становился коричневым, выпадал коричневый осадок. Избыток EtOH отдували сжатым воздухом (30 мин) до остаточного объёма 1 мл. Коричневый осадок отфильтровывали, промывали EtOH, высушивали на воздухе. Выход: 80 мг (88 %). Вычислено для C₂₄H₂₃Br₂CuN₅: С, 47.7; Н, 3.8; N, 11.6; Cu, 10.5. найдено: С, 47.2; Н, 4.1; N, 11.5; Cu, 10.3 %.

[CuL¹⁴₂Cl₂]. К горячему раствору CuCl₂·2H₂O (0.30 ммоль, 51.0 мг) в EtOH (2 мл) при перемешивании прибавляли горячий раствор L¹⁴ (0.60 ммоль, 229 мг) в EtOH (5 мл). Наблюдалось выпадение светло-зелёного осадка, который при добавлении всего количества L¹⁴ растворялся и выпадал осадок салатного цвета. Раствор с осадком перемешивали 1 ч. Осадок отфильтровывали, промывали EtOH, высушивали на воздухе. Выход 210 мг (78 %). Найдено, %: С 63.8, Н 5.2, N 15.4, Cu 7.1; вычислено для C₄₈H₄₆N₁₀Cl₂Cu, %: С 64.2, Н 5.2, N 15.6, Cu 7.1. Зелёные кристаллы соединения [CuL¹⁴₂Cl₂] получали медленной кристаллизацией из раствора комплекса в смеси MeCN/CH₂Cl₂ (1 : 1).

[CuL¹⁴₂Br₂]. Раствор CuBr₂ (0.075 ммоль, 16.6 мг) в EtOH (2 мл) прибавляли при перемешивании к раствору L¹⁴ (0.15 ммоль, 57 мг) в EtOH (4 мл). Цвет раствора становился тёмно-зелёным, выпадал жёлтый осадок. Избыток EtOH отдували сжатым воздухом до остаточного объёма 1 мл. Жёлтый осадок отфильтровывали, промывали EtOH, высушивали на воздухе. Выход: 61 мг (82 %). Вычислено для C₄₈H₄₆Br₂CuN₁₀: С, 58.5; Н, 4.7; N, 14.2; Cu, 6.5. Найдено: С, 58.1; Н, 4.6; N, 13.8; Cu, 6.5 %. Монокристаллы [CuL¹⁴₂Br₂] получали медленной кристаллизацией из раствора комплекса в смеси EtOH/CHCl₃ (1 : 1).

[Cu₂L¹⁴₂Cl₃]·MeCN. Раствор CuCl (0.054 ммоль, 5.4 мг) в MeCN (1 мл) прибавляли к тёмно-зелёному раствору [CuL¹⁴₂Cl₂] (0.036 ммоль, 32.6 мг) в смеси MeCN (2 мл) и CHCl₃ (2 мл). Цвет полученного раствора становился ярким изумрудно-зелёным. Раствор закрывали плёнкой Parafilm. Хорошо огранённые крупные кристаллы появлялись через неделю, их отфильтровывали, промывали MeCN и высушивали на воздухе. Выход: 21.3 мг (56 %). Состав продукта – [Cu₂L¹⁴₂Cl₃]·MeCN – устанавливали по данным рентгеноструктурного анализа.

[Cu₂L¹⁴₂Cl₃]·CHCl₃. Порошок CuCl (0.038 ммоль, 3.7 мг) прибавляли к раствору комплекса [CuL¹⁴₂Cl₂] (0.038 ммоль, 33.8 мг) в смеси MeCN (2 мл) и CHCl₃ (3 мл). По растворении CuCl цвет раствора становился ярким изумрудно-зелёным. Через неделю в растворе обнаруживалась муть, раствор профильтровывали, прибавляли к нему CuCl (2.0 мг) и закрывали плёнкой Parafilm. Хорошо огранённые кристаллы появлялись через неделю, их отфильтровывали, промывали MeCN и высушивали на воздухе. Выход: 11.2 мг (30 %). Вычислено для C₄₉H₄₇Cl₆Cu₂N₁₀: C, 52.7; H, 4.2; N, 12.6. Найдено: C, 53.0; H, 4.4; N, 12.8.

[Cu₂L¹⁴₂Br₃]·EtOH. Горячий раствор L¹⁴ (0.15 ммоль, 57 мг) в EtOH (4 мл) прибавляли к горячему раствору CuBr₂ (0.15 ммоль, 34 мг) в EtOH (2 мл). Через 10 мин из полученного тёмно-коричневого раствора выпадал осадок зеленовато-коричневого цвета. Реакционную смесь перемешивали 1 ч, избыток растворителя удаляли упариванием, тёмный осадок отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали в эксикаторе. Выход: 63 мг. Вычислено для C₅₀H₅₂Br₃Cu₂N₁₀O: Cu, 10.8. Найдено: Cu, 10.7 %. Тёмно-коричневые монокристаллы [Cu₂L¹⁴₂Br₃]·EtOH вырастали при кристаллизации комплекса из маточного раствора в EtOH (состав устанавливали по данным рентгеноструктурного анализа). Перекристаллизация порошкообразного продукта из CHCl₃ приводила к получению монокристаллов [Cu₂L¹⁴₂Br₃]·CHCl₃ (состав устанавливали по данным рентгеноструктурного анализа).

[Cu₂L¹⁴₂Br₃]·CHCl₃. Метод 1. Комплекс [CuL¹⁴₂Br]₂[Cu₂Br₆] растворяли в смеси MeCN/CHCl₃ (1 : 1). Цвет раствора становился красно-коричневым. Тёмно-коричневые монокристаллы появлялись через 4 дня. Состав продукта – [Cu₂L₂Br₃]·CHCl₃ – устанавливали по данным рентгеноструктурного анализа. **Метод 2.** Раствор CuBr₂ (0.15 ммоль, 34 мг) в MeCN (5 мл) прибавляли к раствору L¹⁴ (0.15 ммоль, 57 мг) в 3 мл смеси MeCN/CHCl₃ (2 : 1). Цвет итогового раствора изменялся при этом до тёмно-коричневого. Раствор перемешивали при умеренном нагревании 1 ч. При начале образования осадка прибавляли CHCl₃ (3 мл) и растворяли его. Полученный раствор оставляли на кристаллизацию, в результате которой появлялись тёмно-коричневые кристаллы. Их отфильтровывали, промывали MeCN и высушивали на воздухе. Выход: 55 мг (61 %). Вычислено для C₄₉H₄₇Br₃Cl₃Cu₂N₁₀: C, 47.1; H, 3.8; N, 11.2. Найдено: C, 47.0; H, 3.9; N, 11.2.

[CuL¹⁴Cl]. Навеску L¹⁴ (0.20 ммоль, 76 мг) прибавляли при перемешивании к раствору CuCl (0.20 ммоль, 20 мг) в MeCN (2 мл). Цвет раствора становился жёлтым, выпадал жёлтый осадок. Реакционную смесь перемешивали 30 мин, осадок отфильтровывали, промывали MeCN и высушивали на воздухе. Выход: 84 мг (87 %). Вычислено для C₂₄H₂₃ClCuN₅: C, 60.0; H, 4.8; N, 14.6; Cu, 13.2. Найдено: C, 59.5; H, 4.8; N, 14.3; Cu, 13.0 %. Жёлтые монокристаллы комплекса [CuL¹⁴Cl] получали медленной кристаллизацией из раствора, содержащего CuCl и L¹⁴ (1 : 1) в смеси MeCN/CHCl₃/EtOH в атмосфере аргона.

[CuL¹⁴Br]. Порошок металлической меди прибавляли к раствору CuBr₂ (0.10 ммоль, 22.3 мг) в MeCN (3 мг). После обесцвечивания раствора избыток порошка металлической меди отфильтровывали. Полученный раствор CuBr (0.2 ммоль, 29 мг) прибавляли к горячему раствору L¹⁴ (0.20 ммоль, 76 мг) в MeCN (4 мл). Цвет раствора становился оранжевым, выпадал оранжевый осадок. Реакционную смесь перемешивали 15 мин, осадок отфильтровывали, промывали MeCN и высушивали на воздухе. Выход: 83 мг (77 %). Вычислено для C₂₄H₂₃BrCuN₅: C, 54.9; H, 4.4; N, 13.3; Cu, 12.1. найдено: C, 54.9; H, 4.5; N, 13.4; Cu, 11.8 %. Жёлтые монокристаллы комплекса [CuL¹⁴Br] получали диффузией растворов CuBr и L¹⁴ в MeCN навстречу друг другу через слой CHCl₃ в U-образной трубке в атмосфере аргона.

[Cu₂L¹⁴₂I₂]. Раствор CuI (0.17 ммоль, 33 мг) в MeCN (15 мл) прибавляли к горячему раствору L¹⁴ (0.17 ммоль, 66 мг) в MeCN (7 мл). Цвет раствора становился ярко-жёлтым, выпадал жёлтый осадок. Смесь перемешивали при небольшом нагревании до уменьшения объёма раствора до 1 мл. Жёлтый осадок отфильтровывали, промывали MeCN, высушивали на воздухе. Выход: 86 мг (87 %). Вычислено для C₂₄H₂₃CuIN₅: С, 50.4; Н, 4.1; N, 12.2. Найдено: С, 50.2; Н, 4.1; N, 12.3. Жёлтые кристаллы [Cu₂L¹⁴₂I₂] получали кристаллизацией из MeCN.

[CuL¹⁴(PPh₃)Cl]. Бесцветный раствор CuCl (0.10 ммоль, 9.9 мг) в MeCN (2 мл) прибавляли при перемешивании к горячему раствору L¹⁴ (0.10 ммоль, 38.1 мг) в MeCN (2 мл). Цвет раствора становился жёлто-оранжевым, жёлтый осадок выпадал через 1 – 2 мин. Навеску PPh₃ (0.10 ммоль, 26.2 мг) прибавляли к полученной смеси. Осадок растворялся. Цвет раствора менялся на светлый жёлто-зелёный. Светло-жёлтый осадок выпадал через 10 мин. Реакционную смесь перемешивали при нагревании. Когда объём смеси уменьшался до 1 мл, осадок отфильтровывали, промывали MeCN и высушивали на воздухе. Выход: 60.9 мг (75.0 %). Вычислено для C₄₂H₃₈N₅ClCuP: С, 67.9; Н, 5.1; N, 9.4. Найдено: С, 67.6; Н, 5.1; N, 9.5 %. Монокристаллы [CuL¹⁴(PPh₃)Cl] образовывались из маточного раствора на следующий день.

[CuL¹⁴(PPh₃)Br]. Порошок металлической меди прибавляли при перемешивании к раствору CuBr₂ (0.050 ммоль, 11.2 мг) в MeCN (2 мл). После обесцвечивания раствора порошок меди отфильтровывали. Полученный раствор CuBr (0.10 ммоль) прибавляли к горячему раствору L¹⁴ (0.10 ммоль, 38.1 мг) в MeCN (3 мл). Цвет раствора становился оранжевым, выпадал светло-жёлтый осадок. Навеску PPh₃ (0.10 ммоль, 26.2 мг) прибавляли к полученной смеси. Осадок растворялся, образовывался светлый зеленовато-жёлтый раствор. Светло-жёлтый осадок выпадал через 10 мин. Реакционную смесь перемешивали при нагревании. Когда объём смеси уменьшался до 1 мл, осадок отфильтровывали, промывали MeCN и высушивали на воздухе. Выход: 67 мг (85.2 %). Вычислено для C₄₂H₃₈N₅BrCuP: С, 64.0; Н, 4.9; N, 8.9. Найдено: С, 63.7; Н, 5.3; N, 8.9 %. Монокристаллы [CuL¹⁴(PPh₃)Br] образовывались из маточного раствора через два дня.

[CuL¹⁴(PPh₃)I]. Раствор CuI (0.10 ммоль, 19 мг) в MeCN (1 мл) прибавляли при перемешивании к раствору of L¹⁴ (0.10 ммоль, 38 мг) в MeCN (2 мл). Цвет раствора становился ярко-жёлтым, выпадал светло-жёлтый осадок. Навеску PPh₃ (0.10 ммоль, 26.2 мг) прибавляли к полученной смеси. Осадок растворялся, образовывался светлый зеленовато-жёлтый раствор. Светлый зеленовато-жёлтый осадок выпадал через 2–3 мин. Реакционную смесь перемешивали при нагревании. Когда объём смеси уменьшался до 1 мл, осадок отфильтровывали, промывали MeCN и высушивали на воздухе. Выход: 76 мг (91 %). Вычислено для CuC₄₂H₃₈N₅PI: С, 60.5; Н, 4.6; N, 8.4. Найдено: С, 60.3; Н, 5.2; N, 8.3. Монокристаллы [CuL¹⁴(PPh₃)I] получали медленной кристаллизацией из раствора в MeCN, содержащего [CuL¹⁴(PPh₃)I] и PPh₃ в мольном соотношении 1 : 1.

[CuL¹⁴₂(BF₄)₂]·0.5H₂O. Метод 1. Раствор L¹⁴ (0.021 ммоль, 8.1 мг) в EtOH (0.5 мл) прибавляли к раствору Cu(BF₄)₂·6H₂O (0.021 ммоль, 7.3 мг) в EtOH (1.5 мл) и оставляли на кристаллизацию. Через месяц в растворе появлялись зелёные кристаллы. Состав продукта устанавливали по данным рентгеноструктурного анализа. **Метод 2.** Cu(BF₄)₂·6H₂O (0.010 ммоль, 3.5 мг) и L¹⁴ (0.020 ммоль, 7.6 мг) растворяли в EtOH (3 мл). Полученный раствор нагревали и перемешивали до тех пор, пока его объём не уменьшался до 1 мл. Раствор охлаждали до комнатной температуры. Зелёные кристаллы появлялись на следующий день, их отфильтровывали.

ли, промывали этанолом и высушивали на воздухе. Выход 6.0 мг (54 %). Найдено, %: С 56.7, Н 4.8, N 13.7; вычислено для $C_{48}H_{47}N_{10}CuB_2F_8O_{0.5}$, %: С 57.1, Н 4.7, N 13.9.

[CuL¹⁴]₂(BF₄)·2MeCN. Раствор $Cu(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.020 ммоль, 6.9 мг) в MeCN (1 мл) прибавляли к раствору L¹⁴ (0.040 ммоль, 15.3 мг) в MeCN (2 мл), который содержал избыток порошка металлической меди. Через 10 мин раствор становился жёлто-зелёным, затем оранжевым. Через 3 дня из раствора появлялись оранжевые прозрачные кристаллы. Кристаллы отфильтровывали, промывали MeCN и высушивали на воздухе. Состав продукта устанавливали по данным рентгеноструктурного анализа как $[CuL^{14}_2(BF_4)] \cdot 2MeCN$. На воздухе оранжевые кристаллы $[CuL^{14}_2(BF_4)] \cdot 2MeCN$ мутнеют и растрескиваются, и через неделю превращаются в жёлтый порошок. По данным CHN-анализа состав порошка соответствует формуле $[CuL^{14}_2(BF_4)] \cdot H_2O$: Найдено, %: С 62.5, Н 5.2, N 15.2; вычислено для $C_{48}H_{48}N_{10}BF_4OCu$, %: С 61.9, Н 5.2, N 15.0.

[CuL¹⁴]₂BF₄·H₂O. $Cu(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.025 ммоль, 8.6 мг) и порошок металлической меди в MeCN (2 мл) перемешивали при нагревании. После обесцвечивания раствора его прибавляли в раствор L¹⁴ (0.10 ммоль, 38.1 мг) в MeCN (4 мл). Цвет раствора становился оранжевым. Избыток растворителя отдували током аргона. При уменьшении объёма раствора до 2 мл выпадал оранжевый осадок. Осадок отфильтровали, промывали MeCN и высушивали на воздухе. Выход 34 мг (72 %). Найдено, %: С 61.8, Н 5.8, N 15.0; вычислено для $C_{48}H_{48}N_{10}BF_8OCu$, %: С 61.9, Н 5.2, N 15.0.

[CuL³⁴Cl]. К горячему раствору L³⁴ (0.10 ммоль, 38.3 мг) в MeCN (3 мл) при перемешивании прибавляли порошок CuCl (0.10 ммоль, 9.9 мг). Реакционная смесь становилась жёлто-оранжевой, выпадал жёлтый осадок. Осадок перемешивали 20 мин, отфильтровывали, промывали MeCN (1.5 мл) и высушивали на воздухе. Выход 45 мг (93 %). Найдено, %: С 57.0, Н 4.6, N 14.5; вычислено для $C_{23}H_{21}N_5OCuCl$, %: С 57.3, Н 4.4, N 14.5. Монокристаллы комплекса $[CuL^{34}Cl]$ получали при медленной кристаллизации из раствора CuCl (0.026 ммоль, 2.6 мг) и L³⁴ (0.026 ммоль, 10.0 мг) в MeCN (2 мл) в атмосфере аргона. Желтые кристаллы комплекса образовывались через нескольких дней.

[CuL³⁴Br]. К горячему раствору L³⁴ (0.10 ммоль, 38.3 мг) в MeCN (2 мл) при перемешивании прибавляли раствор CuBr (0.10 ммоль, 14.3 мг) в MeCN (2 мл). Реакционная смесь становилась жёлто-оранжевой, выпадал жёлтый осадок. Раствор с осадком перемешивали 1 ч, осадок отфильтровывали, промывали MeCN (1.5 мл) и высушивали на воздухе. Выход 46 мг (87 %). Найдено, %: С 52.4, Н 4.3, N 13.3; вычислено для $C_{23}H_{21}N_5OCuBr$, %: С 52.4, Н 4.0, N 13.3. Кристаллы $[CuL^{34}Br]$ получали медленной кристаллизацией из раствора CuBr (0.013 ммоль, 1.9 мг) и L³⁴ (0.026 ммоль, 10.0 мг) в смеси MeCN/CHCl₃ (2 мл) в атмосфере аргона. Желтые кристаллы появлялись на следующий день.

[Cu₂L³⁴₂I₂]. К горячему раствору CuI (0.10 ммоль, 19.0 мг) в MeCN (2 мл) прибавляли при перемешивании горячий раствор L³⁴ (0.10 ммоль, 38.3 мг) в смеси MeCN/CHCl₃ (1 : 1, 2 мл). Раствор становился жёлто-оранжевым, через несколько минут выпадал светло-желтый осадок. По уменьшению объёма реакционной смеси до примерно 1 – 2 мл осадок отфильтровывали, промывали MeCN (3 мл) и высушивали на воздухе. Выход 44.3 мг (77 %). Найдено, %: С 48.1, Н 4.1, N 12.3; вычислено для $C_{23}H_{21}N_5OCuI$, %: С 48.1, Н 3.7, N 12.2. Оранжевые кристаллы $[Cu_2L^{34}_2I_2]$ были получены при медленной кристаллизации из раствора, содержащего CuI (0.030 ммоль, 5.7 мг) и L³⁴ (0.030 ммоль, 11.5 мг) в смеси MeCN/CHCl₃ (1 : 2, 3 мл).

[CuL³⁴I]. Метод 1. Кристаллизация комплекса [CuL³⁴(PPh₃)I] из MeCN в течение 3 дней приводила к получению двух типов кристаллов – жёлтых и оранжевых. По данным рентгеноструктурного анализа оранжевые кристаллы являются двухъядерным комплексом [Cu₂L³⁴₂I₂], жёлтые кристаллы являются одноядерным комплексом [CuL³⁴I]. **Метод 2.** Кристаллизация из раствора, содержащего CuI (8.7 мг, 0.046 ммоль), L³⁴ (25.0 мг, 0.065 ммоль), PPh₃ (11.4 мг, 0.046 ммоль) и CuCl (2.1 мг, 0.022 ммоль) приводила к образованию небольших жёлтых монокристаллов. Полученные кристаллы отфильтровывали, промывали MeCN и высушивали на воздухе. Состав продукта устанавливали по данным СНН-анализа и рентгеноструктурного анализа. Выход 20.9 мг (80 %). Найдено, %: С 48.5, Н 3.8, N 12.3; вычислено для C₂₃H₂₁N₅OCuI, %: С 48.1, Н 3.7, N 12.2. Фазовая чистота полученного комплекса подтверждена данными рентгенофазового анализа.

[CuL³⁴(PPh₃)Cl]. К горячему раствору L³⁴ (0.090 ммоль, 34.5 мг) в MeCN (3 мл) при перемешивании прибавляли навеску CuCl (0.090 ммоль, 8.9 мг). Реакционная смесь становилась оранжевой, через несколько минут появлялся жёлтый осадок. После этого к раствору с осадком прибавляли навеску PPh₃ (0.090 ммоль, 23.6 мг), что приводило к растворению жёлтого осадка и изменению окраски раствора на зеленовато-желтую. Через 15 мин выпадал светло-желтый осадок. Через 10 мин осадок отфильтровывали, промывали MeCN (2 мл) и высушивали на воздухе. Выход 37.8 мг (56 %). Найдено, %: С 65.2, Н 5.3, N 9.2; вычислено для C₄₁H₃₆N₅OCuPCL, %: С 66.1, Н 4.9, N 9.4.

[CuL³⁴(PPh₃)Br]. К горячему раствору L³⁴ (0.090 ммоль, 34.5 мг) в MeCN (3 мл) при перемешивании прибавляли раствор CuBr (0.090 ммоль, 12.9 мг) в MeCN (2 мл). Реакционная смесь приобретала оранжево-жёлтую окраску, появлялся жёлтый осадок. К реакционной смеси прибавляли навеску PPh₃ (0.090 ммоль, 23.6 мг), что приводило к растворению жёлтого осадка и изменению окраски раствора на зеленовато-желтую. Раствор перемешивали 25 мин, после чего образовывался светло-жёлтый осадок. Реакционную смесь перемешивали ещё 30 мин. Осадок отфильтровывали, промывали MeCN (3 мл) и высушивали на воздухе. Выход 55.2 мг (78 %). Найдено, %: С 62.0, Н 5.0, N 8.9; вычислено для C₄₁H₃₆N₅OCuPBr, %: С 62.4, Н 4.6, N 8.9.

[CuL³⁴(PPh₃)I]. К горячему раствору L³⁴ (0.090 ммоль, 34.5 мг) в MeCN (3 мл) при перемешивании прибавляли горячий раствор CuI (0.090 ммоль, 17.1 мг) в MeCN (2 мл). Раствор приобретал насыщенный жёлтый цвет, через несколько минут выпадал жёлтый осадок. К полученной смеси прибавляли навеску PPh₃ (0.090 ммоль, 23.6 мг), осадок растворялся, раствор становился бледным жёлто-зелёным и выпадал светлый ярко-жёлтый осадок. Раствор с осадком перемешивали 1.5 ч, осадок отфильтровывали, промывали MeCN и высушивали на воздухе. Полученный продукт перекристаллизовывали из раствора в MeCN/CHCl₃ (5 : 2). Выход до перекристаллизации 55.6 мг (74 %), после перекристаллизации – 28.8 мг (38 %). Найдено, %: С 58.3, Н 4.3, N 8.3; вычислено для C₄₁H₃₆N₅OCuPI, %: С 58.9, Н 4.3, N 8.4. Светло-жёлтые кристаллы комплекса [CuL³⁴(PPh₃)I] получали медленной кристаллизацией из раствора комплекса [Cu₂L³⁴₂I₂] (0.0044 ммоль, 5.1 мг) и PPh₃ (0.015 ммоль, 4.0 мг) в MeCN (3 мл).

Cu₂L³³Cl₂. Порошок CuCl (0.10 ммоль, 9.9 мг) прибавляли при перемешивании к горячему раствору L³³ (0.10 ммоль, 39.0 мг) в MeCN (5 мл). Реакционная смесь желтела, однако при небольшом охлаждении раствора в осадок выпадал белый осадок L³³. К этой смеси прибавляли смесь EtOH/CHCl₃ (3 мл, 1 : 1). Это приводило к образованию жёлтого осадка, который превращался затем в тёмно-красный. Осадок отфильтровывали, промывали EtOH, высу-

шивали на воздухе. Выход: 24 мг (82 % по меди). Найдено, %: С 50.9, Н 3.4, N 9.5; вычислено для $C_{25}H_{18}N_4Cl_2Cu_2O$, %: С 51.0, Н 3.1, N 9.5.

$Cu_2L^{33}Br_2$. К бесцветному раствору $CuBr$ (0.21 ммоль, 30.1 мг) в $MeCN$ (1 мл) при перемешивании добавляли раствор L^{33} (0.10 ммоль, 39.0 мг) в $CHCl_3$ (2 мл). Реакционная смесь становилась оранжевой. Через 5 мин к ней прибавили $EtOH$ (2 мл) и перемешивали при нагревании 1.5 ч. Объём смеси уменьшался до примерно 1–2 мл. К полученной смеси повторно прибавляли $EtOH$ (2 мл), что приводило к образованию жёлтого осадка. Маточный раствор с осадком перемешивали при нагревании 40 мин, объём раствора при этом уменьшался до 1 мл. Осадок отфильтровывали, промывали $EtOH$, затем смесью $EtOH/MeCN$ и высушивали на воздухе. Выход 56.8 мг (84 %). Найдено, %: С 44.1, Н 2.9, N 8.2; вычислено для $C_{25}H_{18}N_4Br_2Cu_2O$, %: С 44.3, Н 2.7, N 8.3.

$[Cu_2L^{33}I_2]$. К горячему раствору L^{33} (0.10 ммоль, 39.0 мг) в $MeCN$ (3 мл) при перемешивании прибавляли горячий раствор CuI (0.10 ммоль, 19.0 мг). Реакционная смесь становилась светло-жёлтой, через 5 мин начинал образовываться жёлтый осадок. Маточный раствор с осадком перемешивали 3 ч. По уменьшению объёма реакционной смеси до 1 мл осадок отфильтровывали, промывали $MeCN$ и высушивали в эксикаторе. Выход 33 мг (57 %). Найдено, %: С 51.3, Н 3.2, N 9.6; вычислено для $C_{25}H_{18}N_4CuIO$, %: С 51.7, Н 3.2, N 9.6. Жёлтые кристаллы $[Cu_2L^{33}I_2]$ получали кристаллизацией из раствора CuI и L^{33} (1 : 1) в $MeCN$.

$[CuL^{34}Br_2][Cu_2Br_4]$. Раствор L^{34} (0.030 ммоль, 11.5 мг) в $CHCl_3$ (2 мл) прибавляли к раствору $CuBr_2$ (0.030 ммоль, 3.7 мг) в $MeCN$ (2 мл). Тёмно-зелёный цвет медьсодержащего раствора изменялся с тёмно-зелёного на светло-коричневый. Полученный раствор закрывали и оставляли на кристаллизацию. Через неделю обнаруживали тёмно-зелёные монокристаллы, которые отфильтровывали, промывали $MeCN$ и высушивали на воздухе. Выход: 6.7 мг (39 %). Вычислено для $C_{46}H_{42}N_{10}O_2Cu_2Br_3$: С, 48.7; Н, 4.2; N, 12.4. Найдено: С, 48.6; Н, 3.7; N, 12.4.

$[CuL^{34}Cl][CuCl_2]$. Навеску $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.0093 ммоль, 1.6 мг) прибавляли к горячему раствору L^{34} (0.019 ммоль, 7.1 мг) в $MeCN$ (3 мл). К полученному жёлто-зелёному раствору прибавляли раствор $CuCl$ (0.0093 ммоль, 1.0 мг) в $MeCN$ (2 мл) в атмосфере аргона. Цвет раствора изменялся на зелёный. Раствор закрывали и оставляли на кристаллизацию. Большие хорошо огранённые тёмно-зелёные монокристаллы появлялись через месяц. Их отфильтровывали, промывали $MeCN$ и высушивали на воздухе. Выход: 7.1 мг (76 %). Вычислено для $C_{46}H_{42}N_{10}O_2Cu_2Cl_3$: С, 55.2; Н, 4.2; N, 14.0. Найдено: С, 55.4; Н, 4.5; N, 14.2.

$[Cu_2L^{33}Br_3]_n$. Метод А ($Cu : L^{33} = 1 : 1$). Горячий раствор L^3 (0.060 ммоль, 23.4 мг) в смеси $CHCl_3/MeCN$ (1 : 1) (1 мл) прибавляли при перемешивании к горячему раствору $CuBr_2$ (0.060 ммоль, 13.4 мг) в $MeCN$ (1 мл). Через 10 мин появлялся светло-зелёный осадок. Его отфильтровывали, маточный раствор нагревали до 60 – 70 °С 3 ч. Это приводило к образованию аморфного продукта. Этот продукт отфильтровывали и растворяли в $CHCl_3$ (3 мл), небольшое количество нерастворимой примеси отфильтровывали. Полученный тёмно-красный раствор закрывали. На следующий день обнаруживали практически чёрные монокристаллы. По данным рентгеноструктурного анализа продукт идентифицировали как координационный полимер $[Cu_2L^{33}Br_3]_n$. Метод В ($Cu : L^{33} = 2 : 1$). Типичная процедура состояла в следующем. Горячий раствор L^{33} (0.038 ммоль, 15.0 мг) в $CHCl_3$ (2 мл) прибавляли к горячему раствору $CuBr_2$ (0.077 ммоль, 14.3 мг) в $MeCN$ (2 мл). Тёмно-зелёный цвет медьсодержащего раствора изменялся на практически чёрный в течение 5 мин. Полученный раствор перемешивали при нагревании 1 ч. Прибавление $CHCl_3$ (2 мл) к этому раствору приводило к образованию чёрного мел-

кокристаллического осадка. Осадок отфильтровывали, промывали CHCl_3 и высушивали на воздухе. Выход: 24.8 мг (74 %). Дифрактограммы продукта, получаемого по этой методике, совпадают с дифрактограммой, рассчитанной по монокристалльным данным для координационного полимера $[\text{Cu}_2\text{L}^{33}\text{Br}_3]_n$, полученного в рамках Метода А. При этом по данным элементного анализа состав продукта лучше описывается формулой $\text{Cu}_2\text{L}^{33}\text{Br}_3 \cdot n\text{CHCl}_3$, а не $\text{Cu}_2\text{L}^{33}\text{Br}_3$ (Вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{OCu}_2\text{Br}_3$ ($\text{Cu}_2\text{L}^{33}\text{Br}_3$): С, 39.7; Н, 2.4; N, 7.4; Br, 31.7). Образец **a**. Вычислено для $\text{C}_{25.2}\text{H}_{18.2}\text{N}_4\text{OCu}_2\text{Br}_3\text{Cl}_{0.6}$ ($\text{Cu}_2\text{L}^{33}\text{Br}_3 \cdot 0.2\text{CHCl}_3$): С, 38.7; Н, 2.3; N, 7.2. Найдено: С, 38.4; Н, 2.4; N, 7.2. Образец **b**. Вычислено для $\text{C}_{25.9}\text{H}_{18.9}\text{N}_4\text{OCu}_2\text{Br}_3\text{Cl}_{2.7}$ ($\text{Cu}_2\text{L}^{33}\text{Br}_3 \cdot 0.9\text{CHCl}_3$): С, 36.0; Н, 2.2; N, 6.5. Найдено: С, 36.3; Н, 2.4; N, 6.5. Образец **c**. Вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{OCu}_2\text{Br}_3\text{Cl}_3$ ($\text{Cu}_2\text{L}^{33}\text{Br}_3 \cdot \text{CHCl}_3$): С, 35.6; Н, 2.2; N, 6.4. Найдено: С, 34.9; Н, 2.2; N, 6.5. Образец **d**. Вычислено для $\text{C}_{25.2}\text{H}_{18.2}\text{N}_4\text{OCu}_2\text{Br}_3\text{Cl}_{0.6}$ ($\text{Cu}_2\text{L}^{33}\text{Br}_3 \cdot 0.2\text{CHCl}_3$): С, 38.7; Н, 2.3; N, 7.2; Br + Cl, 33.4 (1.66×10^{-5} моль на навеску продукта 3.590 мг). Найдено: С, 39.2; Н, 2.3; N, 7.3; Br + Cl, 33.6 (1.67×10^{-5} моль на навеску продукта 3.590 мг).

2.2.4. Комплексы цинка(II) и кадмия(II) с производными 2- и 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиридина

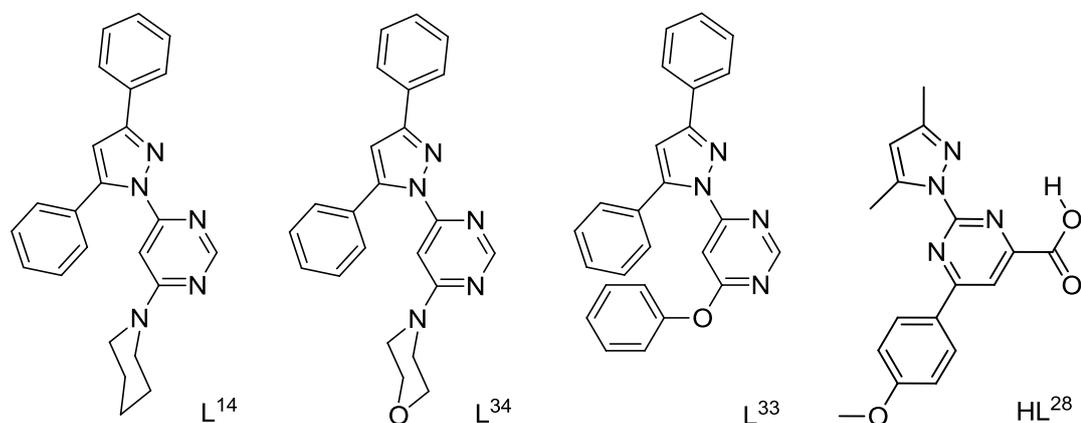


Рис. 79. Структурные формулы лигандов L^{14} , L^{34} , L^{33} , HL^{28} .

$[\text{ZnL}^{14}\text{Cl}_2]$. Горячий раствор L^{14} (0.2 ммоль, 76 мг) в EtOH (3 мл) прибавляли к горячему раствору ZnCl_2 (0.2 ммоль, 27 мг) в EtOH (2 мл). Охлаждение раствора приводило к выпадению белого осадка. Осадок отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали на воздухе. Выход: 72 мг (69 %). Вычислено для $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{Cl}_2\text{Zn}$: С, 55.6; Н, 4.5; N, 13.5; Zn, 12.6. Найдено: С, 55.6; Н, 4.6; N, 13.5; Zn, 12.9 %. Монокристаллы комплекса получали медленной кристаллизацией $\text{ZnL}^{14}\text{Cl}_2$ из смеси $\text{EtOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1 : 1).

$[\text{ZnL}^{14}\text{Br}_2]$. К горячему раствору L^{14} (0.079 ммоль, 30.0 мг) в EtOH (3 мл) при перемешивании прибавляли горячий раствор $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.079 ммоль, 20.5 мг) в EtOH (2 мл). Избыток EtOH удаляли током сжатого воздуха. По уменьшению объема раствора до 3-4 мл выпадал белый осадок. По достижении объема раствора 2 мл осадок отфильтровывали, промывали теплым EtOH и высушивали на воздухе. Выход 17.7 мг (37 %). Найдено, %: С 47.6, Н 4.3, N 11.8; вычислено для $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{Br}_2\text{Zn}$, %: С 47.5, Н 3.8, N 11.5. Бесцветные монокристаллы комплекса $[\text{ZnL}^{14}\text{Br}_2]$ получали из маточного раствора через 2 месяца.

$[\text{ZnL}^{14}\text{I}_2]$. К горячему раствору $\text{ZnI}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (13.3 мг, 0.039 ммоль) в EtOH (4 мл) при перемешивании прибавляли горячий раствор L^{14} (15.0 мг, 0.039 ммоль) в EtOH (3 мл). Это приводило к появлению мелкого белого осадка. Избыток EtOH удаляли током сжатого воздухом до достижения объема 2 мл при перемешивании и нагревании. Осадок отфильтровывали, промывали

вали EtOH и высушивали на воздухе. Выход 26.6 мг (94 %). Найдено, %: С 41.1, Н 3.3, N 10.0; вычислено для $C_{24}H_{23}N_5I_2Zn$, %: С 41.1, Н 3.3, N 10.0. Монокристаллы комплекса $[ZnL^{14}I_2]$ получали медленной кристаллизацией из раствора, содержащего $ZnI_2 \cdot H_2O$ (0.026 ммоль, 8.8 мг) и L^{14} (0.026 ммоль, 10.0 мг) в EtOH (3 – 5 мл). Мелкие хорошо огранённые бесцветные монокристаллы выпадали в течение недели. Из раствора, содержащего избыток L^{14} ($ZnI_2 \cdot H_2O$ (0.011 ммоль, 3.8 мг), L^{14} (0.034 ммоль, 13.0 мг)), в аналогичных условиях крупные бесцветные кристаллы $[ZnL^{14}I_2]$ появляются на следующий день.

$CdL^{14}Cl_2$. Горячий раствор L^{14} (0.3 ммоль, 114 мг) в EtOH (9 мл) прибавляли при перемешивании к горячему раствору $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ (0.3 ммоль, 69 мг) в EtOH (3 мл). Это приводило к образованию белого осадка. Через 1 ч смесь охлаждали, осадок отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали на воздухе. Выход: 188 мг (87 %). Вычислено для $C_{24}H_{23}N_5CdCl_2$: С, 51.0; Н, 4.1; N, 12.4; Cd, 19.9. Найдено: С, 50.0; Н, 3.9; N, 12.2; Cd, 20.2 %.

$[ZnL^{14}_2Cl_2]$. Горячий раствор $ZnCl_2$ (0.1 ммоль, 14 мг) в EtOH (10 мл) прибавляли при перемешивании к горячему раствору L^{14} (0.3 ммоль, 114 мг) в смеси EtOH (5 мл) и Me_2CO (1 мл). Полученный раствор перемешивали при нагревании. По уменьшению объёма раствора до 10 мл образовывался белый осадок. Объём смеси уменьшали до 1 – 2 мл, осадок отфильтровывали, промывали горячим EtOH и высушивали на воздухе. Выход: 50 мг (57 %). Вычислено для $C_{48}H_{46}N_{10}Cl_2Zn$: С, 64.1; Н, 5.2; N, 15.6; Zn, 7.3. Найдено: С, 63.8; Н, 5.3; N, 15.5; Zn, 7.6 %. Монокристаллы комплекса получали при медленной кристаллизации из раствора, содержащего $ZnCl_2$ (0.01 ммоль, 1.3 мг) и L^{14} (0.03 ммоль, 11.4 мг) в 2 мл смеси EtOH/ Me_2CO (1 : 1).

$CdL^{14}_2Cl_2$. Горячий раствор $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ (0.1 ммоль, 20 мг) в EtOH (2 мл) прибавляли при перемешивании к горячему раствору L^{14} (0.3 ммоль, 114 мг) в смеси EtOH (5 мл) и Me_2CO (1 мл). Это приводило к образованию белого осадка. Реакционную смесь перемешивали при нагревании 1.5 ч, осадок отфильтровывали, промывали горячим EtOH и высушивали на воздухе. Выход: 94 мг (98 %). Вычислено для $C_{48}H_{46}N_{10}CdCl_2$: С, 60.9; Н, 4.9; N, 14.8. Найдено: С, 60.6; Н, 5.2; N, 14.8 %.

$CdL^{14}_2Cl_2 \cdot 0.5Me_2CO \cdot 1.5H_2O$. Комплекс $CdL^{14}Cl_2$ растворяли в смеси EtOH/ Me_2CO (1 : 2). Полученный раствор закрывали и оставляли для медленной кристаллизации. Бесцветные кристаллы появлялись через месяц. По данным рентгеноструктурного анализа полученный продукт идентифицировали как $CdL^{14}_2Cl_2 \cdot 0.5Me_2CO \cdot 1.5H_2O$.

$CdL^{14}_2Cl_2 \cdot 0.5CHCl_3 \cdot 0.5H_2O$. Комплекс $CdL^{14}Cl_2$ растворяли в смеси $Me_2CO/CHCl_3$ (2 : 1). Полученный раствор закрывали и оставляли для медленной кристаллизации. Бесцветные кристаллы появлялись через месяц. По данным рентгеноструктурного анализа полученный продукт идентифицировали как $CdL^{14}_2Cl_2 \cdot 0.5CHCl_3 \cdot 0.5H_2O$.

$[ZnL^{34}Cl_2]$ ($P2_1/c$). Монокристаллы этого комплекса получали при кристаллизации из горячего этанольного раствора, содержащего $ZnCl_2$ (0.039 ммоль, 5.3 мг) и L^{34} (0.039 ммоль, 15.0 мг). Небольшие бесцветные кристаллы отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали на воздухе. Выход 15.0 мг (74 %). Найдено, %: С 53.0, Н 4.1, N 13.6; вычислено для $C_{23}H_{21}N_5OZnCl_2$, % С 53.2, Н 4.1, N 13.5.

$[ZnL^{34}Cl_2]$ ($P\bar{1}$). Из этанольного раствора, содержащего $ZnCl_2$ (0.023 ммоль, 3.0 мг) и L^{34} (0.070 ммоль, 27.0 мг), в ходе длительной кристаллизации (около двух недель) образуются кристаллы двух типов – небольшие бесцветные монокристаллы $[ZnL^2Cl_2]$, имеющие пространственную группу $P\bar{1}$ и тонкие бесцветные монокристаллы соединения L^{34} . Поликристаллический образец комплекса $[ZnL^{34}Cl_2]$ ($P\bar{1}$) получали по следующей методике. К горячему

раствору L^{34} (0.026 ммоль, 10.0 мг) в EtOH (2 мл) прибавляли при перемешивании раствор $ZnCl_2$ (0.026 ммоль, 3.6 мг) в EtOH (2 мл). Прозрачный бесцветный раствор охлаждали до комнатной температуры при перемешивании. По уменьшению объёма раствора до примерно 3 мл начинал выпадать белый осадок. Когда объём смеси уменьшался до 1–2 мл, осадок отфильтровывали, промывали EtOH (2 мл) и высушивали на воздухе. Выход 8.6 мг (63 %). Найдено, %: С 52.8, Н 4.2, N 13.3; вычислено для $C_{23}H_{21}N_5OZnCl_2$, % С 53.2, Н 4.1, N 13.5. Данная методика позволяет воспроизводимо получать фазу $[ZnL^2Cl_2] (P\bar{1})$.

$[ZnL^{33}Cl_2]$. Мелкие бесцветных хорошо огранённые кристаллы комплекса получали при кристаллизации из горячего этанольного раствора, содержащего $ZnCl_2$ (0.42 ммоль, 57.2 мг) и L^{33} (0.030 ммоль, 11.7 мг). Выход 9.3 мг (59 % в расчёте на соединение L^{33}). Найдено, %: С 56.0, Н 3.4, N 10.6, вычислено для $C_{25}H_{18}N_4OCl_2Zn$, %: С 57.0, Н 3.4, N 10.6.

$[ZnL^{28}] \cdot 0.5H_2O$. Суспензию HL^{28} (0.150 ммоль, 48.7 мг) в 2 мл тёплого MeOH прибавляли к раствору $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (0.075 ммоль, 16.5 мг) в 1 мл тёплого MeOH. Это приводило к образованию светло-бежевого осадка. Реакционную смесь кипятили 1 ч, затем охлаждали до комнатной температуры. Осадок отфильтровывали, прибавляли MeOH (2 мл) нагревали 3 ч, после чего оставляли при комнатной температуре на 3 дня. После этого осадок отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход: 40.0 мг (74 %). Вычислено для $C_{34}H_{31}N_8O_{6.5}Zn$: С, 56.6; Н, 4.3; N, 15.6. Найдено: С, 56.5; Н, 4.3; N, 15.5 %.

$[ZnL^{28}] \cdot 2MeOH$. Небольшое количество $[ZnL^{28}] \cdot 0.5H_2O$ растворяли в MeOH и оставляли на медленную кристаллизацию. Бежевые кристаллы получали через месяц. Их состав определяли по данным рентгеноструктурного анализа.

$[CdL^{28}] \cdot 1.5H_2O$. Суспензию HL^{28} (0.150 ммоль, 48.7 мг) в 2 мл тёплого MeOH прибавляли к раствору $Cd(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (0.075 ммоль, 20.0 мг) в 1 мл тёплого MeOH. Это приводило к образованию бежевого осадка. Реакционную смесь кипятили 2 ч и оставляли при комнатной температуре на 3 дня. Осадок отфильтровывали, промывали MeOH и высушивали на воздухе. Выход: 48.0 мг (81 %). Вычислено для $C_{34}H_{33}CdN_8O_{7.5}$: С, 52.0; Н, 4.2; N, 14.3. Найдено: С, 51.9; Н, 4.1; N, 14.1 %.

2.2.5. Комплексы меди(II) и кадмия(II) с 3,5-дизамещёнными производными 4H-1,2,4-триазол-4-амина

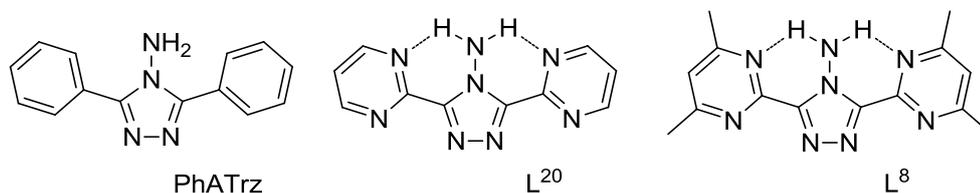


Рис. 80. Структурные формулы лигандов PhATrz, L^{20} , L^8 .

$[Cu_2(PhATrz)_2Cl_4(OH_2)_2]$, $[Cu_2(PhATrz)_2Br_4(OH_2)_2]$. К 10 мл горячего этанольного раствора, содержащего 1 ммоль $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.17 г) или $CuBr_2$ (0.22 г) прибавляли горячий раствор PhATrz (1 ммоль, 0.24 г) в 15 мл этанола. В реакционную смесь добавляли 5 мл гексана и перемешивали при нагревании 2–3 ч. Это приводило к образованию осадков комплексов. Растворы с осадками комплексов постепенно охлаждали до комнатной температуры, осадки отфильтровывали, промывали этанолом и высушивали на воздухе. Выход комплекса $[Cu_2(PhATrz)_2Cl_4(OH_2)_2]$ – 0.32 г (80 %), комплекса $[Cu_2(PhATrz)_2Br_4(OH_2)_2]$ – 0.34 г (70 %). Монокристаллы $[Cu_2(PhATrz)_2Cl_4(OH_2)_2]$ получали при медленной кристаллизации из раствора

комплекса в MeCN. Вычислено для $[C_{14}H_{14}N_4Cl_2CuO]_2$: Cu 16.3, C 43.3, H 3.6, N 14.4 %. Найдено: Cu 16.0, C 43.5, H 3.8, N 14.4 %. Вычислено для $[C_{14}H_{14}N_4Br_2CuO]_2$: Cu 13.3, C 35.2, H 3.0, N 11.7 %. Найдено: Cu 13.0, C 34.7, H 2.9, N 11.5 %.

$[Cu(PhPrATrz)_2Cl_2]$ (PhPrATrz = 3,5-дифенил-4-изопропилиденамино-1,2,4-триазол). Монокристаллы $[Cu(PhPrATrz)_2Cl_2]$ получали из раствора $[Cu_2(PhATrz)_2Cl_4(OH_2)_2]$ в ацетоне с добавлением небольшого количества ДМФА при медленном удалении растворителя. Продукт идентифицировали по данным рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа.

$Cu(PhATrz)_2Cl_2$, $Cu(PhATrz)_2Br_2$. Получение комплексов проводили по методикам, апробированным при синтезе комплексов $[Cu_2(PhATrz)_2Cl_4(OH_2)_2]$ и $[Cu_2(PhATrz)_2Br_4(OH_2)_2]$ при следующих нагрузках: 0.5 ммоль $CuBr_2$ (0.11 г) или $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.09 г) и 1 ммоль (0.24 г) PhATrz. Выход комплекса $Cu(PhATrz)_2Cl_2$ - 0.19 г (60 %), комплекса $Cu(PhATrz)_2Br_2$ - 0.26 г (75 %). Вычислено для $C_{28}H_{24}N_8Cl_2Cu$: Cu 10.5, C 55.4, H 4.0, N 18.5 %. Найдено: Cu 10.3, C 55.4, H 4.0, N 18.4 %. Вычислено для $C_{28}H_{24}N_8Br_2Cu$: Cu 9.1, C 48.3, H 3.5, N 16.5 %. Найдено: Cu 9.8, C 48.6, H 3.1, N 16.1 %.

$Cu(PhATrz)_2(NO_3)_2$. 1 ммоль $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (0.24 г) растворяли в 10 мл этанола. К полученному раствору прибавляли 15 мл горячего этанольного раствора PhATrz (1 ммоль, 0.24 г). Реакционную смесь нагревали почти до кипения, добавляли 8 мл гексана. Выпадал осадок светло-синего цвета. Раствор с осадком перемешивали 0.5 ч, осадок отфильтровывали и промывали этанолом. Выход 0.14 г (45 %). Вычислено для $C_{28}H_{24}N_{10}CuO_6$: Cu 9.6, C 50.9, H 3.7, N 21.2 %. Найдено: Cu 9.4, C 50.6, H 3.4, N 21.3 %.

$[CdL^{20}Cl_2]_n$ и $\alpha\text{-}\{[CdL^{20}Cl_2] \cdot H_2O\}_n$. Воду (20 капель) прибавляли к суспензии L^{20} (4.8 мг, 0.020 ммоль) и $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ (4.6 мг, 0.020 ммоль) в 2 мл EtOH. Смесь нагревали до 70 °С, что приводило к получению прозрачного раствора. Стакан с раствором закрывали часовым стеклом и поддерживали горячим, позволяя растворителю медленно испаряться. По уменьшению объёма раствора до 1 мл образовывались бесцветные пластинчатые кристаллы. Смесь медленно охлаждали до комнатной температуры. Через несколько дней наряду с пластинчатыми кристаллами наблюдали образование триклинных призматических кристаллов. По данным рентгеноструктурного анализа продукты идентифицировали как $[CdL^{20}Cl_2]_n$ (пластинчатые кристаллы) и $\alpha\text{-}\{[CdL^{20}Cl_2] \cdot H_2O\}_n$ (триклинные призматические кристаллы).

$\beta\text{-}\{[CdL^{20}Cl_2] \cdot H_2O\}_n$. Метод А. Воду (40 капель) прибавляли к суспензии L^{20} (7.2 мг, 0.030 ммоль) и $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ (3.4 мг, 0.015 ммоль) в 2 мл EtOH. Смесь нагревали до 70 °С, что приводило к образованию прозрачного раствора. По уменьшению объёма раствора до 1 мл образовывались бесцветные призматические кристаллы. Смесь медленно охлаждали до комнатной температуры. Через несколько дней по данным рентгеноструктурного анализа продукт идентифицировали как $\beta\text{-}\{[CdL^{20}Cl_2] \cdot H_2O\}_n$. **Метод В.** Суспензию L^{20} (36.0 мг, 0.15 ммоль) и $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ (34.3 мг, 0.15 ммоль) в смеси EtOH/ H_2O (2 мл/1 мл) нагревали при перемешивании до 70 °С, что приводило к образованию белого осадка. Через 4 ч смесь охлаждали до комнатной температуры и оставляли на ночь. Осадок отфильтровывали, промывали смесью EtOH/ H_2O и высушивали на воздухе. Выход 26.1 мг (39 %). Вычислено для $C_{10}H_{10}CdCl_2N_8O$: C 27.2, H 2.3, N 25.4. Найдено: C 26.8, H 2.5, N 25.5 %. Дифрактограмма соответствует фазе $\beta\text{-}\{[CdL^{20}Cl_2] \cdot H_2O\}_n$. **Метод С.** Суспензию L^{20} (48.0 мг, 0.20 ммоль) и $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ (22.8 мг, 0.10 ммоль) в H_2O (2 мл) нагревали при перемешивании до 70 – 80 °С, что приводило к образованию белого осадка. Через 3 ч смесь охлаждали до комнат-

ной температуры. Осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали на воздухе. Выход 22.4 мг (48 %). Дифрактограмма соответствует фазе β - $\{[\text{CdL}^{20}\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$. **Метод D.** Процедура идентична методу C, отношение $\text{Cd}:\text{L}^{20} = 2 : 1$ ($\text{CdCl}_2\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (68.5 мг, 0.30 ммоль), L^{20} (36.0 мг, 0.15 ммоль)). Выход 22.5 мг (33 %). Дифрактограмма соответствует фазе β - $\{[\text{CdL}^{20}\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$.

$[\text{Cd}_4\text{L}^{20}_2\text{Cl}_8(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Метод A. Воду (1 мл) прибавляли к суспензии L^{20} (4.8 мг, 0.020 ммоль) и $\text{CdCl}_2\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (9.1 мг, 0.040 ммоль) в 3 мл EtOH . Смесь нагревали до 70 – 80°C, что приводило к образованию бесцветного осадка. Стакан с раствором закрывали часовым стеклом и нагревали, позволяя растворителю медленно испаряться. По уменьшении объёма раствора до 0.5 мл наблюдали образование длинных призматических кристаллов. Смесь медленно охлаждали до комнатной температуры. Через несколько дней по данным рентгеноструктурного анализа продукт идентифицировали как $[\text{Cd}_4\text{L}^{20}_2\text{Cl}_8(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. **Метод B.** Суспензию L^{20} (12.0 мг, 0.050 ммоль) и $\text{CdCl}_2\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (22.8 мг, 0.100 ммоль) в смеси $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ (2 мл/1 мл) нагревали при перемешивании до 70 – 80°C, что приводило к образованию белого осадка. Через 3 ч смесь охлаждали до комнатной температуры. Осадок отфильтровывали, промывали смесью $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ и высушивали на воздухе. Выход 17.4 мг (55 %). Вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Cd}_4\text{Cl}_8\text{N}_{16}\text{O}_4$: С 18.7, Н 2.0, N 17.4. Найдено: С 19.1, Н 2.0, N 17.6 %. Дифрактограмма соответствует фазе $[\text{Cd}_4\text{L}^{20}_2\text{Cl}_8(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

$\text{CuL}^8\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$. Метод 1. Горячий раствор L^8 (0.15 г, 0.5 ммоль) в 5 мл смеси $\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}$ (1 : 1) прибавляли при перемешивании к горячему раствору $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.34 г, 2 ммоль) в 5 мл $\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}$ (1 : 1). Это приводило к образованию сине-зелёного осадка. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 1 ч. Осадок отфильтровывали, промывали смесью $\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}$ (1 : 1), затем EtOH и высушивали на воздухе. Выход: 0.19 г (85 %). Вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{CuN}_8\text{O}$: С 37.4, Н 4.0, N 25.0, Cu 14.2. Найдено: С 37.3, Н 4.0, N 24.8, Cu 13.9 %. **Метод 2.** Горячий раствор L^8 (0.15 г, 0.5 ммоль) в 5 мл EtOH прибавляли при перемешивании к горячему раствору $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.09 г, 0.5 ммоль) в 5 мл EtOH . Это приводило к образованию сине-зелёного осадка. Смесь перемешивали при комнатной температуре 1 ч. Осадок отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали на воздухе. Выход 0.19 г (85 %). Вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{CuN}_8\text{O}$: С 37.4, Н 4.0, N 25.0, Cu 14.2. Найдено: С 37.0, Н 4.0, N 25.0, Cu 14.3 %.

$\text{Cu}_2\text{L}^8\text{Cl}_4$. Горячий раствор L^8 (0.15 г, 0.5 ммоль) в 5 мл EtOH прибавляли при перемешивании к горячему раствору $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.34 г, 2 ммоль) в 5 мл EtOH . Это приводило к образованию бежевого осадка. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 1 ч. Осадок отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали на воздухе. Выход 0.27 г (96 %). Вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{Cu}_2\text{N}_8$: С 29.8, Н 2.9, N 19.8, Cu 22.5. Найдено: С 29.8, Н 2.9, N 19.6, Cu 22.6 %.

$[\text{Cu}_2\text{L}^8_2\text{Cl}_4]\cdot 2\text{MeCN}$. Метод 1. Суспензию комплекса $\text{Cu}_2\text{L}^8\text{Cl}_4$ в смеси $\text{CH}_3\text{CN} : i\text{PrOH} : \text{EtOH}$ (10 : 1 : 1) нагревали, полученный раствор профильтровывали и оставляли для медленной кристаллизации. Бежевый цвет раствора изменялся на сине-зелёный, зелёные кристаллы появлялись через несколько дней. По данным рентгеноструктурного анализа продукт идентифицировали как $\text{Cu}_2\text{L}^8_2\text{Cl}_4\cdot 2\text{MeCN}$. **Метод 2.** Комплекс $\text{CuL}^8\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ растворяли в смеси $\text{CH}_3\text{CN} : i\text{PrOH} : \text{EtOH}$ (10 : 1 : 1) при нагревании. Образовывался светлый жёлто-зелёный раствор, в котором через несколько дней образовывались зелёные кристаллы. По данным рентгеноструктурного анализа продукт идентифицировали как $[\text{Cu}_2\text{L}^8_2\text{Cl}_4]\cdot 2\text{MeCN}$.

2.2.6. Комплексы цинка(II) с производными 2-(2H-имидазол-2-ил)пиридина и 4-(1H-пиразол-1-ил)-6-(2-гидроксифенил)пиримидина

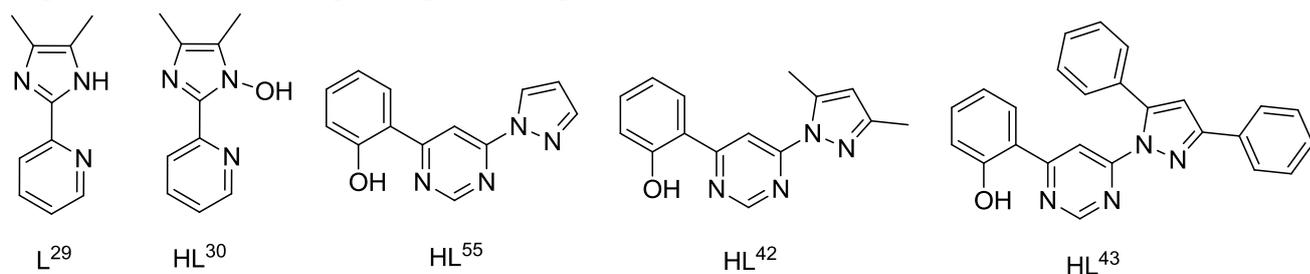


Рис. 81. Структурные формулы лигандов L^{29} , L^{30} , HL^{55} , HL^{42} и HL^{43} .

$ZnL^{29}Cl_2$. Теплый раствор 104 мг L^{29} в 3 мл EtOH прибавляли по каплям к теплomu раствору 82 мг $ZnCl_2$ в 3 мл EtOH. Образовывался осадок белого цвета. Реакционную смесь перемешивали при нагревании 30 мин, осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством EtOH, высушивали на воздухе. Выход: 155 мг (83 %). Найдено, %: С 39.0; Н 3.7; N 13.5. $C_{10}H_{11}Cl_2N_3Zn$. Вычислено, %: С 38.9; Н 3.6; N 13.6.

$CdL^{29}Cl_2$. Горячий раствор 29.0 мг L^{29} в 3 мл MeOH прибавляли к теплomu раствору 34.3 мг $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ в 1 мл MeOH. Образовывался осадок белого цвета. Реакционную смесь перемешивали при нагревании 30 мин, осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством EtOH, высушивали на воздухе. Выход: 51.7 мг (97 %). Найдено, %: С 33.5; Н 3.1; N 11.7. $C_{10}H_{11}CdCl_2N_3$. Вычислено, %: С 33.7; Н 3.1; N 11.8.

$ZnL^{29}_2Cl_2 \cdot 1.5H_2O$. Раствор 121 мг L^{29} и 23.8 мг $ZnCl_2$ в 3 мл смеси MeOH:H₂O (1 : 3) упаривали до объема 1 мл. При охлаждении раствора до комнатной температуры выпадал белый осадок. Осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством воды, высушивали на воздухе. Выход: 78.4 мг (85 %). Найдено, %: С 46.8; Н 5.1; N 16.4. $C_{20}H_{25}Cl_2N_6O_{1.5}Zn$. Вычислено, %: С 47.1; Н 4.9; N 16.5.

$CdL^{29}_2Cl_2 \cdot 2H_2O$. Раствор 104 мг L^{29} и 34.2 мг $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ в 3 мл смеси MeOH:H₂O (1 : 1) упаривали до объема 1 мл. Это приводило к выпадению белого осадка. Осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством смеси MeOH:H₂O (1 : 1), высушивали на воздухе. Выход: 49.7 мг (59 %). Найдено, %: С 42.3; Н 4.6; N 14.9. $C_{20}H_{26}CdCl_2N_6O_2$. Вычислено, %: С 42.5; Н 4.6; N 14.9.

$CdL^{29}_2Cl_2 \cdot MeOH \cdot H_2O$. Раствор 34.6 мг L^{29} и 11.4 мг $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ в 1 мл смеси MeOH:H₂O (1 : 1). Бесцветные монокристаллы получали в ходе кристаллизации в течение месяца. Соединение идентифицировали по данным рентгеноструктурного анализа.

$ZnL^{30}_2 \cdot 2H_2O$. Горячий раствор 37.8 мг HL^{30} и 11.2 мг KOH в 0.5 мл MeOH прибавляли к горячему раствору 21.9 мг $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ в 0.5 мл MeOH. Образовывался желтоватый раствор. Реакционную смесь перемешивали при нагревании в течение 2 ч, после чего прибавляли 5 мл H₂O. Образовывался светлый желтоватый осадок. Реакционную смесь упаривали до объема 1 мл, осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали на воздухе. Выход: 36.0 мг (75 %). Найдено, %: С 49.6; Н 5.2; N 17.6. $C_{20}H_{24}N_6O_4Zn$. Вычислено, %: С 50.3; Н 5.1; N 17.6.

CdL^{30}_2 . Горячий раствор 56.8 мг HL^{30} и 16.8 мг KOH в 2 мл MeOH прибавляли к горячему раствору 40.0 мг $Cd(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ в 1 мл смеси MeOH:H₂O (1 : 1). Образовывалась желтоватая взвесь. Реакционную смесь перемешивали при нагревании в течение 2 ч, после чего образовывался светлый желтоватый осадок. К реакционной смеси прибавляли 3 мл H₂O и нагревали 2 ч. Затем смесь охлаждали, осадок выдерживали в контакте с маточным раствором 15 ч.

Осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали на воздухе. Выход: 56.6 мг (88 %). Найдено, %: С 48.4; Н 4.3; N 16.7. $C_{20}H_{20}CdN_6O_2$. Вычислено, %: С 49.1; Н 4.1; N 17.2.

$[H_2L^{30}]_2[ZnCl_4]$. Готовили суспензию комплекса $ZnL^{30}_2 \cdot 2H_2O$ (81.7 мг) в EtOH (4 мл). К суспензии прибавляли раствор HCl в EtOH до растворения осадка (pH = 4–5). Раствор нагревали, позволяя избытку растворителя удаляться. По достижении объёма 1–2 мл, образовывался желтоватый осадок. Осадок отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали на воздухе. Выход: 47.6 мг (40 %). Вычислено для $C_{20}H_{24}Cl_2N_6O_2Zn$ (%): С, 40.9; Н, 4.1; N, 14.3. Найдено: С, 40.8; Н, 4.4; N, 14.3.

$ZnL^{30}Cl$. Метод А. Раствор, содержащий HL^{30} (0.40 ммоль, 75.7 мг) и $ZnCl_2$ (0.20 ммоль, 27.3 мг) в смеси EtOH/ H_2O (2 мл/2 мл) нагревали до кипения. Через 2–3 ч появлялся белый осадок. Осадок оставляли в контакте с маточным раствором на несколько дней. Выход: 31.4 мг (54 % по Zn). Вычислено для $C_{10}H_{10}ClN_3OZn$ (%): С, 41.6; Н, 3.5; N, 14.5; Zn 22.6. Найдено: С, 41.6; Н, 3.7; N, 14.5; Zn 22.4. **Метод В.** Действовали аналогично методу А при следующих загрузках реагентов: 0.30 ммоль (56.8 мг) HL^{30} и 0.30 ммоль (40.9 мг) $ZnCl_2$. Выход: 29.0 мг (33 % по Zn). Вычислено для $C_{10}H_{10}ClN_3OZn$ (%): С, 41.6; Н, 3.5; N, 14.5. Найдено: С, 41.6; Н, 3.6; N, 14.6.

$[Zn_2(HL^{55})_2Cl_4]$. Раствор HL^{55} (35.0 мг, 0.147 ммоль) в $CHCl_3$ (3 мл) прибавляли к горячему раствору $ZnCl_2$ (20.0 мг, 0.147 ммоль) в EtOH (1 мл). Раствор становился светло-жёлтым, образовывался жёлтый осадок. Реакционную смесь перемешивали при нагревании 30–40 мин. Осадок отфильтровывали, промывали теплым $CHCl_3$ (2 мл) и высушивали на воздухе. Выход: 41.9 мг (76 %). Вычислено для $C_{13}H_{10}N_4OZnCl_2$ (%): С, 41.7; Н, 2.7; N, 15.0. Найдено: С, 40.8; Н, 2.7; N, 14.6.

$[Zn(HL^{42})Cl_2]$. Раствор HL^{42} (20 мг, 0.075 ммоль) в $CHCl_3$ (2 мл) прибавляли к горячему раствору $ZnCl_2$ (10 мг, 0.075 ммоль) в Me_2CO (1 мл). Раствор становился светло-жёлтым, образовывался жёлтый осадок. Реакционную смесь перемешивали при нагревании 30 мин. Осадок отфильтровывали, промывали теплым $CHCl_3$ (2 мл) и высушивали на воздухе. Выход: 28.1 мг (93 %). Вычислено для $ZnC_{15}H_{14}N_4OCl_2$: С, 44.8; Н, 3.5; N, 13.9. Найдено: С, 44.3; Н, 3.5; N, 13.7 %.

$[Zn(HL^{43})Cl_2]$. Раствор HL^{43} (20 мг, 0.051 ммоль) в $CHCl_3$ (2 мл) прибавляли к горячему раствору $ZnCl_2$ (7.0 мг, 0.051 ммоль) в Me_2CO (1 мл). Раствор становился светло-жёлтым, образовывался жёлтый осадок. Реакционную смесь перемешивали при нагревании 30–40 мин. Осадок отфильтровывали, промывали горячей смесью $Me_2CO/CHCl_3$ (1 : 1) и высушивали на воздухе. Выход: 18.8 мг (91 %). Вычислено для $C_{25}H_{18}N_4OZnCl_2$ (%): С, 57.0; Н, 3.4; N, 10.6. Найдено: С, 55.7; Н, 3.6; N, 10.7.

2.2.7. Комплексы железа(II) с гекса- и тетрадентатными лигандами

$[Fe(Hpy-DEPA)](ClO_4)_2$. К раствору $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.128 ммоль, 46.4 мг) в MeOH (1 мл) прибавляли раствор Hpy-DEPA (0.128 ммоль, 48.2 мг) в 1 мл смеси MeOH:EtOH 1 : 1. Полученный красно-оранжевый раствор фильтровали и закрывали плёнкой Parafilm. Коричневые кристаллы появлялись на следующий день. Кристаллы отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали в вакууме. Выход 22.6 мг (28 %). Вычислено для $C_{22}H_{28}N_6Cl_2O_8Fe$: С 41.86, Н 4.47, N 13.31; найдено: С 41.57, Н 4.62, N 13.09 %.

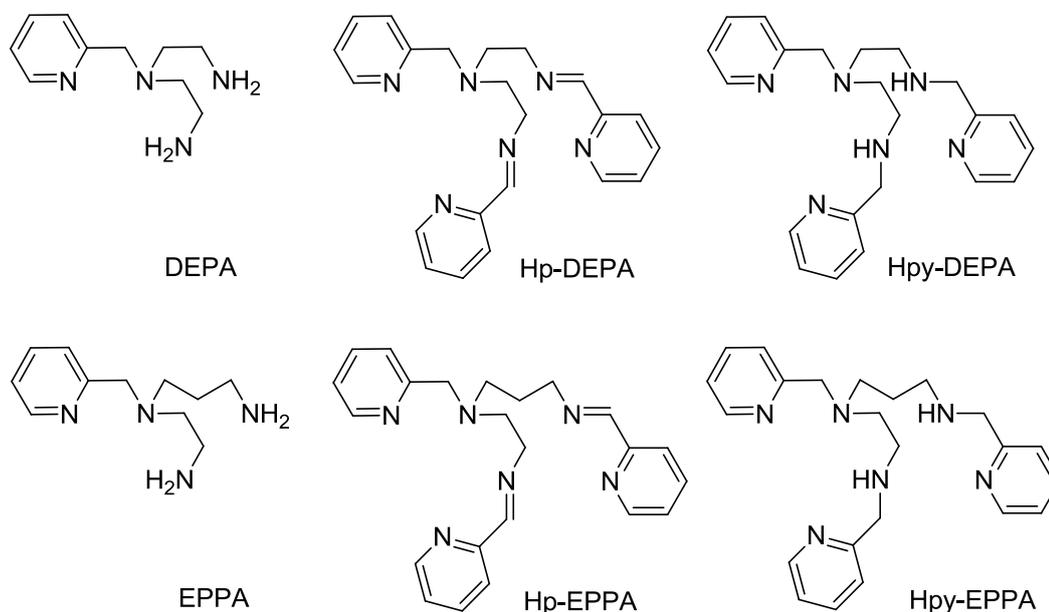


Рис. 82. Структурные формулы лигандов DEPA, Hp-DEPA, Hpy-DEPA, EPPA, Hp-EPPA, Hpy-EPPA.

[Fe(Hpy-DEPA)](BF₄)₂. К раствору FeCl₂·2H₂O (0.128 ммоль, 20.8 мг) и NBu₄BF₄ (0.256 ммоль, 84.3 мг) в EtOH (1 мл) прибавляли раствор Hpy-DEPA (0.128 ммоль, 48.2 мг) в 1 мл смеси MeOH:EtOH 1 : 1. Полученный красно-оранжевый раствор фильтровали и закрывали плёнкой Parafilm. Тёмно-красные кристаллы появлялись на следующий день. Кристаллы отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали в вакууме. Выход 36.2 мг (47 %). Вычислено для C₂₂H₂₈N₆B₂F₈Fe: С 43.61, Н 4.66, N 13.87; найдено: С 43.24, Н 4.79, N 13.68 %.

[Fe(Hpy-DEPA)](PF₆)₂. К суспензии FeCl₂·2H₂O (0.128 ммоль, 20.8 мг) и NBu₄PF₆ (0.256 ммоль, 99.2 мг) в 1 мл смеси MeOH:EtOH 1 : 1 (1 мл) прибавляли раствор Hpy-DEPA (0.128 ммоль, 48.2 мг) в 1 мл смеси MeOH:EtOH 1 : 1. Полученный красно-оранжевый раствор фильтровали и закрывали плёнкой Parafilm. Тёмно-красные кристаллы появлялись на следующий день. Кристаллы отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали в вакууме. Выход 35.9 мг (39 %). Вычислено для C₂₂H₂₈N₆P₂F₁₂Fe: С 36.58, Н 3.91, N 11.64; найдено: С 36.73, Н 3.67, N 11.35. %.

[Fe(Hp-DEPA)](ClO₄)₂. К раствору Fe(ClO₄)₂·6H₂O (0.087 ммоль, 31.6 мг) в смеси MeOH:EtOH 1 : 1 (1 мл) прибавляли раствор Hp-DEPA (0.087 ммоль, 32.5 мг) в 1 мл той же смеси. Раствор приобретал тёмно-фиолетовый цвет, образовывался темный осадок. Раствор оставляли в контакте с осадком на несколько недель. После этого тёмные красно-фиолетовые кристаллы отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали в вакууме. Выход 36.5 мг (67 % в расчёте на [Fe(Hp-DEPA)](ClO₄)₂). Комплекс является низкоспиновым, что указывает на гексадентатную координацию Hp-DEPA и является косвенным подтверждением ожидаемой формулы [Fe(Hp-DEPA)](ClO₄)₂. В связи с низкоспиновым состоянием и отсутствием спинового перехода дальнейшей характеристики продукта не проводили.

[Fe(Hp-DEPA)](BF₄)₂. К раствору Fe(BF₄)₂·6H₂O (0.087 ммоль, 29.4 мг) в MeOH (1 мл) прибавляли раствор Hp-DEPA (0.087 ммоль, 32.5 мг) в 1 мл смеси MeOH:EtOH 1 : 1. Раствор приобретал тёмно-фиолетовый цвет, образовывался темный осадок. Раствор оставляли в контакте с осадком на несколько недель. После этого тёмные красно-фиолетовые кристаллы отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали в вакууме. Выход 29.1 мг (56 % в расчёте на [Fe(Hp-DEPA)](BF₄)₂). Комплекс является низкоспиновым, что указывает на гексадентатную координацию Hp-DEPA и является косвенным подтверждением ожидаемой формулы [Fe(Hp-

DEPA)](BF₄)₂. В связи с низкоспиновым состоянием и отсутствием спинового перехода дальнейшей характеристики продукта не проводили.

[Fe(Hpy-EPPA)](ClO₄)₂. К раствору Fe(ClO₄)₂·6H₂O (0.151 ммоль, 54.8 мг) в MeOH (1 мл) прибавляли раствор Hpy-EPPA (0.151 ммоль, 59.0 мг) в 1 мл смеси MeOH:EtOH 1 : 1. Полученный красно-оранжевый раствор фильтровали и закрывали плёнкой Parafilm. Коричневые кристаллы появлялись на следующий день. Кристаллы отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали в вакууме. Выход 52.1 мг (53 %). Вычислено для C₂₃H₃₀N₆Cl₂O₈Fe: C 42.81, H 4.69, N 13.02; найдено: C 42.67, H 4.35, N 13.29 %.

[Fe(Hpy-EPPA)](BF₄)₂. К раствору FeCl₂·2H₂O (0.151 ммоль, 24.6 мг) и NBu₄BF₄ (0.302 ммоль, 99.4 мг) в EtOH (1 мл) прибавляли раствор Hpy-EPPA (0.151 ммоль, 59.0 мг) в 1 мл смеси MeOH:EtOH 1 : 1. Полученный красно-оранжевый раствор фильтровали и закрывали плёнкой Parafilm. Красно-коричневые кристаллы появлялись на следующий день. Кристаллы отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали в вакууме. Выход 16.5 мг (18 %). Вычислено для C₂₃H₃₀N₆B₂F₈Fe: C 44.56, H 4.88, N 13.56; найдено: C 44.81, H 4.47, N 13.67 %.

[Fe(Hpy-EPPA)](PF₆)₂. К суспензии FeCl₂·2H₂O (0.113 ммоль, 18.4 мг) и NBu₄PF₆ (0.226 ммоль, 87.6 мг) в 1 мл смеси MeOH:EtOH 1 : 1 (1 мл) прибавляли раствор Hpy-EPPA (0.113 ммоль, 44.1 мг) в 1 мл смеси MeOH:EtOH 1 : 1. Полученный красно-оранжевый раствор фильтровали и закрывали плёнкой Parafilm. Красно-коричневые кристаллы появлялись на следующий день. Кристаллы отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали в вакууме. Выход 23.6 мг (28 %). Вычислено для C₂₃H₃₀N₆P₂F₁₂Fe: C 37.52, H 4.11, N 11.41; найдено: C 37.55, H 4.20, N 11.06. %.

[Fe(Hp-EPPA)]Cl₂. К раствору FeCl₂·6H₂O (0.097 ммоль, 15.9 мг) в EtOH (1 мл) прибавляли раствор Hp-EPPA (0.087 ммоль, 32.5 мг) в 1 мл смеси MeOH:EtOH 1 : 1. Раствор приобретал тёмно-фиолетовый цвет, образовывался темный осадок. Раствор оставляли в контакте с осадком на две недели. После этого тёмно-фиолетовые кристаллы отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали в вакууме. Выход 3.7 мг (7 % в расчёте на [Fe(Hp-EPPA)]Cl₂). Комплекс является низкоспиновым, что указывает на гексадентатную координацию Hp-EPPA и является косвенным подтверждением ожидаемой формулы [Fe(Hp-EPPA)]Cl₂. В связи с низкоспиновым состоянием и отсутствием спинового перехода дальнейшей характеристики продукта не проводили.

[Fe(Hp-EPPA)](ClO₄)₂. К раствору Fe(ClO₄)₂·6H₂O (0.097 ммоль, 35.2 мг) в смеси MeOH:EtOH 1 : 1 (1 мл) прибавляли раствор Hp-EPPA (0.097 ммоль, 37.7 мг) в 1 мл той же смеси. Раствор приобретал тёмно-фиолетовый цвет, образовывался темный осадок. Раствор оставляли в контакте с осадком на две недели. После этого тёмные красно-фиолетовые кристаллы отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали в вакууме. Выход 28.7 мг (46 % в расчёте на [Fe(Hp-EPPA)](ClO₄)₂). Комплекс является низкоспиновым, что указывает на гексадентатную координацию Hp-EPPA и является косвенным подтверждением ожидаемой формулы [Fe(Hp-EPPA)](ClO₄)₂. В связи с низкоспиновым состоянием и отсутствием спинового перехода дальнейшей характеристики продукта не проводили.

[Fe(Hp-EPPA)](BF₄)₂. К раствору Fe(BF₄)₂·6H₂O (0.097 ммоль, 32.7 мг) в смеси MeOH:EtOH 1 : 1 (1 мл) прибавляли раствор Hp-EPPA (0.097 ммоль, 32.7 мг) в 1 мл смеси MeOH:EtOH 1 : 1. Раствор приобретал тёмно-фиолетовый цвет, образовывался темный осадок. Раствор оставляли в контакте с осадком на несколько недель. После этого тёмные красно-фиолетовые кристаллы отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали в вакууме. Выход

16.2 мг (27 % в расчёте на $[\text{Fe}(\text{Hr-EPRA})](\text{BF}_4)_2$). Комплекс является низкоспиновым, что указывает на гексадентатную координацию Hr-EPRA и является косвенным подтверждением ожидаемой формулы $[\text{Fe}(\text{Hr-EPRA})](\text{BF}_4)_2$. В связи с низкоспиновым состоянием и отсутствием спинового перехода дальнейшей характеристики продукта не проводили.

$[\text{Fe}(\text{EPRA})(\text{bpyrм})](\text{ClO}_4)_2$ (bpyrм = 2,2'-бипиримидин). К раствору $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.10 ммоль, 36.3 мг) в EtOH (2 мл) прибавляли раствор EPRA (0.10 ммоль, 20.8 мг) в EtOH (1 мл). Образовывался жёлтый раствор. Прибавление bpyrм (0.05 ммоль, 7.9 мг) приводило к изменению окраски на светлую зеленовато-жёлтую и выпадению коричневого осадка, который растворялся в течение недели и при этом образовывались красные кристаллы. Кристаллы отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали в вакуум-эксикаторе. Выход: 14.7 мг (54 %). Вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_8\text{Cl}_2\text{O}_8\text{Fe}$: С, 36.7; Н, 4.2; N, 18.0. Найдено: С, 36.4; Н, 4.3; N, 17.9 %.

$[[\text{Fe}(\text{DEPA})(\text{abpt})](\text{PF}_6)_2$ (abpt = 3,5'-бис(пиридин-2-ил)-4H-1,2,4-триазол 4-амин). К суспензии $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.10 ммоль, 16.3 мг) и NBU_4PF_6 (0.20 ммоль, 77.5 мг) в EtOH (0.5 мл) прибавляли раствор DEPA (0.10 ммоль, 19.4 мг) в смеси EtOH/MeOH (1 мл : 2 мл). Это приводило к образованию оранжевого раствора. Прибавление abpt (0.08 ммоль, 19.1 мг) приводило к получению красного раствора. Красные кристаллы образовывались на следующий день, их отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали в вакуум-эксикаторе. Выход: 15.1 мг (24 %). Продукт идентифицировали по данным рентгеноструктурного анализа.

2.2.8. Комплексы железа(II) с производными 4H-1,2,4-триазола

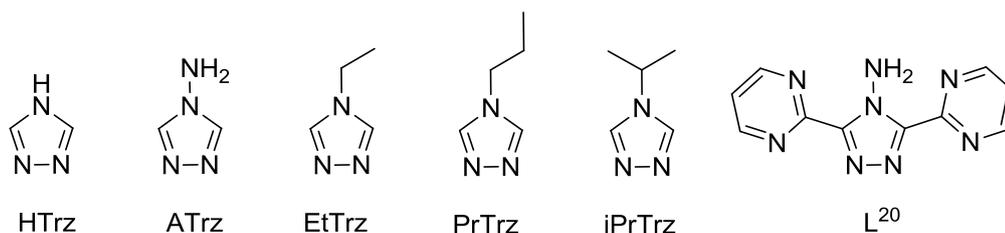


Рис. 83. Структурные формулы лигандов HTrz, ATrz, EtTrz, PrTrz, iPrTrz, L^{20} .

$\text{Fe}(\text{PrTrz})_3\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. 0.56 г (2 ммоль) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 10 мл теплой воды, добавляя 0.1 г аскорбиновой кислоты. Сульфат бария осаждали по стандартной методике постепенным прибавлением к полученному раствору раствора эквимольного количества (0.52 г) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в 10 мл горячей воды при перемешивании. Маточный раствор в контакте с осадком выдерживали в течение 3 ч при постепенном охлаждении до комнатной температуры, осадок BaSO_4 отфильтровывали. К фильтрату добавляли раствор 1.43 г (12 ммоль) KBr в 10 мл воды и раствор 0.67 г (6 ммоль) PrTrz в 10 мл изопропилового спирта. Белый осадок комплекса выпал после удаления избытка растворителя нагреванием на водяной бане и последующего охлаждения реакционной смеси. Осадок отфильтровывали, промывали смесью вода-изопропиловый спирт (2 : 1) и высушивали на воздухе. Выход 0.89 г (70 %). Найдено: Fe 8.8, С 28.6, Н 5.7, N 19.9 %. Вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{35}\text{N}_9\text{Br}_2\text{FeO}_4$: Fe 9.0, С 29.0, Н 5.7, N 20.3 %.

$\text{Fe}(\text{PrTrz})_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Навеску 0.56 г (2 ммоль) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 10 мл воды, добавляли 0.1 г аскорбиновой кислоты, затем последовательно 2.26 г (12 ммоль) KCF_3SO_3 в 10 мл воды и раствор 0.67 г (6 ммоль) PrTrz в 10 мл изопропилового спирта. Осадок белого цвета образовывался сразу после смешивания растворов. Раствор с осадком перемешивали в течение 1 ч, выдерживали осадок в контакте с маточным раствором еще 1 ч. Белый осадок отфильтровывали, промывали смесью H_2O -iPrOH (1 : 1) с добавлением аскорбиновой кис-

лоты, высушивали на воздухе. Выход 1.37 г (85 %). Найдено: Fe 6.8, C 25.9, H 3.8, N 15.6 %. Вычислено для $C_{17}H_{35}N_9F_6FeO_{11}S_2$: Fe 7.2, C 26.3, H 4.7, N 16.2 %.

$Fe(PrTrz)_2(NCS)_2$, $Fe(EtTrz)_2(NCS)_2 \cdot 2H_2O$, $Fe(iPrTrz)_2(NCS)_2 \cdot 1.5H_2O$. К 10 мл водного раствора, содержащего 0.56 г (2 ммоль) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и 0.1 г аскорбиновой кислоты, прибавляли раствор KNCS (1.17 г (12 ммоль) при синтезе $Fe(PrTrz)_2(NCS)_2$ и $Fe(EtTrz)_2(NCS)_2 \cdot 2H_2O$, 1.55 г (16 ммоль) при синтезе $Fe(iPrTrz)_2(NCS)_2 \cdot 1.5H_2O$) в 10–15 мл воды. К полученному раствору добавляли горячий раствор 6 ммоль лиганда (0.67 г PrTrz, 0.58 г EtTrz, 0.67 г iPrTrz) в 10 мл воды. Осадок белого цвета образовывался сразу после смешивания растворов. Раствор с осадком перемешивали в течение 2 ч. Осадок отфильтровали, промывали водой, высушивали на воздухе. При высушивании осадок изменял цвет с белого на светло-бежевый (КС $Fe(PrTrz)_2(NCS)_2$ и $Fe(iPrTrz)_2(NCS)_2 \cdot 1.5H_2O$) или на бежево-розовый (КС $Fe(EtTrz)_2(NCS)_2 \cdot 2H_2O$). Выход комплекса $Fe(PrTrz)_2(NCS)_2$: 0.76 г (95 %). Найдено: Fe 13.5, C 36.4, H 4.4, N 28.8 %. Вычислено для $C_{12}H_{18}N_8FeS_2$: Fe 14.2, C 36.6, H 4.6, N 28.4. Выход комплекса $Fe(EtTrz)_2(NCS)_2 \cdot 2H_2O$: 0.72 г (90 %). Найдено: Fe 13.8, C 30.6, H 4.2, N 27.7 %. Вычислено для $C_{12}H_{18}N_8FeS_2O_2$: Fe 13.9, C 29.9, H 4.5, N 27.9 %. Выход $Fe(iPrTrz)_2(NCS)_2 \cdot 1.5H_2O$: 0.80 г (95 %). Найдено: Fe 13.0, C 33.9, H 4.7, N 26.9 %. Вычислено для $C_{12}H_{21}N_8FeS_2O_{1.5}$: 13.2, C 34.2, H 5.0, N 26.6 %.

$Fe(iPrTrz)_2(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$. К раствору 2 молей $Fe(NO_3)_2$, полученному по обменной реакции $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и $Ba(NO_3)_2$ как описано выше (растворитель – 0.1М HNO_3), добавляли 0.67 г iPrTrz (6 ммоль) в 10 мл этанола. Раствор упаривали, затем охлаждали в холодильнике. Полученный осадок белого цвета отфильтровывали, промывали водой и высушивали на воздухе. Выход 0.47 г (52 %). Найдено: Fe 12.5, C 26.3, H 4.9, N 24.6 %. Вычислено для $C_{12}H_{24}N_8FeO_9$: Fe 12.2, C 26.3, H 5.3, N 24.6

$Fe(EtTrz)_3SiF_6 \cdot H_2O$. 0.56 г $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (2 ммоль) и 0.36 г $(NH_4)_2SiF_6$ (2 ммоль) растворяли в 10 мл воды с добавлением небольшого количества аскорбиновой кислоты. К данному раствору прибавляли раствор EtTrz (1.16 г, 12 ммоль) в 8 мл этанола. Реакционную смесь помещали в холодильник. Через 2 недели получали розовый осадок, который отфильтровывали и промывали этанолом. Выход 0.10 г (10 %). Найдено: C 28.2, H 4.2, N 24.9 %. Вычислено для $C_{12}H_{23}N_9FeF_6SiO$: Fe 28.4, H 4.6, N 24.8.

$[Fe_3(PrTrz)_6(ReO_4)_4(H_2O)_2](ReO_4)_2$. Раствор 0.67 г (6 ммоль) PrTrz в смеси 5 мл воды и 5 мл этанола прибавляли к раствору 0.56 г (2 ммоль) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ в 5 мл воды, подкисленному небольшим количеством аскорбиновой кислоты. При прибавлении к полученному раствору по каплям раствора 1.23 г (4.5 ммоль) $NaReO_4$ в смеси 10 мл воды и 2 мл этанола образовывался белый осадок, который отфильтровывали, промывали смесью вода-этанол (1 : 1) и этанолом. При высушивании на воздухе осадок приобретал светло-желтую окраску. Выход 1.06 г (65 %). Найдено, %: C 15.2, H 2.0, N 10.7, Fe 7.0. Для $C_{30}H_{58}N_{18}Fe_3O_{26}Re_6$ вычислено, %: C 15.2, H 2.5, N 10.6, Fe 7.1.

$[Fe_3(PrTrz)_6(H_2O)_6](ReO_4)_6 \cdot H_2O$. Монокристаллы комплекса получены путем медленной кристаллизации из водного раствора $[Fe_3(PrTrz)_6(ReO_4)_4(H_2O)_2](ReO_4)_2$, подкисленного небольшим количеством аскорбиновой кислоты.

$Fe(PrTrz)_3(ReO_4)_2$. Раствор 0.28 г (2.5 ммоль) PrTrz в смеси 3 мл воды и 1.5 мл MeCN прибавляли к 2 мл водного раствора 0.12 г (0.4 ммоль) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, подкисленного небольшим количеством аскорбиновой кислоты. Белый осадок образовывался при прибавлении к полученному раствору по каплям раствора 0.22 г (0.8 ммоль) $NaReO_4$ в смеси 3 мл воды

и 1 мл MeCN. Осадок отфильтровывали, промывали смесью вода - MeCN (1 : 1) и MeCN, высушивали на воздухе. Выход 0.08 г (20 %). Найдено, %: С 19.9, Н 3.1, N 13.9, Fe 6.6. Для $C_{15}H_{27}N_9FeO_8Re_2$ вычислено, %: С 20.2, Н 3.1, N 14.2, Fe 6.3.

Fe(HTrz)₃V₁₀H₁₀·H₂O. К раствору 0.43 г (1.5 ммоль) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 0.93 г (13.5 ммоль) HTrz и 0.2 г аскорбиновой кислоты в 40 мл воды прибавляли раствор 0.60 г (3 ммоль) $K_2V_{10}H_{10}$ в 10 мл воды. Стакан с раствором охлаждали в бане со льдом. Через несколько минут выпадал белый осадок, который отфильтровывали, промывали водой, высушивали на воздухе. Выход 0.45 г (20 %). Найдено, %: С 18.3, Н 5.2, N 31.7, Fe 14.2. Для $C_6H_{21}N_9V_{10}FeO$ вычислено, %: С 18.1, Н 5.3, N 31.6, Fe 14.0.

Fe(ATrz)₃V₁₀H₁₀·H₂O. К горячему раствору 0.56 г (2 ммоль) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 1.51 г (18 ммоль) NH_2Trz и 0,2 г аскорбиновой кислоты в 20 мл воды прибавляли по каплям раствор 0.79 г (4 ммоль) $K_2V_{10}H_{10}$ в 20 мл воды. Это приводило к выпадению осадка белого цвета. Раствор с осадком нагревали на водяной бане в течение 1 ч, затем охлаждали до комнатной температуры. Осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали на воздухе. Выход 0.71 г (20 %). Найдено, %: С 16.6, Н 5.6, N 36.5, Fe 12.7. Для $C_6H_{24}N_{12}V_{10}FeO$ вычислено, %: С 16.2, Н 5.4, N 37.8, Fe 12.6.

α -Fe(ATrz)₃(NO₃)₂·nH₂O (Метод 1 : 3 – H₂O/EtOH/HNO₃ – T_{комн} 1 ч). Во время синтеза через раствор, содержащий железо(II), постоянно продували аргон. Раствор $Va(NO_3)_2$ (1.31 г, 0.0050 моль) в 0.10 М HNO₃ (10 мл) прибавляли к суспензии $Fe(SO_4)_2 \cdot 7H_2O$ (1.39 г, 0.0050 моль) в 0.10 М HNO₃ (5 мл). Белый осадок $VaSO_4$ немедленно отфильтровывали на плотном пористом стеклянном фильтре. Раствор ATrz (1.26 г, 0.015 моль) в EtOH (5 мл) прибавляли к полученному раствору $Fe(NO_3)_2$. Белый осадок образовывался в течение 5 мин. Цвет осадка менялся на розовый в течение примерно 15 мин. Реакционную смесь с осадком перемешивали в течение 1 ч. После этого осадок отфильтровывали, промывали EtOH (5 мл) и высушивали на воздухе. Выход 1.40 г (62 %). Свежеприготовленный образец: Вычислено для $C_6H_{14}FeN_{14}O_7$: С 16.0, Н 3.1, N 43.6, H₂O 4.0. Найдено: С 16.1, Н 3.1, N 43.4, H₂O 4.0 %. Через 1 год хранения образца на воздухе мы заметили некоторое изменение дифрактограммы образца и результатов элементного анализа, что может быть приписано частичному удалению внешнесферных молекул H₂O и некоторому сжатию ячейки. Состаренный образец: Вычислено для $C_6H_{13}FeN_{14}O_{6.5}$: С 16.3, Н 3.0, N 44.5, H₂O 2.0. Найдено: С 16.2, Н 3.0, N 44.5, H₂O 2.0 %.

β -Fe(ATrz)₃(NO₃)₂·nH₂O (Метод 1 : 3 – H₂O/EtOH/NaNO₃ – T↑ 2.5 ч). Во время синтеза через раствор, содержащий железо(II), постоянно продували аргон. К теплomu раствору $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (5 ммоль, 1.39 г) в 6 мл 0.1 М раствора NaNO₃ в присутствии небольшого количества аскорбиновой кислоты прибавляли горячий раствор $Va(NO_3)_2$ (5 ммоль, 1.31 г) в 7 мл 0.1 М раствора NaNO₃. Образовавшийся осадок $VaSO_4$ состарили при нагревании в течение 30 мин. и отфильтровали (фильтровальная бумага “зелёная лента”). К теплomu полученному раствору нитрата железа(II) прибавляли горячий раствор 4-амино-1,2,4-триазола (15 ммоль, 1.26 г) в 10 мл этанола. Это приводило к образованию белого осадка через 1 – 2 мин. Белый осадок в контакте с маточным раствором нагревали при постоянном перемешивании в течение 2.5 ч. После этого реакционную смесь охлаждали, осадок розовел, его отфильтровывали, промывали смесью воды с этанолом (1 : 1) и этанолом, высушивали на воздухе. Вычислено для $C_6H_{13}FeN_{14}O_{6.5}$: С 16.3, Н 3.0, N 44.5, H₂O 2.0. Найдено: С 16.3, Н 3.0, N 44.3, H₂O 2.1 %. Выход: 1.59 г (72 %) Образование фазы β -Fe(ATrz)₃(NO₃)₂·0.5H₂O подтверждено данными рентгенофазового анализа.

α -Fe(ATrz)₃(NO₃)₂·nH₂O (Метод 1 : 3 – H₂O/EtOH/NaNO₃ – T↓ 0.5 ч). Во время синтеза через раствор, содержащий железо(II), постоянно продували аргон. К теплomu раствору FeSO₄·7H₂O (5 ммоль, 1.39 г) в 6 мл 0.1 М раствора NaNO₃ в присутствии небольшого количества аскорбиновой кислоты прибавляли горячий раствор Ba(NO₃)₂ (5 ммоль, 1.31 г) в 7 мл 0.1 М раствора NaNO₃. Образовавшийся осадок BaSO₄ состарили при нагревании в течение 30 мин. и отфильтровали (фильтровальная бумага “зелёная лента”). К полученному раствору нитрата железа(II), охлаждённому во льду, прибавляли холодный раствор 4-амино-1,2,4-триазола (15 ммоль, 1.26 г) в 10 мл этанола. Это приводило к образованию белого осадка. Белый осадок в контакте с маточным раствором перемешивали 0.5 ч, осадок быстро розовел. После этого осадок отфильтровывали, промывали смесью воды с этанолом (1 : 1) и этанолом, высушивали на воздухе. Вычислено для C₆H₁₃FeN₁₄O_{6.5}: C 16.3, H 3.0, N 44.5. Найдено: C 16.2, H 3.0, N 44.3 %. Выход: 1.45 г (66 %) Образование фазы α -Fe(ATrz)₃(NO₃)₂·0.5H₂O подтверждено данными рентгенофазового анализа.

β -Fe(ATrz)₃(NO₃)₂·nH₂O (Метод 1 : 3 – H₂O/EtOH/HNO₃ – T↑ 3 ч). Во время синтеза через раствор, содержащий железо(II), постоянно продували аргон. К теплomu раствору FeSO₄·7H₂O (5 ммоль, 1.39 г) в 8 мл 0.1 М раствора HNO₃ в присутствии небольшого количества аскорбиновой кислоты прибавляли горячий раствор Ba(NO₃)₂ (5 ммоль, 1.31 г) в 7 мл 0.1 М раствора HNO₃. Образовавшийся осадок BaSO₄ состарили при нагревании в течение 30 мин. и отфильтровали (фильтровальная бумага “зелёная лента”). К теплomu полученному раствору нитрата железа(II) прибавляли горячий раствор 4-амино-1,2,4-триазола (15 ммоль, 1.26 г) в 8 мл этанола. Белый осадок начинал образовываться через 5 мин после прибавления раствора лиганда. Белый осадок в контакте с маточным раствором нагревали при постоянном перемешивании в течение 3 ч. После этого реакцию смесь охлаждали, осадок розовел, его отфильтровывали, промывали смесью воды с этанолом (1 : 1) и этанолом, высушивали на воздухе. Выход: 0.81 г (37 %). Вычислено для C₆H₁₃FeN₁₄O_{6.5}: C 16.3, H 3.0, N 44.5. Найдено: C 16.3, H 3.2, N 44.4 %. Образование фазы β -Fe(ATrz)₃(NO₃)₂·0.5H₂O подтверждено данными рентгенофазового анализа.

α -Fe(ATrz)₃(NO₃)₂·nH₂O (Метод 1 : 3 – H₂O/EtOH – T_{комн} 5 ч). Во время синтеза через раствор, содержащий железо(II), постоянно продували аргон. К теплomu раствору FeSO₄·7H₂O (5 ммоль, 1.39 г) в 6 мл воды в присутствии небольшого количества аскорбиновой кислоты прибавляли горячий раствор Ba(NO₃)₂ (5 ммоль, 1.31 г) в 6 мл воды. Образовавшийся осадок BaSO₄ состарили при нагревании в течение 15 мин. и отфильтровали (фильтровальная бумага “зелёная лента”). К полученному раствору нитрата железа(II) прибавляли раствор 4-амино-1,2,4-триазола (15 ммоль, 1.26 г) в 8 мл этанола (при комнатной температуре). Это привело к мгновенному образованию белого осадка, который начинал быстро розоветь. Розовый осадок в контакте с маточным раствором перемешивали в течение 5 ч при комнатной температуре. После этого осадок отфильтровывали, промывали смесью воды с этанолом (1 : 1) и этанолом, высушивали на воздухе. Выход: 1.44 г (65 %). Вычислено для C₆H₁₃FeN₁₄O_{6.5}: C 16.3, H 3.0, N 44.5. Найдено: C 16.3, H 3.0, N 44.1 %. Образование фазы α -Fe(ATrz)₃(NO₃)₂·0.5H₂O подтверждено данными рентгенофазового анализа.

α -Fe(ATrz)₃(NO₃)₂·nH₂O (Метод 1 : 3 – H₂O/EtOH – T_{комн} 4 сут). Во время синтеза через раствор, содержащий железо(II), постоянно продували аргон. К теплomu раствору FeSO₄·7H₂O (5 ммоль, 1.39 г) в 6 мл воды в присутствии небольшого количества аскорбиновой кислоты прибавляли горячий раствор Ba(NO₃)₂ (5 ммоль, 1.31 г) в 6 мл воды. Образовавшийся

осадок BaSO_4 состарили при нагревании в течение 15 мин. и отфильтровали (фильтровальная бумага “зелёная лента”). К полученному раствору нитрата железа(II) прибавляли раствор 4-амино-1,2,4-триазола (15 ммоль, 1.26 г) в 8 мл этанола (при комнатной температуре). Это привело к мгновенному образованию белого осадка, который начинал розоветь. Розовый осадок в контакте с маточным раствором перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре. После этого осадок оставляли в контакте с маточным раствором на 4 суток, по истечении которых розовый осадок отфильтровывали, промывали смесью воды с этанолом (1 : 1) и этанолом, высушивали на воздухе. Выход: 1.57 г (71 %). Вычислено для $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{FeN}_{14}\text{O}_{6.5}$: С 16.3, Н 3.0, N 44.5. Найдено: С 16.5, Н 3.0, N 44.2 %. Образование фазы $\alpha\text{-Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ подтверждено данными рентгенофазового анализа.

$\alpha\text{-Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Метод 1 : 6 – $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ – $T_{\text{комн}}$ 4 сут). Во время синтеза через раствор, содержащий железо(II), постоянно продували аргон. К теплomu раствору $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (4 ммоль, 1.10 г) в 5 мл воды в присутствии небольшого количества аскорбиновой кислоты прибавляли горячий раствор $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (4 ммоль, 1.05 г) в 6 мл воды. Образовавшийся осадок BaSO_4 состарили при нагревании в течение 15 мин. и отфильтровали (фильтровальная бумага “зелёная лента”). К полученному раствору нитрата железа(II) прибавляли раствор 4-амино-1,2,4-триазола (24 ммоль, 2.02 г) в 8 мл этанола (при комнатной температуре). Это привело к мгновенному образованию белого осадка, который начинал розоветь. Розовый осадок в контакте с маточным раствором перемешивали в течение 3.5 ч при комнатной температуре. После этого осадок оставляли в контакте с маточным раствором на 4 суток, по истечении которых розовый осадок отфильтровывали, промывали смесью воды с этанолом (1 : 1) и этанолом, высушивали на воздухе. Выход: 1.30 г (74 %). Вычислено для $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{FeN}_{14}\text{O}_{6.5}$: С 16.3, Н 3.0, N 44.5. Найдено: С 16.5, Н 3.1, N 44.2 %. Образование фазы $\alpha\text{-Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ подтверждено данными рентгенофазового анализа.

Композит полистирол – $[\text{Fe}(\text{ATrz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (ПС – Fe). Типичная процедура синтеза композитов ПС – Fe заключалась в следующем. Полистирол (383 мг) растворяли при нагревании и перемешивании в CH_2Cl_2 (8 мл). Порошок комплекса $\alpha\text{-}[\text{Fe}(\text{ATrz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (80.2 мг) добавляли к раствору полистирола. Полученную смесь интенсивно перемешивали в течение часа до получения однородной розовой суспензии. После этого смесь наносили на плоскую стеклянную поверхность. После высыхания смеси на воздухе в течение 2 – 3 ч, образовывались тонкие плёнки розового цвета. Минимальная толщина плёнок, получаемых в рамках данной процедуры, и измеряемая на микрометре МК 0-25мм, составляла 10 – 20 мкм. Вычислено для ПС – $[\text{Fe}(\text{ATrz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (80.5 % ПС : 19.5 % $[\text{Fe}(\text{ATrz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$): С 77.5, Н 6.8, N 8.7 %. Найдено: С 77.0, Н 7.2, N 8.3 %. Дифрактограмма плёнки идентична дифрактограмме исходного комплекса $\alpha\text{-}[\text{Fe}(\text{ATrz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

$[\text{FeL}^{20}(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Метод 1. Синтез выполняли в атмосфере аргона с использованием обескислороженного MeOH, растворы подкисляли небольшим количеством аскорбиновой кислоты. Раствор KNCS (24.3 мг, 0.25 ммоль) в 1 мл MeOH прибавляли по каплям к раствору $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (36.3 мг, 0.10 ммоль) в 1 мл MeOH. Образующийся осадок KClO_4 отфильтровывали. Бесцветный раствор, содержащий ионы Fe^{2+} и NCS^- в мольном соотношении 1 : 2.5, прибавляли к раствору L^{20} (96.1 мг, 0.40 ммоль) в 15 мл MeOH. Раствор становился красным, выпадал яркий оранжево-красный осадок. Реакционную смесь перемешивали в течение 15 мин, осадок отфильтровывали, промывали MeOH, высушивали на воздухе. Выход: 59.9 мг (89 %). Найдено, %: С 39.7; Н 2.5; Fe 8.3; N 37.5; S 9.9; H_2O 2.1. $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{FeN}_{18}\text{OS}_2$. Вычислено, %:

С 39.4; Н 2.7; Fe 8.3; N 37.6; S 9.6; H₂O 2.7. **Метод 2.** Синтез выполняли аналогично методу 1 при следующих загрузках реагентов: Fe(ClO₄)₂·6H₂O – 32.3 мг (0.09 ммоль), KNCS – 21.0 мг (0.22 ммоль), L – 43.2 мг, (0.18 ммоль), суммарный объем MeOH – 13 мл. Выход: 46.3 мг (77 %). Найдено, %: С 39.5; Н 2.6; Fe 8.1; N 36.5; S 10.0; H₂O 3.0. C₂₂H₁₈FeN₁₈OS₂. Вычислено, %: С 39.4; Н 2.7; Fe 8.3; N 37.6; S 9.6; H₂O 2.7.

2.2.9. Комплексы железа(II) с N,N,N-тридентатными лигандами

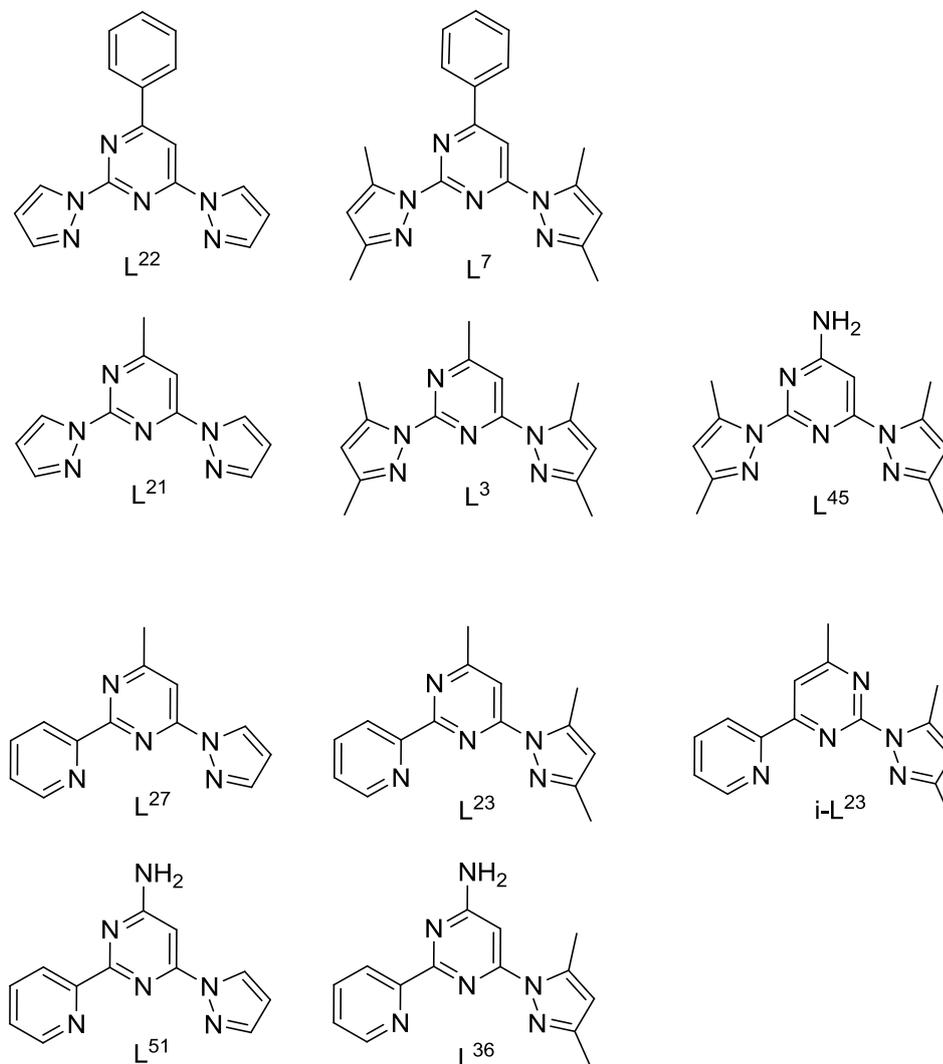


Рис. 84. Структурные формулы лигандов L²², L⁷, L²¹, L³, L⁴⁵, L²⁷, L²³, i-L²³, L⁵¹, L³⁶.

α -[FeL²¹]₂(ClO₄)₂·H₂O. Раствор Fe(ClO₄)₂·6H₂O (90.7 мг, 0.25 ммоль) в 1 мл MeOH прибавляли при перемешивании к раствору L²¹ (113.1 мг, 0.50 ммоль) в 1 мл MeOH. Образовывался светло-жёлтый раствор. К полученному раствору прибавляли 2 мл EtOH. Светло-жёлтый осадок образовывался через 30 мин. Реакционную смесь перемешивали ещё 30 мин, осадок отфильтровывали, промывали смесью MeOH/EtOH = 1 : 1 и высушивали на воздухе. Выход: 126.5 мг (70 %). Вычислено для C₂₂H₂₂Cl₂FeN₁₂O₉: С, 36.4; Н, 3.1; N, 23.2. Найдено: С, 36.5; Н, 3.0; N, 23.3 %.

β -[FeL²¹]₂(ClO₄)₂·H₂O. Метод 1. Раствор Fe(ClO₄)₂·6H₂O (18.1 мг, 0.050 ммоль) в 0.5 мл EtOH прибавляли при перемешивании к раствору L²¹ (22.6 мг, 0.10 ммоль) в 1 мл EtOH. Образовывался светло-жёлтый раствор. Избыток растворителя удаляли током аргона (V_{fin}<1 мл). После этого смесь перемешивали ещё 15 мин. После этого осадок отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали на воздухе. Выход: 8.0 мг (36 %). Вычислено для C₂₂H₂₂Cl₂FeN₁₂O₉:

C, 36.4; H, 3.1; N, 23.2. найдено: C, 36.5; H, 3.3; N, 23.2 %. **Метод 2.** Раствор $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5.4 мг, 0.015 ммоль) в 0.5 мл *i*PrOH прибавляли при перемешивании к раствору L^{21} (6.8 мг, 0.030 ммоль) в 0.5 мл *i*PrOH. Через 1 мин образовывался жёлтый осадок. Смесь перемешивали 20 мин, осадок отфильтровывали, промывали *i*PrOH и высушивали на воздухе. Выход: 9.4 мг (86 %). Вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{FeN}_{12}\text{O}_9$: C, 36.4; H, 3.1; N, 23.2. Найдено: C, 36.4; H, 3.1; N, 22.9 %.

[FeL³]₂(ClO₄)₂·EtOH. Метод 1. Раствор $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (36.3 мг, 0.10 ммоль) в 1 мл EtOH прибавляли при перемешивании к раствору L^3 (56.5 мг, 0.20 ммоль) в 1 мл EtOH. Мгновенно выпадал жёлтый осадок. Смесь перемешивали 20 мин, осадок отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали на воздухе. Выход: 74.2 мг (86 %). Вычислено для $\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{FeN}_{12}\text{O}_9$: C, 44.4; H, 4.9; N, 19.4. Найдено: C, 44.6; H, 4.8; N, 19.4 %. **Метод 2.** Раствор $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (49.7 мг, 0.25 ммоль) в 1 мл EtOH прибавляли при перемешивании к раствору L^3 (141 мг, 0.50 ммоль) в 4 мл EtOH. К полученному светло-жёлтому раствору прибавляли навеску $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{ClO}_4$ (214 мг, 0.625 ммоль). Мгновенно выпадал жёлтый осадок. Смесь перемешивали 20 мин, осадок отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали на воздухе. Выход: 157 мг (73 %). Вычислено для $\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{FeN}_{12}\text{O}_9$: C, 44.4; H, 4.9; Fe, 6.5; N, 19.4. Найдено: C, 44.5; H, 4.7; Fe 6.4; N, 19.4 %.

[FeL³]₂(CF₃SO₃)₂. Раствор KCF_3SO_3 (56.5 мг, 0.30 ммоль) в 1 мл MeOH прибавляли к раствору $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (54.4 мг, 0.15 ммоль) в 1 мл MeOH. Белый осадок KClO_4 отфильтровывали. Полученный бесцветный раствор прибавляли при перемешивании к раствору L^3 (84.7 мг, 0.30 ммоль) в 6 мл EtOH. Это приводило к образованию жёлтого раствора. Избыток растворителя удаляли током аргона, что приводило к выпадению жёлтого осадка. Реакционную смесь перемешивали 2 ч. После этого осадок отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали на воздухе. Выход: 34.7 мг (25 %). Вычислено для $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{F}_6\text{FeN}_{12}\text{O}_6\text{S}_2$: C, 41.8; H, 3.9; N, 18.3. Найдено: C, 41.9; H, 4.1; N, 17.9 %.

[FeL³Cl₂]₂·0.5H₂O. Раствор $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (49.7 мг, 0.25 ммоль) в 2 мл EtOH прибавляли к раствору L^3 (141.2 мг, 0.50 ммоль) в 3 мл EtOH. Образовывался оранжевый раствор и осадок. Избыток растворителя отдували током аргона до объёма 2 мл, осадок отфильтровывали, промывали EtOH, высушивали на воздухе. Выход: 86.1 мг (82 %). Вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{FeN}_6\text{O}_{0.5}$: C, 43.1; H, 4.6; Fe, 13.3; N, 20.1. Найдено: C, 43.4; H, 4.5; Fe, 13.0; N, 20.3 %.

[FeL³(NCS)₂]₂. Раствор KNCS (48.6 мг, 0.50 ммоль) в 4 мл EtOH прибавляли к раствору $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (90.7 мг, 0.25 ммоль) в 2 мл EtOH. Получаемый при этом белый осадок KClO_4 отфильтровывали, а бесцветный раствор прибавляли при перемешивании к раствору L^3 (141.2 мг, 0.50 ммоль) в 3 мл EtOH. Это приводило к образованию осадка персикового цвета. Реакционную смесь перемешивали 30 мин, осадок отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали на воздухе. Выход: 103.1 мг (91 %). Вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{FeN}_8\text{S}_2$: C, 44.9; H, 4.0; N, 24.7; S, 14.1. Найдено: C, 45.2; H, 4.1; N, 24.3; S 14.3 %.

[FeL²¹]₂(BF₄)₂·H₂O. Метод 1. Раствор $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (50.6 мг, 0.15 ммоль) в 0.5 мл EtOH прибавляли при перемешивании к раствору L^{21} (67.9 мг, 0.30 ммоль) в 1.5 мл EtOH. Образовывался светло-жёлтый раствор. Избыток растворителя удаляли струёй аргона. Светло-жёлтый осадок образовывался при уменьшении объёма до 1 мл. Реакционную смесь перемешивали ещё 20 мин, осадок отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали на воздухе. Выход: 35.8 мг (34 %). Вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{F}_8\text{FeN}_{12}\text{O}$: C, 37.8; H, 3.2; N, 24.0. Найдено: C, 37.8; H, 3.1; N, 23.6 %. **Метод 2.** Раствор $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5.1 мг, 0.15 ммоль) в 0.5 мл *i*PrOH

прибавляли при перемешивании к раствору L^{21} (6.8 мг, 0.030 ммоль) в 0.5 мл *i*PrOH. Образовывался светло-жёлтый раствор и выпадал светло-жёлтый осадок. Смесь перемешивали 1 ч, осадок отфильтровывали, промывали *i*PrOH, высушивали на воздухе. Выход: 7.7 мг (73 %). Вычислено для $C_{22}H_{22}B_2F_8FeN_{12}O$: С, 37.8; Н, 3.2; N, 24.0. Найдено: С, 37.6; Н, 3.4; N, 23.5 %.

$[FeL^{22}_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$. Раствор $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (10.9 мг, 0.030 ммоль) в 1 мл MeOH прибавляли при перемешивании к раствору L^{22} (17.3 мг, 0.060 ммоль) в 0.5 мл MeOH. Образовывался светло-жёлтый раствор и выпадал оранжевато-жёлтый осадок. Избыток растворителя удаляли струёй аргона до уменьшения объёма до 0.5 мл. Осадок отфильтровывали, промывали MeOH и высушивали на воздухе. Выход: 20.5 мг (80 %). Вычислено для $C_{32}H_{26}Cl_2FeN_{12}O_9$: С, 45.3; Н, 3.1; N, 19.8. Найдено: С, 45.5; Н, 2.9; N, 19.6 %.

$[FeL^{22}_2](BF_4)_2 \cdot H_2O$. Раствор $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ (11.8 мг, 0.035 ммоль) в 1 мл MeOH прибавляли при перемешивании к раствору L^{22} (20.2 мг, 0.070 ммоль) в 1 мл MeOH. Образовывался светло-жёлтый раствор и выпадал оранжевато-жёлтый осадок. Избыток растворителя удаляли струёй аргона до уменьшения объёма до 0.5 мл. Осадок отфильтровывали, промывали MeOH и высушивали на воздухе. Выход: 13.7 мг (47 %). Вычислено для $C_{32}H_{26}B_2F_8FeN_{12}O$: С, 46.6; Н, 3.2; N, 20.4. Найдено: С, 46.6; Н, 3.2; N, 20.4 %.

$[FeL^{45}_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$. Раствор $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (10.9 мг, 0.030 ммоль) в 1 мл MeOH прибавляли при перемешивании к раствору L^{45} (17.0 мг, 0.060 ммоль) в 0.5 мл MeOH. Образовывался светло-жёлтый раствор и выпадал жёлтый осадок. Избыток растворителя удаляли струёй аргона до уменьшения объёма до 0.5 мл. Осадок отфильтровывали, промывали MeOH и высушивали на воздухе. Выход: 18.4 мг (73 %). Вычислено для $C_{28}H_{34}Cl_2FeN_{14}O_9$: С, 40.2; Н, 4.1; N, 23.4. Найдено: С, 40.0; Н, 4.0; N, 23.4 %.

$[FeL^7Cl_2]$. Раствор $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (79.5 мг, 0.40 ммоль) в 2 мл EtOH прибавляли при перемешивании к раствору L^7 (276 мг, 0.80 ммоль) в 20 мл EtOH. Образовывался красный раствор и выпадал очень светлый фиолетовый осадок. Избыток растворителя удаляли струёй аргона до уменьшения объёма до 15 мл. Осадок отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали на воздухе. Выход: 100 мг (53 %). Вычислено для $C_{20}H_{20}Cl_2FeN_6$: С, 51.0; Н, 4.3; N, 17.8, 11.9. Найдено: С, 50.5; Н, 4.5; N, 17.9; Fe 11.2 %.

$[FeL^7_2](BF_4)_2 \cdot H_2O$. Раствор $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ (10.1 мг, 0.030 ммоль) в 2 мл EtOH прибавляли при перемешивании к раствору L^7 (20.7 мг, 0.060 ммоль) в 3 мл EtOH. Образовывался жёлто-оранжевый раствор и выпадал жёлто-оранжевый осадок. Избыток растворителя удаляли струёй аргона до уменьшения объёма до 2–3 мл. Осадок отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали на воздухе. Выход: 20.1 мг (72 %). Вычислено для $C_{40}H_{42}B_2F_8FeN_{12}O$: С, 51.3; Н, 4.5; N, 18.0. Найдено: С, 51.6; Н, 4.4; N, 18.2 %.

$[FeL^{23}_2](BF_4)_2 \cdot xH_2O$ (α - $1^{LS} \cdot xH_2O$). Раствор L^{23} (0.040 ммоль, 10.6 мг) в EtOH (1 мл) прибавляли к при перемешивании к раствору $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.020 ммоль, 6.8 мг) в EtOH (1 мл). Раствор становился тёмно-красным. Перемешивание приводило к появлению тёмно-красного осадка. Через 45 минут осадок отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали на воздухе. Выход: 11.5 мг (74 %). Элементный анализ (%), вычислено для $C_{30}H_{31}N_{10}B_2F_8FeO_{0.5}$ (769.10): С 46.9, Н 4.1, N 18.2, H_2O 1.2; найдено С 47.2, Н 4.2, N 18.1, H_2O 1.1. Игольчатые монокристаллы фазы α - $1^{LS} \cdot xH_2O$ могут быть получены кристаллизацией из маточного раствора либо при кристаллизации из исходного раствора (без перемешивания).

$[FeL^{23}_2](BF_4)_2 \cdot EtOH \cdot H_2O$ ($1^{LS} \cdot EtOH \cdot H_2O$) и $[FeL^{23}_2](BF_4)_2 \cdot xH_2O$ (β - $1^{LS} \cdot xH_2O$). Раствор L^{23} (0.040 ммоль, 10.6 мг) в EtOH (0.7 мл) прибавляли к раствору $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.020 ммоль,

6.8 мг) в EtOH (0.7 мл). Полученный раствор приобретал тёмно-красную окраску, игольчатые тёмно-красные кристаллы начинали образовываться через 1 мин. Через 2 – 3 дня начиналось образование новой кристаллической фазы – призматических хорошо огранённых тёмно-красных кристаллов. Через 2 – 3 недели игольчатые кристаллы полностью исчезали. Призматические кристаллы отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали на воздухе. Выход: 14.0 мг (86 %). Элементный анализ для свежеприготовленного образца, вычислено для $C_{32}H_{38}N_{10}B_2F_8FeO_2$ ($[FeL^{23}_2](BF_4)_2 \cdot EtOH \cdot H_2O$, 824.18): С 46.6, Н 4.4, N 17.0; найдено С 46.9, Н 4.4, N 16.8 %. При хранении на воздухе кристаллы $1^{LS} \cdot EtOH \cdot H_2O$ теряют молекулы кристаллизационного растворителя превращаясь в новую фазу $\beta\text{-}1^{LS} \cdot xH_2O$. Элементный анализ для образца, находящегося на воздухе 4 дня, вычислено для $C_{32}H_{37}N_{10}B_2F_8FeO$ ($[FeL^{23}_2](BF_4)_2 \cdot H_2O$, 778.11): С 46.3, Н 4.1, N 18.0; найдено С 46.7, Н 4.3, N 17.8. Элементный анализ для образца, находящегося на воздухе 1 месяц, вычислено для $C_{32}H_{37}N_{10}B_2F_8FeO$ ($[FeL^{23}_2](BF_4)_2 \cdot H_2O$, 778.11): С 46.3, Н 4.1, N 18.0; найдено С 46.4, Н 4.0, N 18.1.

$[FeL^{23}_2](BF_4)_2$ (1^{ALS}), **высокотемпературный синтез в запаянных ампулах**. Фаза 1^{ALS} может быть получена при термическом циклировании фаз $\alpha\text{-}1^{LS} \cdot xH_2O$, $1^{LS} \cdot EtOH \cdot H_2O$ и $\beta\text{-}1^{LS} \cdot xH_2O$ в запаянных ампулах. Элементный анализ образца после термического циклирования, вычислено для $C_{30}H_{30}N_{10}B_2F_8Fe$ (760.10): С 47.4, Н 4.0, N 18.4; найдено С 47.2, Н 4.1, N 18.4. Дифрактограммы образцов после термического циклирования соответствуют рассчитанной по структурным данным для 1^{ALS} . Монокристалл фазы 1^{ALS} , пригодный для проведения рентгеноструктурного анализа, отбирали из образца, полученного при термическом циклировании исходной фазы $1^{LS} \cdot EtOH \cdot H_2O$.

$[FeL^{23}_2](BF_4)_2 \cdot yEtOH \cdot zH_2O$ ($1^{E/LS} \cdot yEtOH \cdot zH_2O$). Раствор L^{23} (0.060 ммоль, 15.9 мг) в EtOH (0.5 мл) в присутствии поверхностно-активного вещества Triton-100 (20 мкл) прибавляли к раствору $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.030 ммоль, 10.2 мг) в EtOH (0.5 мл) в присутствии Triton-100 (20 мкл). Раствор становился тёмно-красным. Его обрабатывали ультразвуком 10 мин. Это приводило к образованию тёмно-красного осадка. Осадок отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали на воздухе. Выход: 14.3 мг. Элементный анализ для свежеприготовленного образца, вычислено для $C_{30.8}H_{33.2}N_{10}B_2F_8FeO_{0.8}$ ($[FeL^{23}_2](BF_4)_2 \cdot 0.4EtOH \cdot 0.4H_2O$, 785.75): С 47.1, Н 4.3, N 17.8; найдено С 47.2, Н 3.9, N 17.8 %.

$[FeL^{23}_2](BF_4)_2 \cdot yEtOH \cdot zH_2O$ ($1^{E/LS} \cdot yEtOH \cdot zH_2O$), **высокотемпературный синтез в запаянных ампулах и превращение $1^{E/LS} \cdot yEtOH \cdot zH_2O \rightarrow 1^A$** . Фаза $1^{E/LS} \cdot yEtOH \cdot zH_2O$ может быть получена (и впервые была получена именно так) при термическом циклировании в запаянных ампулах. **Способ 1.** Кристаллы фазы $1^{LS} \cdot EtOH \cdot H_2O$ загружали в ампулу, выдерживали в парах EtOH в течение ночи, после чего ампулу запаивали. При термическом циклировании наблюдали термический гистерзис, характерный для фазы $1^{E/LS} \cdot yEtOH \cdot zH_2O$. Дифрактограмма образца после термического циклирования соответствует рассчитанной по структурным данным. Для этого образца осуществлено превращение $1^{E/LS} \cdot yEtOH \cdot zH_2O \rightarrow 1^A$. Образец $1^{E/LS} \cdot yEtOH \cdot zH_2O$ помещали в ампулу и выдерживали в парах воды 2 дня. Масса образца несколько уменьшилась (2.1 %), после чего ампулу запаивали. При термическом циклировании наблюдали петлю гистерезиса, характерную для перехода $1^{ALS} \leftrightarrow 1^{A/HS}$. **Способ 2.** Порошок фазы $\beta\text{-}1^{LS} \cdot xH_2O$ помещали в ампулу, выдерживали в парах EtOH 48 ч (увеличение массы: 4.5 %) и запаивали. При термическом циклировании наблюдали термический гистерзис, характерный для фазы $1^{E/LS} \cdot yEtOH \cdot zH_2O$. Элементный анализ образца после термического циклирования, вычислено для $C_{30.8}H_{33.2}N_{10}B_2F_8FeO_{0.8}$ ($[FeL^{23}_2](BF_4)_2 \cdot 0.4EtOH \cdot 0.4H_2O$, 785.75): С 47.1, Н

4.3, N 17.8; найдено С 46.5, Н 4.0, N 17.3 %. Дифрактограмма образца после термического циклирования соответствует рассчитанной по структурным данным для $1^{E/LS} \cdot yEtOH \cdot zH_2O$ ($y = 0.41$, $z = 0.40$). Кристалл $1^{E/LS} \cdot yEtOH \cdot zH_2O$ ($y = 0.41$, $z = 0.40$) для проведения рентгеноструктурного анализа отбирали из этого образца.

$[FeL^{23}]_2(BF_4)_2$ (1^B), высокотемпературный синтез в запаянных ампулах. Фаза 1^B может быть получена при термическом циклировании в запаянной ампуле. Фазу $\alpha-1^{LS} \cdot xH_2O$ загружали в ампулу и запаивали. Термическая выдержка при 370 К в течение 15 ч и последующее термическое циклирование привело к полному постепенному воспроизводимому спиновому переходу, центрированному около 320 К. Продукт идентифицировали по данным рентгенофазового анализа. Фаза 1^B может быть получена в смеси с фазой 1^A . В этом случае фазу 1^A помещают в ампулу, выдерживают в сухих условиях, и запаивают. После термического циклирования по данным рентгенофазового анализа продукт представляет собой смесь 1^B и 1^A .

$[FeL^{23}]_2(BF_4)_2$ (1^C), высокотемпературный синтез в запаянных ампулах. Фаза 1^C может быть получена при термическом циклировании в запаянных ампулах. Фазу $\alpha-1^{LS} \cdot xH_2O$ загружали в ампулу и запаивали. Термическая выдержка при 500 К в течение 16 ч и последующее термическое циклирование привело к полному постепенному воспроизводимому спиновому переходу, центрированному около 320 К. Продукт идентифицировали по данным рентгенофазового анализа.

$[FeL^{23}]_2(BF_4)_2$ (1^D), высокотемпературный синтез в запаянных ампулах. Фаза 1^D может быть получена при термическом циклировании в запаянных ампулах. Фазу $\beta-1^{LS} \cdot xH_2O$ загружали в ампулу и запаивали. При нагревании около 450 К образцы переходят в высокоспиновое состояние. После этого образцы показывают весьма плавное переключение в низкоспиновое состояние с $T_{1/2} \approx 310$ К. По данным рентгенофазового анализа наблюдаемое поведение связано с фазой 1^D . Фаза 1^D может превращаться в фазу $1^{A/LS}$ при комнатной температуре – в отдельном эксперименте методом рентгенофазового анализа мы детектировали смесь фаз $1^{A/LS}$ и 1^D . Превращение $1^D \rightarrow 1^{A/LS}$ чувствительно к влажности: выдерживание фазы 1^D в парах воды при комнатной температуре и последующее термическое циклирование этого образца в запаянной ампуле приводит к получению фазы $1^{A/LS}$.

$[FeL^{23}]_2(BF_4)_2$ (1^F), высокотемпературный синтез в вакууме. Фаза 1^F может быть получена при термическом циклировании в открытых ампулах в вакууме. **Способ 1.** Исходную фазу $1^{LS} \cdot EtOH \cdot H_2O$ помещали в ампулу и нагревали под вакуумом в присутствии гелия как теплообменного газа (5 мм рт. ст.) до 480 К. Потеря массы 8.0 % соответствует удалению молекул EtOH и H₂O (вычислено для $1^{LS} \cdot EtOH \cdot H_2O$: 7.8 %). **Способ 2.** Исходную фазу $\beta-1^{LS} \cdot xH_2O$ помещали в ампулу и нагревали под вакуумом в присутствии гелия как теплообменного газа (5 мм рт. ст.) до 480 К. Потеря массы 2.4 % соответствует удалению молекул H₂O (вычислено для $\beta-1^{LS} \cdot xH_2O$ ($x = 1$): 2.3 %). Дифрактограммы продуктов, полученных по этим процедурам, совпадают. При термическом циклировании фаза 1^F демонстрирует постепенный практически полный воспроизводимый спиновый переход, центрированный около 320 К.

$[Fe(i-L^{23})_2](BF_4)_2 \cdot EtOH$ ($2^{LS} \cdot EtOH$). Суспензию $i-L^{23}$ (0.060 ммоль, 15.9 мг) в EtOH (1 мл) прибавляли к раствору $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.030 ммоль, 10.2 мг) в EtOH (0.5 мл). Раствор становился тёмно-фиолетовым. Тёмные фиолетовые кристаллы начинали образовываться немедленно. Через день кристаллы отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали на воздухе. Выход: 18.2 мг (75 %). Элементный анализ для свежеприготовленного образца, вычислено для $C_{32}H_{36}N_{10}B_2F_8FeO$ ($[Fe(i-L^{23})_2](BF_4)_2 \cdot EtOH$, 806.15): С 47.7, Н 4.5, N 17.3; найдено С 47.6, Н 4.3,

N 17.4 %. На воздухе кристаллы $2^{LS}\cdot EtOH$ теряют EtOH (и, по-видимому, сорбируют пары H_2O) превращаясь в $[Fe(i-L^{23})_2](BF_4)_2\cdot yEtOH\cdot zH_2O$ ($2^{LS}\cdot yEtOH\cdot zH_2O$, $y < 1$, $z > 0$). При этом дифрактограмма $2^{LS}\cdot yEtOH\cdot zH_2O$ не изменяется по сравнению с дифрактограммой $2^{LS}\cdot EtOH$. Элементный анализ для образца $2^{LS}\cdot yEtOH\cdot zH_2O$ после выдерживания на воздухе несколько месяцев, вычислено для $C_{32}H_{37}N_{10}B_2F_8FeO$ ($[Fe(i-L^{23})_2](BF_4)_2\cdot H_2O$, 778.11): C 46.3, H 4.1, N 18.0; найдено C 46.1, H 4.1, N 17.3 %; вычислено для $C_{31}H_{35}N_{10}B_2F_8FeO_{1.5}$ ($[Fe(i-L^{23})_2](BF_4)_2\cdot H_2O\cdot 0.5EtOH$, 801.13): C 46.5, H 4.5, N 17.5; найдено C 46.1, H 4.1, N 17.3 %.

α - $[FeL^{27}_2](BF_4)_2\cdot H_2O$. Раствор L^{27} (0.060 ммоль, 14.2 мг) в MeOH (1 мл) прибавляли к раствору $Fe(BF_4)_2\cdot 6H_2O$ (0.030 ммоль, 10.1 мг) в EtOH (0.7 мл). Реакционная смесь окрашивалась в тёмно-красный цвет, тёмно-красный осадок начинал образовываться через 1 мин. Реакционную смесь перемешивали 10 мин, осадок отфильтровывали, промывали MeOH и высушивали на воздухе. Выход: 14.6 мг (67 %). Элементный анализ (%), вычислено для $C_{26}H_{24}N_{10}B_2F_8FeO$ ($[FeL^{27}_2](BF_4)_2\cdot H_2O$, 722.00): C 43.3, H 3.4, N 19.4; найдено C 43.4, H 3.5, N 19.4. Монокристаллы α - $[FeL^{27}_2](BF_4)_2\cdot H_2O$ получали методом встречной диффузии растворов L^{27} и $Fe(BF_4)_2\cdot 6H_2O$ в MeOH в U-образной трубке. Дифрактограмма продукта совпадает с рассчитанной по данным рентгеноструктурного анализа. **Образец после магнитных измерений в вакууме.** Элементный анализ (%), вычислено для $C_{26}H_{24}N_{10}B_2F_8FeO$ ($[FeL^{27}_2](BF_4)_2\cdot 0.5H_2O$, 712.99): C 43.8, H 3.3, N 19.6; найдено C 43.7, H 3.4, N 19.6.

β - $[FeL^{27}_2](BF_4)_2\cdot H_2O$. Раствор L^{27} (0.040 ммоль, 9.5 мг) в EtOH (1 мл) прибавляли к раствору $Fe(BF_4)_2\cdot 6H_2O$ (0.020 ммоль, 6.8 мг) в EtOH (1 мл). Реакционная смесь приобретала тёмно-красную окраску, тёмно-красный осадок начинал образовываться немедленно. Реакционную смесь перемешивали 10 мин, осадок отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали на воздухе. Выход: 10.1 мг (70 %). Вычислено для $C_{26}H_{24}N_{10}B_2F_8FeO$ ($[FeL^{27}_2](BF_4)_2\cdot H_2O$, 722.00): C 43.3, H 3.4, N 19.4; найдено C 43.5, H 3.5, N 19.3. Дифрактограмма продукта отличается от дифрактограммы α - $[FeL^{27}_2](BF_4)_2\cdot H_2O$.

$[FeL^{51}_2](BF_4)_2\cdot 1.5H_2O$. Суспензию L^{51} (0.060 ммоль, 14.3 мг) в EtOH (0.3 мл) прибавляли к раствору $Fe(BF_4)_2\cdot 6H_2O$ (0.030 ммоль, 10.1 мг) в EtOH (0.1 мл). Реакционная смесь окрашивалась в красный цвет, красный осадок начинал образовываться через 1 мин. Маточный раствор с осадком оставляли на 12 ч, мелкокристаллический осадок отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали на воздухе. Выход: 14.4 мг (66 %). Вычислено для $C_{24}H_{23}N_{12}B_2F_8FeO_{1.5}$ ($[FeL^{51}_2](BF_4)_2\cdot 1.5H_2O$, 732.98): C 39.3, H 3.2, N 22.9; найдено C 39.4, H 2.8, N 22.8 %.

$[FeL^{51}_2](ClO_4)_2\cdot 1.5H_2O$. Суспензию L^{51} (0.040 ммоль, 9.5 мг) в EtOH (0.4 мл) прибавляли к раствору $Fe(ClO_4)_2\cdot 6H_2O$ (0.020 ммоль, 7.3 мг) в EtOH (0.1 мл). Реакционная смесь приобретала красную окраску, красный осадок начинал образовываться немедленно. Реакционную смесь оставляли на 9 дней. После этого микрокристаллический осадок отфильтровывали, промывали EtOH, и высушивали на воздухе. Выход: 10.2 мг (65 %). Вычислено для $C_{24}H_{23}N_{12}Cl_2FeO_{9.5}$ ($[FeL^{51}_2](ClO_4)_2\cdot 1.5H_2O$, 758.27): C 38.0, H 3.1, N 22.2; найдено C 37.8, H 2.8, N 21.8 %.

$[FeL^{51}_2](ClO_4)_2\cdot 1.5H_2O$. Раствор L^{51} (0.040 ммоль, 9.5 мг) в MeOH (0.3 мл) прибавляли к раствору $Fe(ClO_4)_2\cdot 6H_2O$ (0.020 ммоль, 7.3 мг) в MeOH (0.1 мл). Раствор окрашивался в светло-красный цвет, красные кристаллы начинали образовываться через 5 – 10 мин. Через 3 дня кристаллы отфильтровывали, промывали EtOH, высушивали на воздухе. Выход: 8.8 мг (58 %).

Вычислено для $C_{24}H_{23}N_{12}Cl_2FeO_{9.5}$ ($[FeL^{51}_2](ClO_4)_2 \cdot 1.5H_2O$, 758.27): С 38.0, Н 3.1, N 22.2; найдено С 37.7, Н 3.0, N 22.1 %.

$[FeL^{36}_2](BF_4)_2 \cdot H_2O$. Раствор L^{36} (0.040 ммоль, 10.7 мг) в EtOH (0.5 мл) прибавляли к раствору $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.020 ммоль, 6.8 мг) в EtOH (0.2 мл). Реакционная смесь окрашивалась в красный цвет, образование осадка фиксировалось на следующий день. Осадок отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали на воздухе. Выход: 10.6 мг (68 %). Вычислено для $C_{28}H_{30}N_{12}B_2F_8FeO$ ($[FeL^{36}_2](BF_4)_2 \cdot H_2O$, 780.09): С 43.1, Н 3.9, N 21.5; найдено С 43.4, Н 3.6, N 21.3.

$[FeL^{36}_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$. Раствор L^{36} (0.040 ммоль, 10.7 мг) в EtOH (1 мл) прибавляли к раствору $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.020 ммоль, 7.3 мг) в EtOH (1 мл). Реакционная смесь окрашивалась в красный цвет, осадок начинал образовываться через 5 мин. Реакционную смесь оставляли на 10 дней. После этого осадок отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали на воздухе. Выход: 12.8 мг (79 %). Вычислено для $C_{28}H_{30}N_{12}Cl_2FeO_9$ ($[FeL^{36}_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$, 805.38): С 41.8, Н 3.8, N 20.9; найдено С 41.7, Н 3.5, N 21.2.

$[FeL^{36}_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$. Раствор L^{36} (0.040 ммоль, 10.7 мг) в MeOH (0.5 мл) прибавляли к раствору $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.020 ммоль, 7.3 мг) в EtOH (0.1 мл). Реакционная смесь окрашивалась в красный цвет, красные кристаллы начинали образовываться немедленно. Реакционную смесь оставляли на 5 дней, после чего кристаллы отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали на воздухе. Выход: 10.5 мг (65 %). Вычислено для $C_{28}H_{30}N_{12}Cl_2FeO_9$ ($[FeL^{36}_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$, 805.38): С 41.8, Н 3.8, N 20.9; найдено С 41.6, Н 3.7, N 21.1 %.

$[FeL^{27}_2](PF_6)_2 \cdot nH_2O$. Метод А. Раствор L^{27} (0.040 ммоль, 9.5 мг) в MeOH (0.5 мл) прибавляли к раствору $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (0.020 ммоль, 4.0 мг) и $(NBu_4)PF_6$ (0.040 ммоль, 15.5 мг) в MeOH (1 мл). Реакционная смесь окрашивалась в тёмный красно-оранжевый цвет. Образование очень тёмных красных монокристаллов фиксировалось через 15 мин. Через неделю монокристаллы отфильтровывали, промывали MeOH и высушивали на воздухе. Выход: 6.8 мг (41 %). Вычислено для $C_{26}H_{24}N_{10}P_2F_{12}FeO$ ($[FeL^{27}_2](PF_6)_2 \cdot H_2O$, 838.32): С 37.3, Н 2.9, N 16.7; найдено С 36.9, Н 2.8, N 16.5 %. По данным рентгеноструктурного анализа состав продукта $[FeL^{27}_2](PF_6)_2 \cdot 0.55H_2O$. Дифрактограмма продукта соответствует рассчитанной для $[FeL^{27}_2](PF_6)_2 \cdot 0.55H_2O$. **Метод В.** Раствор L^{27} (0.040 ммоль, 9.5 мг) в EtOH (1.2 мл) прибавляли к суспензии $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (0.020 ммоль, 4.0 мг) и $(NBu_4)PF_6$ (0.040 ммоль, 15.5 мг) в EtOH (1.2 мл). Реакционная смесь приобретала тёмную красно-оранжевую окраску. Очень тёмные красные монокристаллы начинали образовываться через 20 – 25 мин. Через неделю монокристаллы отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали на воздухе. Выход: 9.4 мг. Дифрактограмма продукта соответствует рассчитанной для $[FeL^{27}_2](PF_6)_2 \cdot 0.55H_2O$.

$[FeL^{23}_2](PF_6)_2 \cdot nH_2O$. Раствор L^{23} (0.040 ммоль, 10.6 мг) в MeOH (0.3 мл) прибавляли к раствору $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (0.020 ммоль, 4.0 мг) и $(NBu_4)PF_6$ (0.040 ммоль, 15.5 мг) в MeOH (1 мл). Реакционная смесь становилась красно-оранжевой. Очень тёмные красные монокристаллы начинали образовываться через 15 мин. Через день монокристаллы отфильтровывали, промывали MeOH и высушивали на воздухе. Выход: 11.6 мг (63 %). Вычислено для $C_{30}H_{32}N_{10}P_2F_{12}FeO$ ($[FeL^{23}_2](PF_6)_2 \cdot H_2O$, 894.43): С 40.3, Н 3.6, N 15.7; найдено С 40.6, Н 3.5, N 15.2 %. По данным рентгеноструктурного анализа состав продукта $[FeL^{23}_2](PF_6)_2 \cdot 0.19H_2O$. Дифрактограмма продукта согласуется с рассчитанной для $[FeL^{23}_2](PF_6)_2 \cdot 0.19H_2O$.

3. КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II), МЕДИ(I,II), МЕДИ(I), ЦИНКА(II) И КАДМИЯ(II) С БИ-ДЕНТАТНЫМИ, БИС-БИДЕНТАТНЫМИ И ТРИДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

3.1. Комплексы меди(II) и меди(I) с бидентатными и бис-бидентатными лигандами

3.1.1. Комплексы меди(II) с изомерными 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиридинами

Полиморфизм комплекса $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]$ [219]. Поликристаллический образец комплекса $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]$ синтезировали по реакции CuCl_2 и L^2 в *i*PrOH при нагревании в течение 2–3 ч (Рис. 76). Для кристаллизации продукта небольшое количество порошка комплекса $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]$ растворяли в смеси 2-пропанола и ацетонитрила (2 : 1) при нагревании. При охлаждении этого раствора до комнатной температуры в течение нескольких часов мы наблюдали образование зелёных пластинчатых кристаллов (G). В течение 4–5 ч после начала кристаллизации мы наблюдали смесь кристаллов G и новых фаз – изумрудно-зелёных призматических кристаллов (EG) и оранжевых призматических кристаллов (O). В течение 24 ч кристаллы фазы EG растворялись и мы наблюдали смесь только EG и O. Обе модификации, EG и O, получают в сравнимых количествах. По данным рентгеноструктурного анализа все выделенные нами кристаллы являются полиморфными модификациями комплекса $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]$. По данным рентгенофазового анализа исходный поликристаллический продукт является модификацией G.

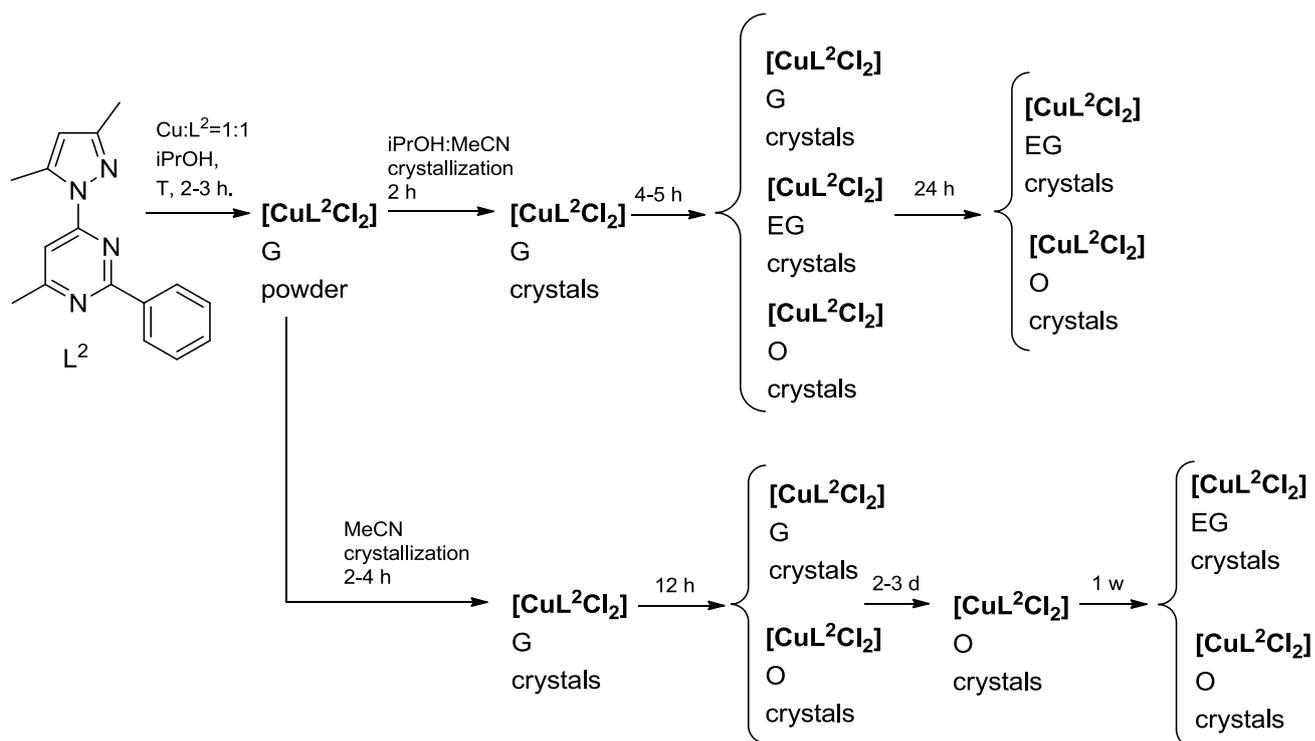


Рис. 76. Синтез полиморфных модификаций комплекса $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]$.

Кристаллизация $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]$ из ацетонитрила в аналогичных условиях обнаружила заметно иную кинетику кристаллизации (Рис. 76). Как и в предыдущем случае, модификация G кристаллизуется первой, затем, через 12 ч наблюдается начало кристаллизации полиморфа O, который становится единственным продуктом через 2–3 суток. Он устойчив и при дальнейшем нахождении в контакте с раствором, однако при этом фиксируется медленное образование изумрудно-зелёного полиморфа EG.

Принимая во внимание последовательность образования полиморфов, мы предполагаем, что фаза G является метастабильной при комнатной температуре. Оранжевая фаза O явля-

ется, по-видимому, менее кинетически предпочтительной по сравнению с фазой EG при кристаллизации из смеси *i*-PrOH:MeCN (2 : 1). Проверка наличия возможных фазовых переходов в интервале 300–90К между этими модификациями, выполненная методами рентгеноструктурного анализа и калориметрии, не выявила их.

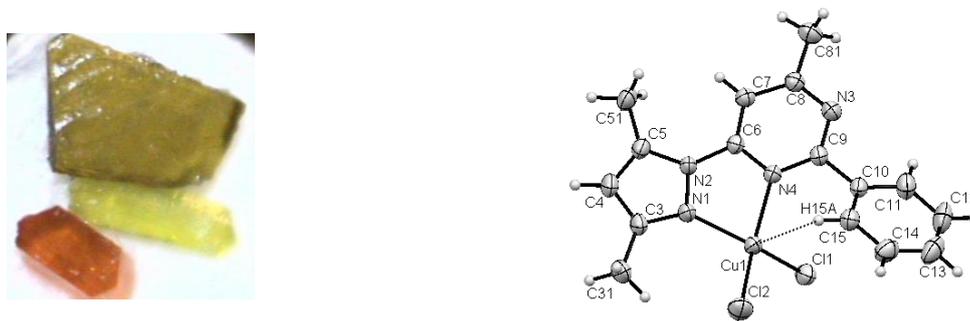


Рис. 77. Кристаллы фаз $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]$ (слева) и строение молекулы $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]$ (справа, в структуре фазы EG).

Возможны, по крайней мере, несколько причин “цветного” полиморфизма (Рис. 77) – различная геометрия молекул, различное окружение атомов меди в кристалле и различная упаковка молекул комплекса. В последнем случае изменение цвета полиморфов может происходить, если межмолекулярные взаимодействия оказывают заметное влияние на электронное строение. Если анализировать влияние этих факторов, то надо сказать, что геометрия молекул $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]$ практически идентична во всех трёх полиморфах. Окружение атомов меди также не претерпевает каких-либо заметных изменений при переходе от структуры к структуре (Рис. 77). Координационный узел атома меди является искажённо–тетраэдрическим и состоит из двух атомов N и двух атомов Cl. Кроме этого, наблюдается сравнительно короткий внутримолекулярный контакт C–H...Cu. Длины связей и валентные углы в координационной сфере очень близки для всех трёх фаз (Табл. 1). Торсионные углы между пиразольным и пиримидиновым циклами, а также между фенильной группой и пиримидиновым циклом, отличаются лишь на несколько градусов. Изменения в торсионных углах при переходе от полиморфа к полиморфу могут быть причиной изменения цвета фазы, однако эти изменения должны быть значительны и достигать десятков градусов.

Таблица 1. Основные геометрические параметры молекулы $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]$ в структурах полиморфных модификаций комплекса $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]$.

Длина связи, Å	O	EG	G
Cu-Cl(1)	2.2219(5)	2.2307(6)	2.2147(6)
Cu-Cl(2)	2.2008(5)	2.1836(6)	2.1898(6)
Cu-N(1)	1.9679(15)	1.9938(16)	2.0011(16)
Cu-N(4)	2.0348(14)	2.0098(15)	2.0259(15)
Угол, град.			
Cl(2)-Cu(1)-Cl(1)	104.42(2)	103.09(2)	102.57(3)
N(1)-Cu(1)-Cl(1)	132.22(5)	136.93(5)	137.72(5)
N(1)-Cu(1)-Cl(2)	100.81(5)	101.56(5)	101.34(5)
N(1)-Cu(1)-N(4)	79.95(6)	79.01(6)	79.74(6)
N(4)-Cu(1)-Cl(1)	104.31(4)	96.23(5)	96.45(5)
N(4)-Cu(1)-Cl(2)	139.41(5)	149.38(5)	148.86(5)
N(1)-N(2)-C(6)-N(4)	2.8(2)	-1.5(2)	-1.5(2)
N(4)-C(9)-C(10)-C(15)	38.6(3)	35.2(3)	32.0(3)

По-видимому, из вышеперечисленных факторов, основным фактором, ответственным за изменение окраски фаз при переходе от полиморфа к полиморфу является третий, связанный с изменением упаковки молекул (Рис. 78). Наиболее заметный фактор, связанный с упаковкой молекул комплекса, это π - π стекинг. В структуре полиморфа G этот тип взаимодействий отсутствует. В структуре полиморфа EG π - π стекинговые взаимодействия между пиримидиновыми циклами собирают молекулы комплекса в димерные ассоциаты. Среднее расстояние между плоскостями N1N2N4C6 составляет 3.58 Å. Упаковка этих димерных ассоциатов в 3D структуру связана лишь с ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями между димерами. Третий полиморф – оранжевая фаза O также содержит димерные ассоциаты, но, в отличие от фазы EG, здесь наблюдается более значительное перекрывание π -систем молекул лиганда, поскольку в данном случае в стекинге задействован весь пирозолилпиримидиновый фрагмент. Среднее расстояние между плоскостями N1N2N4C6 составляет 3.63 Å. Эти димеры объединяются дальше в супрамолекулярные цепочки.

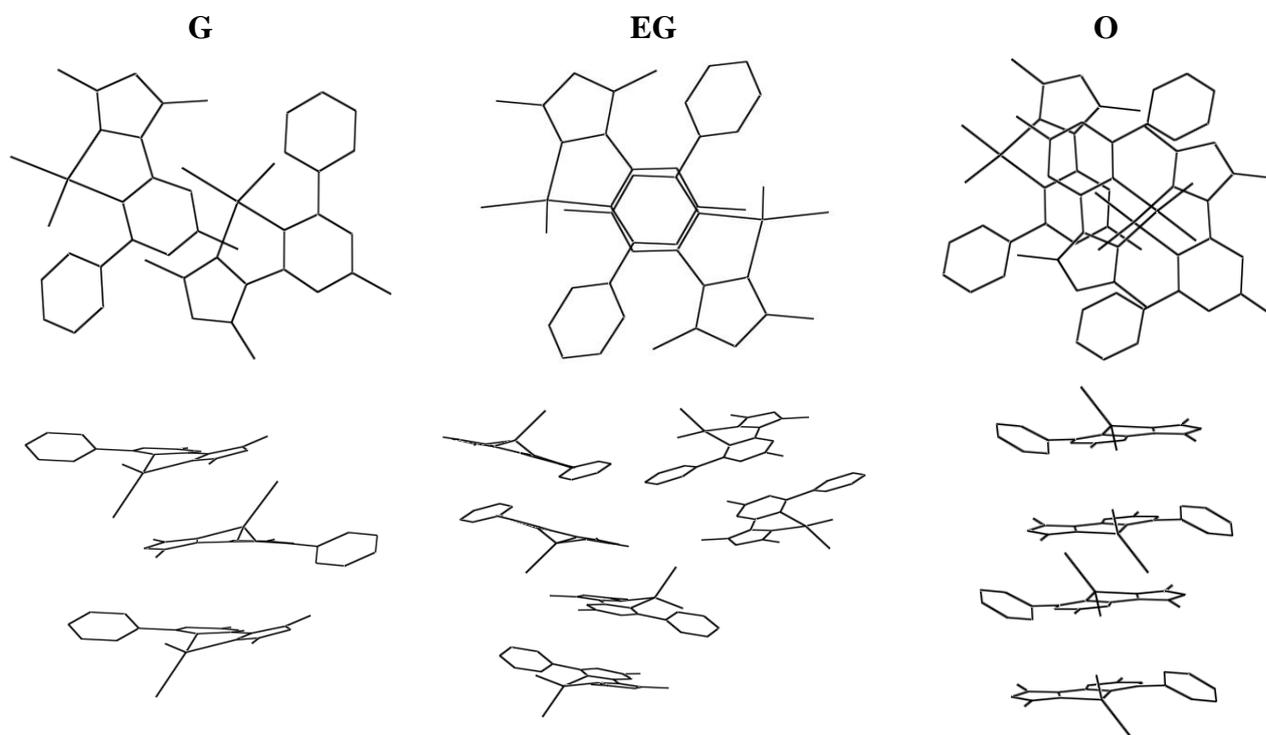


Рис. 78. Упаковка молекул $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]$ в структурах полиморфных модификаций комплекса $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]$.

Отличия упаковок молекул $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]$ в фазах трёх полиморфов могут, как мы полагаем, объяснить наблюдаемый порядок кристаллизации этих фаз. Полиморф G появляется первым, поскольку образование зародышей этой фазы не требует определённой ориентации молекул, необходимой для образования стекинговых димеров. Зародыши фаз EG и O требуют больше времени для образования, поскольку здесь важна определённая степень перекрывания между гетероароматическими π -системами, причем в O она больше, чем в EG. Интересно отметить, что при кристаллизации комплекса из ацетонитрила оранжевый продукт является основным – видимо, π -система молекул ацетонитрила каким-то образом содействует образованию более обширного перекрывания между π -системами молекул комплекса.

Интересно, что порядок образования полиморфов не подчиняется “правилу плотности” [220,221], утверждающему, что чем выше плотность полиморфа, тем он стабильнее. Хотя модификация EG (1.574 г/см³) действительно имеет большую плотность по сравнению с G (1.568 г/см³), модификация O имеет наименьшую плотность (1.554 г/см³). По-видимому, такая ано-

малия связана с тем, что эта структура, в отличие от G и EG в высокой степени анизотропна благодаря образованию супрамолекулярных цепочек.

Комплексы $[\text{CuL}^2\text{Br}_2]$, $[\text{CuL}^{2(1-x)}\text{L}^{2'}_x\text{Br}_2]$ и $[\text{CuL}^{2(1-x)}\text{L}^{2'}_x\text{Br}]_2$ [222]. Порошок комплекса CuL^2Br_2 выделяли из этанольного раствора при комнатной температуре, мольное соотношение CuBr_2 и L^2 составляло 1 : 1 (Рис. 79). При синтезе нагревание нежелательно, поскольку оно приводит к частичному восстановлению комплекса (наблюдаются светлые вкрапления в темной массе осадка). Полученный комплекс умеренно растворяется в EtOH, MeCN, *i*-PrOH, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , незначительно в толуоле, водой разлагается. Монокристаллов CuL^2Br_2 нам получить не удалось, поскольку при стоянии раствора происходит частичное бромирование положения 4 пиразольного цикла молекул L^2 , в результате чего исследованные монокристаллы по данным рентгеноструктурного анализа представляют собой твердые растворы $\text{CuL}^{2(1-x)}\text{L}^{2'}_x\text{Br}_2$. Доля атомов Br в положении 4 пиразольного цикла составляет около 1.5 и 7.6 % в разных кристаллах, отобранных через сутки и через несколько дней после начала кристаллизации, соответственно. В принципе, фаза с $x = 0.015$ соответствует комплексу CuL^2Br_2 , имеющему квалификацию «ч». По-видимому, причиной получения таких твердых фаз является реакция восстановления Cu(II) в комплексе CuL^2Br_2 ионами Br^- , протекающая в растворе с выделением Br_2 , что приводит к частичному бромированию пиразольного цикла молекул L^2 . Это подтверждается тем, что при дальнейшем выдерживании кристаллизационного раствора в течение нескольких дней появлялись оранжевые кристаллы соединения меди(I), представляющего собой твердый раствор $[\text{CuL}^{2(1-x)}\text{L}^{2'}_x\text{Br}]_2$ ($x = 0.90$). Наблюдаемое восстановление Cu(II) до Cu(I) ионами Br^- согласуется с данными работ [223,224]. Заметим, что в отличие от комплекса CuBr_2 с 2-(3,5-дифенил-1*H*-пиразол-1-ил)-4,6-дифенилпиримидином (L^5 , см. раздел 3.1.2, [225]), в котором также наблюдается реакция восстановления меди(II) до меди(I), в данном случае наблюдается ещё и бромирование пиразольного цикла в молекуле пиразолилпиримидинового лиганда. Этому способствует наличие менее объемных и более электронодонорных метильных групп по сравнению с фенильными заместителями в 2-(3,5-дифенил-1*H*-пиразол-1-ил)-4,6-дифенилпиримидине L^5 . Ряд примеров бромирования молекул лигандов, протекающих при таких процессах, опубликован Виллеттом и другими авторами [226-229]. Поскольку бромирование прошло в положение 4 пиразольного фрагмента, который является π -избыточным гетероциклическим фрагментом в составе молекулы L^2 , можно предположить, что оно происходит по электрофильному механизму. Таким образом, восстановление меди(II) до меди(I) протекает достаточно медленно и сопровождается бромированием молекул L^2 . Следующая схема суммирует превращения комплекса CuL^2Br_2 :

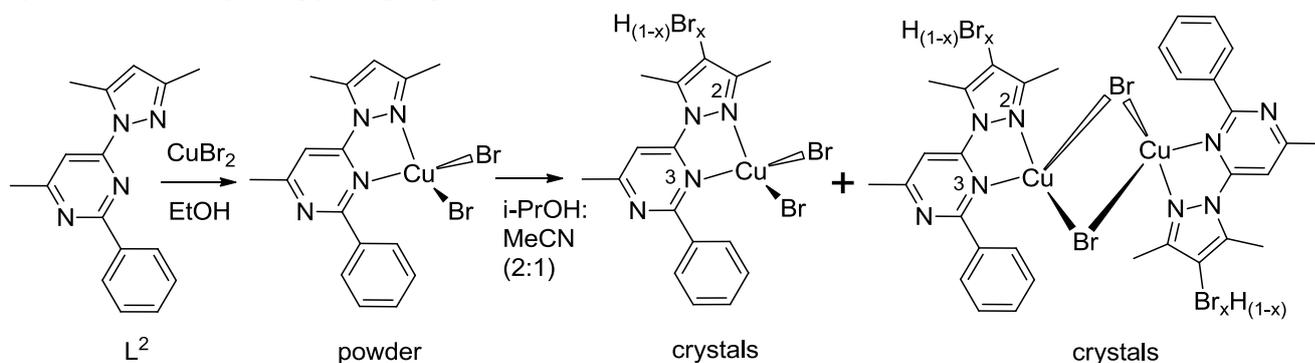


Рис. 79. Синтез комплексов $[\text{CuL}^2\text{Br}_2]$, $[\text{CuL}^{2(1-x)}\text{L}^{2'}_x\text{Br}_2]$ и $[\text{CuL}^{2(1-x)}\text{L}^{2'}_x\text{Br}]_2$.

Твердые фазы $[\text{CuL}^2_{(1-x)}\text{L}^{2'}_x\text{Br}_2]$ ($x = 0.015, 0.076$) построены из молекул одноядерных комплексов меди(II), содержащих в своем составе L^2 и $\text{L}^{2'}$, а также ионы Br^- (Рис. 80). Координационный полиэдр атома меди – искаженный тетраэдр, образованный атомами N^2 пиразольного и N^3 пиримидинового циклов, а также бромид-ионами (Рис. 79). Координация лигандов L^2 и $\text{L}^{2'}$ приводит к замыканию пятичленного металлоцикла CuN_3C . В структуре комплексов $[\text{CuL}^2_{(1-x)}\text{L}^{2'}_x\text{Br}_2]$ ($x = 0.015, 0.076$) степень замещения атомов Н на Br практически не сказывается на длинах связей в пиразольном цикле, различия не превышают величины среднеквадратичного отклонения. Фазы $[\text{CuL}^2_{(1-x)}\text{L}^{2'}_x\text{Br}_2]$ ($x = 0.015, 0.076$) изоструктурны полиморфу G комплекса $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]$.

Твердая фаза $[\text{CuL}^2_{(1-x)}\text{L}^{2'}_x\text{Br}_2]$ построена из молекул двухъядерного комплекса меди(I), в котором атомы Cu соединены двумя мостиковыми атомами Br (Рис. 80). Координация лигандов L^2 и $\text{L}^{2'}$ приводит к замыканию пятичленного металлоцикла CuN_3C . Степень замещения атомов Н атомами Br в положении 4 пиразольного цикла составляет 90 %.

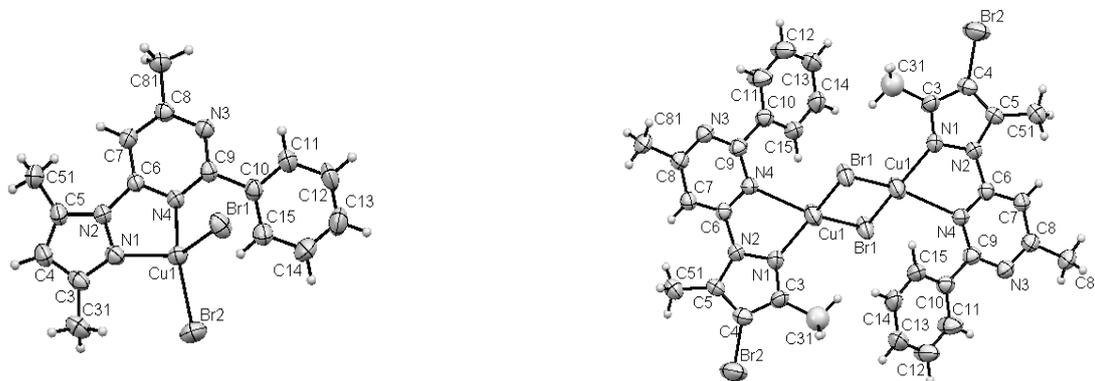


Рис. 80. Строение молекул $\text{CuL}^2_{(1-x)}\text{L}^{2'}_x\text{Br}_2$ ($x = 0.015$, атом брома в положении 4 пиразольного цикла не показан) (слева) и $[\text{CuL}^2_{(1-x)}\text{L}^{2'}_x\text{Br}_2]_2$ (справа).

Мы сравнили строение комплексов меди $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]$ и $[\text{CuL}^2_{(1-x)}\text{L}^{2'}_x\text{Br}_2]$ со строением аналогичных комплексов кобальта(II) $[\text{CoL}^2\text{Hal}_2]$ [222]. Не рассматривая комплексы кобальта детально, отметим, что строение одноядерных молекул $[\text{CoL}^2\text{Hal}_2]$ комплексов сходно между собой. Координационный узел – искаженный тетраэдр CoN_2Hal_2 . В отличие от комплекса $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]$, в случае соединений $[\text{CoL}^2\text{Hal}_2]$ не удалось обнаружить явление полиморфизма. При этом фаза $[\text{CoL}^2\text{Cl}_2]$ изоструктурна модификации O комплекса $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]$. В упаковке $[\text{CoL}^2\text{Cl}_2]$ также реализуются неравномерные стопки молекул с расстояниями между плоскостями π -систем 3.55 и 4.81 Å (в модификации O соответствующие величины составляют 3.63 и 4.67 Å), что указывает на увеличение доли парных взаимодействий в стопках в случае CoL^2Cl_2 . Возможной причиной может служить различие в конформациях молекул в модификации O комплексов $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]$ и $[\text{CoL}^2\text{Cl}_2]$, выражающееся в увеличении относительного разворота пиримидинового и пиразольного колец почти на 10° по сравнению с модификацией O и в увеличении разворота фенильной группы по отношению к пиримидиновому циклу. Для изоструктурных соединений $[\text{CoL}^2\text{Br}_2]$ и $[\text{CoL}^2\text{I}_2]$ реализуется кристаллическая упаковка, аналогов которой среди фаз $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]$ не обнаружено. В кристалле образуются π -стекинг-димерные ансамбли, в которых пиримидиновые циклы находятся друг над другом на расстоянии 3.65 и 3.56 Å для $[\text{CoL}^2\text{Br}_2]$ и $[\text{CoL}^2\text{I}_2]$ соответственно. Аналогичные димеры обнаружены в модификации EG комплекса $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]$, однако в случае $[\text{CoL}^2\text{Br}_2]$ и $[\text{CoL}^2\text{I}_2]$ димеры в упаковке наклонены по отношению друг к другу, образуя своеобразную «паркетную» укладку, а их центры образуют искаженную ОЦК-упаковку.

Для комплексов $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]$ и CuL^2Br_2 значение $\mu_{\text{эф}}$ практически не зависит от температуры вплоть до 20К. Величины $\mu_{\text{эф}}$, равные 1.78 и 1.77 М.Б. для CuL^2Cl_2 и CuL^2Br_2 , соответственно, близки к значению чисто спинового магнитного момента 1.73 М.Б. для невзаимодействующих ионов Cu^{2+} со спином $S = 1/2$ и $g = 2$. В области гелиевых температур значения $\mu_{\text{эф}}(T)$ убывают до 1.76–1.75 М.Б., что указывает на слабые антиферромагнитные взаимодействия между ионами Cu^{2+} .

Комплексы $[\text{CuL}^{10}\text{Cl}_2]$ и $[\text{CuL}^{10}\text{Br}_2]$ [230] синтезировали по реакциям хлорида и бромиды меди(II) с L^{10} в EtOH при комнатной температуре при мольном соотношении $\text{Cu} : \text{L}^{10} = 1 : 1$ (Рис. 81). Оба комплекса являются одноядерными. По сравнению с комплексом $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]$ комплексы с изомерным лигандом L^{10} – $[\text{CuL}^{10}\text{Cl}_2]$ и $[\text{CuL}^{10}\text{Br}_2]$ – оказались менее интересными в плане полиморфизма, поскольку, несмотря на многократные попытки, нам не удалось обнаружить образования полиморфных модификаций при кристаллизации этих комплексов из растворов в EtOH, в смесях $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ (4/1) и $i\text{PrOH}/\text{MeCN}$ (2/1) (заметим, что последняя смесь применялась нами при исследовании полиморфизма комплекса $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]$). В случае долгой кристаллизации комплекса $[\text{CuL}^{10}\text{Br}_2]$ (образующего тёмно-коричневые монокристаллы) мы детектируем появление оранжевых кристаллов, похожих по цвету на кристаллы $[\text{CuL}^2_{(1-x)}\text{L}^2_x\text{Br}_2]$ (к сожалению, их качество не позволило нам провести рентгеноструктурный анализ, но такое поведение полностью аналогично восстановлению изомерного аналога этого соединения – комплекса $[\text{CuL}^2\text{Br}_2]$).

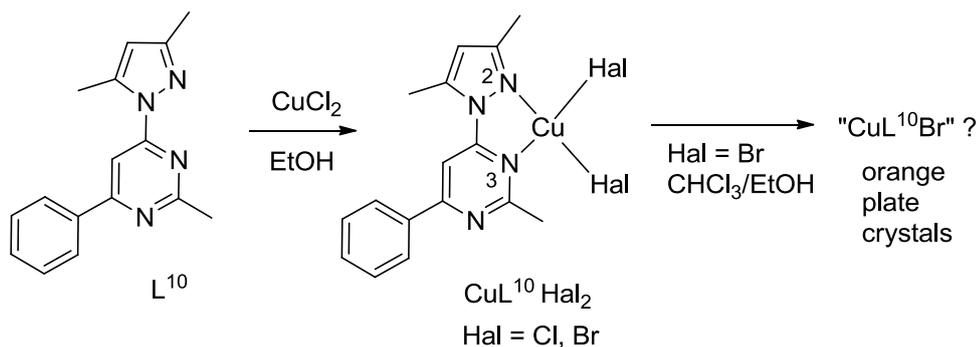


Рис. 81. Синтез комплексов меди с лигандом L^{10} .

Комплексы $[\text{CuL}^{10}\text{Cl}_2]$ и $[\text{CuL}^{10}\text{Br}_2]$ изоструктурны. Молекулы L^{10} координированы к атомам меди бидентатно-циклическим способом атомами N^2 (пиразол) и N^3 (пиримидин) (Рис. 81, Табл. 2). Как результат этой координации замыкаются практически плоские хелатные циклы CuCN_3 . Пиразолипиримидиновый фрагмент молекул L^{10} не плоский, углы между плоскостями колец составляют $6.9(3)^\circ$ ($[\text{CuL}^{10}\text{Cl}_2]$) и $7.1(7)^\circ$ ($[\text{CuL}^{10}\text{Br}_2]$), углы между плоскостями пиримидинового и фенильного фрагментов равны $31.0(3)^\circ$ ($[\text{CuL}^{10}\text{Cl}_2]$) и $31.3(7)^\circ$ ($[\text{CuL}^{10}\text{Br}_2]$). В структурах обоих комплексов наблюдаются парные π - π стекинговые взаимодействия между фенильным и пиримидиновым кольцами соседних молекул. Это приводит к образованию цепочек молекул вдоль оси a , расстояния между центроидами в каждой стопке (фенил...пиримидин) $_n$ составляют $3.722(4)$ и $3.813(4)$ Å для $[\text{CuL}^{10}\text{Cl}_2]$ и $3.684(7)$ и $3.777(8)$ Å для $[\text{CuL}^{10}\text{Br}_2]$ (Рис. 82). Пиразольное кольцо в обоих случаях не задействовано в стекинге. Таким образом, упаковка изоструктурных комплексов $[\text{CuL}^{10}\text{Cl}_2]$ и $[\text{CuL}^{10}\text{Br}_2]$ не имеет аналогов среди упаковок трёх модификаций изомерного им комплекса $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]$, где в фазе полиморфа О наблюдается стекинг между пиразольным и пиримидиновым фрагментами молекул, а в фазе полиморфа EG – между пиримидиновыми фрагментами. Причиной этого отличия может быть

тот факт, что в структуре $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]$ фенильное кольцо находится в α -положении к координированному аза-атому пиримидинового цикла, что приводит к короткому внутримолекулярному контакту $\text{Cu}\cdots\text{H}(\text{Ph})$. Это вызывает поворот фенильной группы относительно плоскости пиримидинового кольца на $38.7(3)$ и $35.2(3)^\circ$ для фаз О и EG и препятствует образованию парных π - π стекинговых взаимодействий между фенильным и пиримидиновым кольцами соседних молекул. В структурах $[\text{CuL}^{10}\text{Cl}_2]$ и $[\text{CuL}^{10}\text{Br}_2]$ фенильная группа находится на другой стороне молекулы пиразолилпиримидинового лиганда и стерически открыта для участия в стекинге. Меньшие значения углов между фенильным и пиримидиновым фрагментами в фазах $[\text{CuL}^{10}\text{Cl}_2]$ и $[\text{CuL}^{10}\text{Br}_2]$ по сравнению с фазами О и EG комплекса $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]$ также способствуют парным стекинговым взаимодействиям с образованием бесконечных цепочек.



Рис. 82. Строение молекулы $[\text{CuL}^{10}\text{Cl}_2]$ (слева) и упаковка молекул $[\text{CuL}^{10}\text{Cl}_2]$ (справа).

Таблица 2. Избранные длины связей (Å) и углы $[\circ]$ для комплексов $[\text{CuL}^{10}\text{Cl}_2]$ и $[\text{CuL}^{10}\text{Br}_2]$.

Длина связи	$[\text{CuL}^{10}\text{Cl}_2]$	$[\text{CuL}^{10}\text{Br}_2]$	Угол	$[\text{CuL}^{10}\text{Cl}_2]$	$[\text{CuL}^{10}\text{Br}_2]$
Cu(1)-Hal(1)	2.212(1)	2.345(1)	Hal(2)Cu(1)Hal(1)	98.88(5)	98.64(4)
Cu(1)-Hal(2)	2.198(1)	2.326(1)	N(3)Cu(1)Hal(1)	136.73(9)	134.8(2)
Cu(1)-N(3)	2.087(3)	2.073(5)	N(3)Cu(1)Hal(2)	109.61(8)	111.2(2)
Cu(1)-N(12)	1.961(3)	1.933(6)	N(12)Cu(1)Hal(1)	97.80(9)	98.6(2)
			N(12)Cu(1)Hal(2)	142.49(10)	141.1(2)
			N(12)Cu(1)N(3)	79.05(11)	79.1(2)

Видимо, такая геометрия молекул $[\text{CuL}^{10}\text{Cl}_2]$ и $[\text{CuL}^{10}\text{Br}_2]$ с доступной для стекинга фенильной группой является причиной отсутствия полиморфизма этих комплексов. В рассматриваемых соединениях фенилпиримидиновый фрагмент участвует в образовании стекинговых взаимодействий как единое целое именно благодаря стерической открытости фенильной группы. Вероятно, это требует меньше времени для молекул $[\text{CuL}^{10}\text{Cl}_2]$ и $[\text{CuL}^{10}\text{Br}_2]$ чтобы найти подходящую взаимную ориентацию для образования зародыша фазы, в которой молекулы комплексов связаны стекингом в бесконечные цепочки, чем для молекул $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]$ при образовании фаз EG и О, в которых наблюдается стекинг. Это обстоятельство отличает комплексы $[\text{CuL}^{10}\text{Cl}_2]$ и $[\text{CuL}^{10}\text{Br}_2]$ от комплекса $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]$. Напомним, что в случае $[\text{CuL}^2\text{Cl}_2]$ первой кристаллизуется модификация G, в которой отсутствует стекинг.

3.1.2. Комплексы меди(II) и меди(I) с 2-(1H-пиразол-1-ил)пиримидинами

Лиганды L^5 и L^1 , отличаются лишь заместителями в положениях 3 и 5 пиразольного цикла. Это позволяет проследить влияние замены заместителей в этих положениях на состав и строение комплексов. Комплексы $[\text{CuL}^5\text{Cl}_2]$ и $[\text{CuL}^5\text{Br}_2]$ [225, 231] синтезировали путем взаимодействия солей меди(II) и соединения L^5 в этанольных растворах при нагревании (Рис. 83).

При синтезе использовали мольное соотношение $\text{Cu} : \text{L}^5 = 1 : 1$. Соединения $[\text{CuL}^5\text{Cl}_2]$ и $[\text{CuL}^5\text{Br}_2]$ растворяются в органических растворителях – этаноле, MeCN, изопропиловом спирте, CHCl_3 и их смесях, плохо растворимы в воде. Кристаллы $[\text{CuL}^5(\text{MeCN})\text{Br}]$ получали при выдерживании раствора комплекса $[\text{CuL}^5\text{Br}_2]$ в смеси CHCl_3 -MeCN (2 : 1), в течение нескольких суток. Этот комплекс – продукт восстановления соединения $[\text{CuL}^5\text{Br}_2]$ и присоединения молекулы ацетонитрила. Можно предположить, что восстановителем является бромид-ион. Аналогичный комплекс $[\text{CuL}^5(\text{MeCN})\text{I}]$ синтезировали по реакции CuI и L^5 в MeCN.

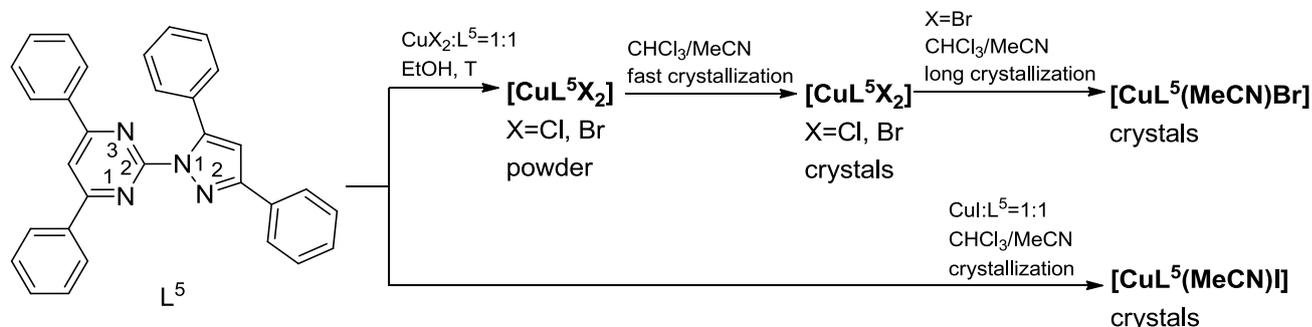


Рис. 83. Синтез комплексов меди(II) и меди(I) с лигандом L^5 .

Комплексы меди(II) и меди(I) с лигандом L^5 являются одноядерными (Рис. 84). Координационное окружение атома Cu – искаженный тетраэдр. Два координационных места заняты атомами азота пиразольного и пиримидинового циклов молекулы L^5 . В молекулах $[\text{CuL}^5\text{Cl}_2]$ и $[\text{CuL}^5\text{Br}_2]$ две остающиеся вершины тетраэдра заняты атомами галогенов, а в $[\text{CuL}^5(\text{MeCN})\text{Br}]$ и $[\text{CuL}^5(\text{MeCN})\text{I}]$ – атомом галогена и атомом азота молекулы MeCN. В структурах $[\text{CuL}^5\text{Cl}_2]$ и $[\text{CuL}^5\text{Br}_2]$ наблюдаются заметные отличия в длинах связей Cu–N для донорных атомов азота разных гетероциклов (табл. 3). Длины связей Cu–N закономерно увеличиваются при переходе от комплексов меди(II) к комплексам $[\text{CuL}^5(\text{MeCN})\text{Hal}]$. Изменение степени окисления меди с +2 на +1 ведет к удлинению связи C^2 – N^3 и большему выравниванию длин связей в пиримидиновом цикле.



Рис. 84. Молекулы комплексов $[\text{CuL}^5\text{Br}_2]$ и $[\text{CuL}^5(\text{MeCN})\text{Br}]$.

Упаковки $[\text{CuL}^5\text{Cl}_2]$ и $[\text{CuL}^5\text{Br}_2]$ подобны (Рис. 85). Молекулы образуют centrosymmetric пары. Атом галогена одной молекулы направлен к пиримидиновому циклу другой, что препятствует реализации стекинг-взаимодействий. Этот факт позволяет рассматривать молекулярную упаковку как упаковку пар молекул, которые реализуют практически идеальную по равномерности упаковку по закону объемно-центрической кубической решетки. В целом упаковку $[\text{CuL}^5\text{Cl}_2]$ и $[\text{CuL}^5\text{Br}_2]$ можно рассматривать как построенную преимущественно на ван-дер-ваальсовых межмолекулярных взаимодействиях. Как и в случае $[\text{CuL}^5\text{Cl}_2]$ и $[\text{CuL}^5\text{Br}_2]$, упаковку в структурах $[\text{CuL}^5(\text{MeCN})\text{Hal}]$ можно рассматривать как упаковку димеров, связанных между собой сильнее по сравнению с другими соседями. Пара ближайших

молекул связана центром симметрии и π -системы пиримидинового и одного из фенильных циклов участвуют в стекинг-взаимодействиях (расстояние между плоскостями данных циклов составляет ~ 3.4 Å).

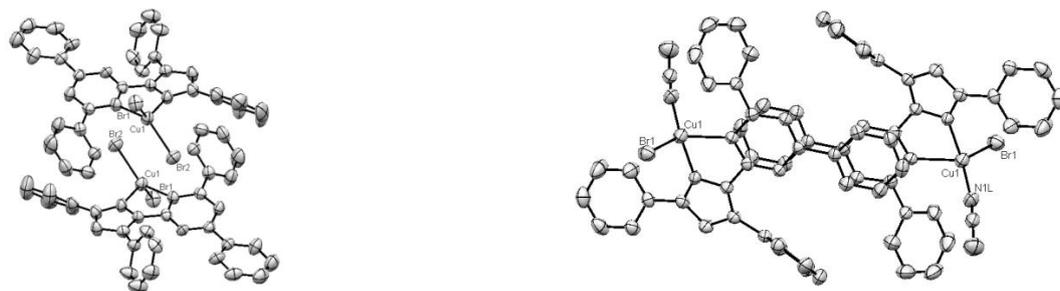


Рис. 85. Упаковка молекул комплексов $[\text{CuL}^5\text{Br}_2]$ и $[\text{CuL}^5(\text{MeCN})\text{Br}]$.

Комплексы иодида меди(I) с лигандом L^1 – $[\text{CuL}^1_2]\text{I}$ и $[\text{CuL}^1_2]_2[\text{Cu}_2\text{I}_4] \cdot 2\text{MeCN}$ – были синтезированы по реакциям CuI с L^1 при соотношениях $\text{Cu} : L^1 = 1 : 1$ и $1 : 2$ (Рис. 86). В обоих случаях иодид-ион не координируется к ионам Cu^+ , к которым координированы молекулы L^1 . В отличие от комплексов меди(I) с лигандами L^{14} , L^{34} и L^{33} (см. ниже) расстояние $\text{Cu}-\text{N}(\text{pym})$ больше, чем расстояние $\text{Cu}-\text{N}(\text{pz})$ – это может быть связано с большей стерической нагруженностью пиримидинового фрагмента молекулы лиганда, в частности, с присутствием фенильной группы в α -положении к координированному атому $\text{N}(\text{pym})$ (Табл. 3). Катион $[\text{CuL}^1_2]^+$ в обеих структурах сильно искажен и заметно сплюснут. Одной из причин этого являются, по всей видимости, парные внутрикатионные стекинг-взаимодействия между пиримидиновым фрагментом и фенильной группой (расстояния $\text{Cg}(\text{Pym}) \cdots \text{Cg}(\text{Ph})$ 3.3 – 3.4 Å в $[\text{CuL}^1_2]\text{I}$ и 3.7 – 3.8 Å в $[\text{CuL}^1_2]_2[\text{Cu}_2\text{I}_4]$, Cg – центроид). Оба комплекса демонстрируют очень слабую красную эмиссию (раздел 3.3.6), которая, видимо, обусловлена заметным отклонением геометрии катиона $[\text{CuL}^1_2]^+$ от тетраэдрической. Это отклонение более выражено (Рис. 87), чем в комплексе $[\text{CuL}^{14}]_2(\text{BF}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (раздел 3.3.2) что способствует сдвигу эмиссии комплексов меди(I) с L^1 в длинноволновую область по сравнению с эмиссией $[\text{CuL}^{14}]_2(\text{BF}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$.

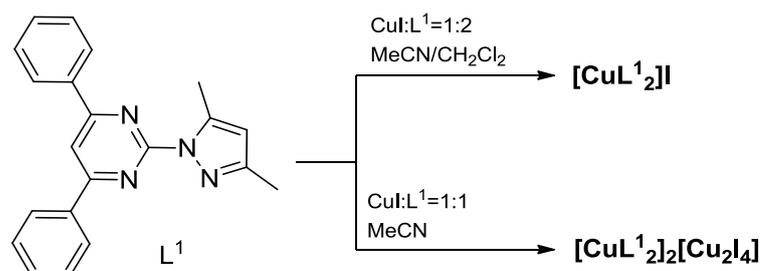


Рис. 86. Синтез комплексов меди(I) с лигандом L^1 .

Таблица 3. Основные длины связей и торсионные углы в структурах комплексов $[\text{CuL}^5\text{Cl}_2]$, $[\text{CuL}^5\text{Br}_2]$, $[\text{CuL}^5(\text{MeCN})\text{Br}]$, $[\text{CuL}^5(\text{MeCN})\text{I}]$, $[\text{CuL}^1_2]\text{I}$ и $[\text{CuL}^1_2]_2[\text{Cu}_2\text{I}_4]$ (две независимых молекулы).

	$\text{Cu}-\text{N}^2(\text{pz})$	$\text{Cu}-\text{N}^3(\text{pym})$	$\text{N}^2(\text{pz})-\text{N}^1(\text{pz})-\text{C}^2(\text{pym})-\text{N}^1(\text{pym})$
$[\text{CuL}^5\text{Cl}_2]$	1.986	2.027	9.4
$[\text{CuL}^5\text{Br}_2]$	1.984	2.015	10.0
$[\text{CuL}^5(\text{MeCN})\text{Br}]$	2.111	2.116	14.1
$[\text{CuL}^5(\text{MeCN})\text{I}]$	2.096	2.101	16.0
$[\text{CuL}^1_2]\text{I}$	1.948	2.223	10.6
$[\text{Cu}(1)\text{L}^1_2]_2[\text{Cu}_2\text{I}_4] \cdot 2\text{MeCN}$	1.940	2.195	6.3
	1.932	2.252	11.8
$[\text{Cu}(2)\text{L}^1_2]_2[\text{Cu}_2\text{I}_4] \cdot 2\text{MeCN}$	1.944	2.213	3.2
	1.936	2.258	9.5

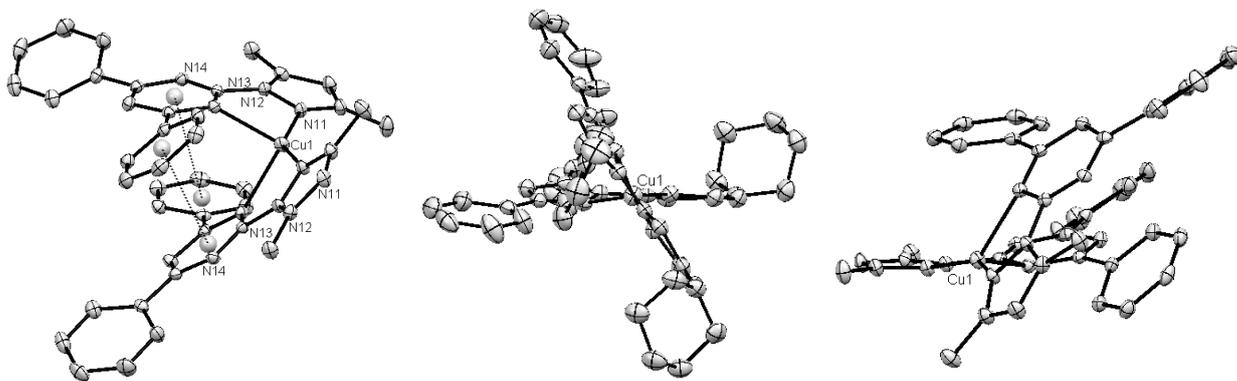


Рис. 87. Строение катиона $[\text{CuL}_2]^+$ в структуре $[\text{CuL}_2]\text{I}$ (слева). Сравнение искажения комплексных катионов в структурах $[\text{CuL}_2](\text{BF}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (по центру) и $[\text{CuL}_2]\text{I}$ (справа) (вид вдоль плоскости дальней молекулы лиганда).

Переход от лиганда L^5 к лиганду L^1 (т.е. замена фенильных групп на метильные в пиразольном фрагменте молекулы) в комплексах иодида меди(I) привёл к сильному изменению строения комплексов. Если комплексы иодида и бромид меди(I) с L^5 содержат одну молекулу L^5 , координированный галогенид-анион и координированную молекулу MeCN , то комплексы с L^1 в координационной сфере атома меди содержат две координированные молекулы пиразол-пиримидинового лиганда, иодид-ион при этом не координирован.

3.1.3. Комплексы меди(II) с 4,6-бис(1H-пиразол-1-ил)пиримидинами

Комплексы меди(II) с 4,6-бис(1H-пиразол-1-ил)пиримидинами синтезировали путем взаимодействия соответствующих солей $\text{Cu}(\text{II})$ и лигандов L^4 и L^6 в этанольных растворах при нагревании (Рис. 88) [231,232]. Принимая во внимание возможную мостиковую лигандную функцию соединений L^4 и L^6 , при синтезе использовали мольные соотношения металл : лиганд 2 : 1 и 3 : 1. По данным химического анализа состав полученных комплексов может быть представлен формулами $\text{Cu}_2\text{L}^4\text{Br}_4$, $\text{Cu}_2\text{L}^6\text{Cl}_4$ и $\text{Cu}_2\text{L}^6\text{Br}_4$, что дает основание для предположения о двухъядерном строении комплексов. Соединения отличаются малой растворимостью и получены с высокими выходами. Видимо, это является причиной того, что мы не наблюдали восстановления комплексов бромид меди(II) с этими лигандами в наших экспериментах.

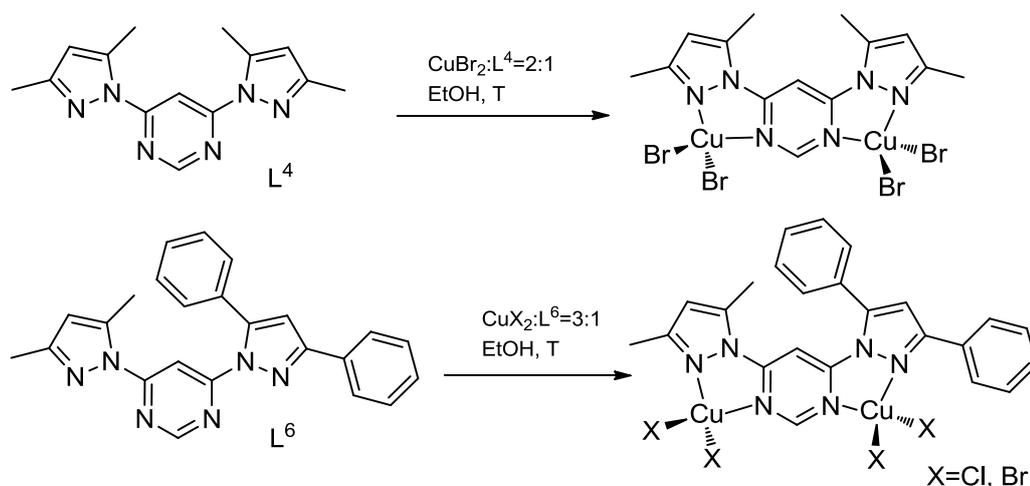


Рис. 88. Синтез и предполагаемое строение комплексов $\text{Cu}_2\text{L}^4\text{Br}_4$, $\text{Cu}_2\text{L}^6\text{Cl}_4$ и $\text{Cu}_2\text{L}^6\text{Br}_4$.

Предполагаемое строение комплексов меди(II) с лигандами L^4 и L^6 устанавливали по данным ИК-спектроскопии и магнетохимии. В комплексах доминируют антиферромагнитные обменные взаимодействия между ионами Cu^{2+} . Магнитное поведение характерно для веществ,

обменные кластеры которых состоят из четного количества парамагнитных центров с одинаковым спином (Рис. 89). Исходя из полученных данных, мы предполагаем, что комплексы $\text{Cu}_2\text{L}^4\text{Br}_4$, $\text{Cu}_2\text{L}^6\text{Cl}_4$ и $\text{Cu}_2\text{L}^6\text{Br}_4$ имеют двухъядерное строение (Рис. 88)

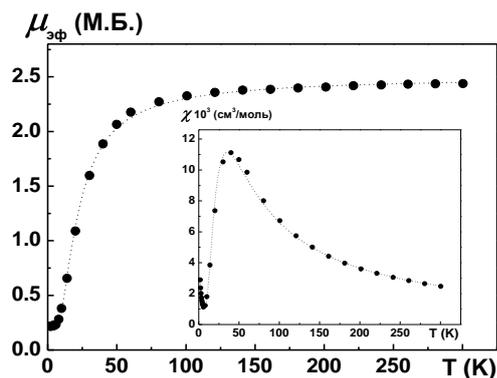


Рис. 89. Температурные зависимости $\mu_{\text{эф}}$ и χ (вставка) комплекса $\text{Cu}_2\text{L}^6\text{Br}_4$.

3.2. Комплексы меди(II) и меди(I,II) с тридентатными лигандами

Программа наших исследований в области координационной химии комплексов с пиразолилпиримидиновыми лигандами включала модификацию пиразолилпиримидинового остова путём введения заместителя, способного к координации, в положение 2 пиримидинового цикла. Это позволило нам перейти к N,N,N-тридентатным пиразолилпиримидиновым лигандам и к комплексам на их основе – неисследованной (до появления наших работ) области химии комплексов с пиразолилпиримидинами. Нами синтезированы две серии таких лигандов. Одна из них – 2-(пиридин-2-ил)-4(6)-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидины L^{36} , L^{23} , L^{27} (заметим, что лиганд L^{23} является пиридинильным аналогом лиганда L^2). Вторая серия – 2,4(6)-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидины L^3 , L^7 , L^{21} , L^{45} . 2-(Пиридин-2-ил)-4(6)-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидины и 2,4(6)-бис(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидины являются новыми классами N,N,N-тридентатным лигандов, при этом 2-(пиридин-2-ил)-4(6)-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидины интересны тем, что они объединяют три различных гетероцикла в одной молекуле. 2-(Пиридин-2-ил)-4(6)-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидины можно рассматривать как центральную часть семейства, включающего 2,4(6)-бис(пиридин-2-ил)пиримидины, 2-(пиридин-2-ил)-4(6)-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидины и 2,4(6)-бис(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидины. Хотя 2,4(6)-бис(пиридин-2-ил)пиримидины исследовались как лиганды [233-237], однако, если мы сравним три класса лигандов (содержащих центральный пиримидиновый фрагмент) обсуждаемого семейства с аналогичными лигандами, содержащими центральный пиридинильный фрагмент, т.е. производными терпиридина, 6-(1*H*-пиразол-1-ил)-2-(пиридин-2-ил)пиридина и 2,6-бис(1*H*-пиразол-1-ил)пиридина, которые являются популярными классами лигандов, то мы можем констатировать лишь наличие лакуны в координационной химии комплексов металлов с соответствующими пиримидиновыми аналогами. При этом производные пиримидина демонстрируют ряд особенностей, которые делают пиримидиновое ядро перспективной платформой для синтеза новых классов лигандов. Во-первых, хотя методы функционализации пиримидина и пиридина практически идентичны, реакции нуклеофильного замещения и кросс-сочетания протекают на пиримидиновом ядре легче, чем на пиридиновом. Кроме этого, N,N,N-тридентатные лиганды с центральным пиримидиновым циклом допускают возможность синтеза изомерных лигандов, отличающихся лишь положением неодинаковых боковых фрагментов молекулы относительно центрального пиримидинового цикла, например, 6(4)-(1*H*-пиразол-1-ил)-2-(пиридин-2-

ил)пиримидинов и 2-(1*H*-пиразол-1-ил)-4(6)-(пиридин-2-ил)пиримидинов, и их аналогов. Такая возможность ”рокировки” неодинаковых боковых фрагментов молекул N,N,N-тридентатных лигандов отсутствует для соединений с центральным пиридиновым циклом. Такая возможность впервые будет использована нами при синтезе комплексов железа(II), демонстрирующих спиновый переход с термическим гистерезисом (см. ниже).

3.2.1. Комплексы меди(II) с 2-(пиридин-2-ил)-4(6)-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинами

4(6)-(1*H*-Пиразол-1-ил)-2-(пиридин-2-ил)пиримидины, как и их «фрагменты» – 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидины и 2-(пиридин-2-ил)пиримидины, исследовались как биологически-активные соединения [30,238-240]. Кроме этого, 2-(пиридин-2-ил)пиримидины использовались как аналитические реагенты ферроинового типа [241]. 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидины и 2-(пиридин-2-ил)пиримидины [242-245] исследовались и как лиганды. Заметим, что фунгицидная активность 2-(пиридин-2-ил)пиримидинов основывается на их способности связывать медь(II) и осуществлять трансмембранный перенос ионов Cu^{2+} в клетку [240].

Синтез. Рассмотрим синтез серии комплексов меди(II) с лигандом L^{23} – $[\text{CuL}^{23}\text{Cl}_2]$, $[\text{Cu}_2\text{L}^{23}\text{Cl}_4]$ и $[\text{Cu}_4\text{L}^{23}_2\text{Cl}_8]$ [246]. Это комплексы синтезировали по реакциям хлорида меди(II) с лигандом L^{23} в этанольных растворах (Рис. 90) Учитывая склонность хлоридных комплексов меди(II) к образованию олиго- и полиядерных структур, для синтеза комплексов мы применяли мольные соотношения металл : лиганд 1 : 1 и 2 : 1. При соотношении 1 : 1 мы выделяли в твёрдую фазу комплекс, имеющие ту же стехиометрию, $[\text{CuL}^{23}\text{Cl}_2]$. При использовании соотношения 2 : 1 в твёрдую фазу могут быть выделены два комплекса, имеющие стехиометрию 2 : 1 – двухъядерный комплекс $[\text{Cu}_2\text{L}^{23}\text{Cl}_4]$ и четырёхъядерный комплекс $[\text{Cu}_4\text{L}^{23}_2\text{Cl}_8]$. Фаза комплекса $[\text{Cu}_2\text{L}^{23}\text{Cl}_4]$ образуется немедленно при постепенном охлаждении раствора, содержащего CuCl_2 и L^{23} в соотношении 2 : 1. При выдерживании полученных кристаллов $[\text{Cu}_2\text{L}^{23}\text{Cl}_4]$ в контакте с маточным раствором эти кристаллы постепенно растворяются и при этом начинается образование новой кристаллической фазы – четырёхъядерного комплекса $[\text{Cu}_4\text{L}^{23}_2\text{Cl}_8]$. Полное превращение фазы $[\text{Cu}_2\text{L}^{23}\text{Cl}_4]$ в фазу $[\text{Cu}_4\text{L}^{23}_2\text{Cl}_8]$ происходит в течение нескольких дней, если раствор с монокристаллами $[\text{Cu}_2\text{L}^{23}\text{Cl}_4]$ выдерживается при комнатной температуре. Фаза четырёхъядерного комплекса $[\text{Cu}_4\text{L}^{23}_2\text{Cl}_8]$ может быть получена в рамках одностадийной процедуры без получения кристаллов $[\text{Cu}_2\text{L}^{23}\text{Cl}_4]$ на первой стадии. Для этого этанольный раствор, содержащий CuCl_2 и L^{23} в соотношении 2 : 1, необходимо концентрировать при аккуратном нагревании. Кристаллы комплекса $[\text{Cu}_4\text{L}^{23}_2\text{Cl}_8]$ как единственный продукт появляются по достижении насыщения раствора при нагревании. Наблюдения за порядком появления фаз $[\text{Cu}_2\text{L}^{23}\text{Cl}_4]$ и $[\text{Cu}_4\text{L}^{23}_2\text{Cl}_8]$ в системе $\text{CuCl}_2 - \text{L}^{23} - \text{EtOH}$ при соотношении металл : лиганд 2 : 1 при комнатной температуре, а также тот факт, что фаза $[\text{Cu}_4\text{L}^{23}_2\text{Cl}_8]$ образуется как единственный продукт в ходе кристаллизации при повышенной температуре, указывают на то, что фаза $[\text{Cu}_4\text{L}^{23}_2\text{Cl}_8]$ является продуктом термодинамического контроля, тогда как фаза $[\text{Cu}_2\text{L}^{23}\text{Cl}_4]$ – продуктом кинетического контроля. Четырёхъядерный комплекс $[\text{Cu}_4\text{L}^{23}_2\text{Cl}_8]$ формально может рассматриваться как продукт димеризации $[\text{Cu}_2\text{L}^{23}\text{Cl}_4]$. Если мы будем рассматривать фазы $[\text{Cu}_4\text{L}^{23}_2\text{Cl}_8]$ и $[\text{Cu}_2\text{L}^{23}\text{Cl}_4]$ как полиморфные модификации комплекса, имеющего стехиометрию металл : лиганд 2 : 1, $\text{Cu}_2\text{L}^{23}\text{Cl}_4$, то в данном случае можно отметить выполнение “правила плотностей” (полиморфная модификация с большей плотностью является более стабильной), поскольку плотность фазы $[\text{Cu}_4\text{L}^{23}_2\text{Cl}_8]$ выше, чем плотность фазы $[\text{Cu}_2\text{L}^{23}\text{Cl}_4]$.

Ситуация с синтезом комплексов $[\text{CuL}^{27}\text{Cl}_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CuL}^{27}\text{Cl}_2]$ и $[\text{Cu}_7\text{L}^{27}_4\text{Cl}_{12}][\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ является более сложной по сравнению с только что рассмотренной (Рис. 90) [246]. Действительно, реакция CuCl_2 с L^{27} при мольном соотношении металл : лиганд 1 : 1 в этанольных растворах приводит к выделению в твёрдую фазу полугидрата одноядерного комплекса той же стехиометрии, $[\text{CuL}^{27}\text{Cl}_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Интересно, что увеличение концентрации меди(II) в растворе до соотношения металл : лиганд 2 : 1 не приводит ни к получению двухъядерного комплекса $[\text{Cu}_2\text{L}^{27}\text{Cl}_4]$, ни к получению четырёхъядерного комплекса $[\text{Cu}_4\text{L}^{27}_2\text{Cl}_8]$ (гипотетические аналоги комплексов $[\text{Cu}_2\text{L}^{23}\text{Cl}_4]$ и $[\text{Cu}_4\text{L}^{23}_2\text{Cl}_8]$), но по-прежнему ведёт к образованию одноядерного полугидрата $[\text{CuL}^{27}\text{Cl}_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Внедрение молекул H_2O в кристаллическую структуру этого комплекса (чего мы не наблюдали для комплекса $[\text{CuL}^{23}\text{Cl}_2]$), возможно, связано с менее гидрофобным характером лиганда L^{27} по сравнению с L^{23} (последний содержит две метильные группы в положениях 3 и 5 пиразольного цикла). В попытке получения двух- или олигоядерного комплекса меди(II) с лигандом L^{27} мы увеличили соотношение металл : лиганд до 4 : 1. Поскольку уменьшение полярности растворителя часто рассматривается как способ получения комплексов, имеющих большее отношение металл : лиганд, в данном случае вместо этанола, который использовался как растворитель в предыдущих экспериментах, мы использовали смесь $\text{EtOH} : \text{CHCl}_3$. Однако, это привело к образованию безводного одноядерного комплекса $[\text{CuL}^{27}\text{Cl}_2]$. Только увеличение соотношения металл : лиганд до 8 : 1 и использование смеси $\text{EtOH} : \text{CHCl}_3$ привело к выделению в твёрдую фазу олигоядерного галокупратного комплекса, имеющего стехиометрию 2.25 : 1. По данным рентгеноструктурного анализа этот комплекс содержит семиядерный комплексный катион $[\text{Cu}_7\text{L}^{27}_4\text{Cl}_{12}]^{2+}$ и двухъядерный галокупратный анион $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$. Формула этого соединения может быть представлена как $[\text{Cu}_7\text{L}^{27}_4\text{Cl}_{12}][\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$.

Представляет интерес сравнение условий синтеза и состава комплексов хлорида меди(II) с лигандами L^{27} и L^{23} с условиями синтеза и составом аналогичного комплекса хлорида меди(II) с родственным лигандом L^{36} (Рис. 90) [247]. Если монокристаллы комплексов с лигандами L^{27} и L^{23} получают из этанола или смесей $\text{EtOH} : \text{CHCl}_3$ и при этом состав и строение сильно зависят от соотношения металл : лиганд, природы растворителя, температуры раствора и времени кристаллизации, то с комплексом с L^{36} ситуация совершенно иная. В этой системе в твёрдую фазу во всех случаях – независимо от соотношения металл : лиганд ($\text{Cu} : \text{L}^{36} = 1 : 1, 2 : 1$ и $20 : 1$) и природы растворителя – выделяется одноядерный комплекс $[\text{CuL}^{36}\text{Cl}_2]$. Монокристаллы комплекса получают в результате кристаллизации из смеси полярных растворителей $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}/\text{DMF}$. Кристаллизация этого соединения из таких растворителей, как MeOH , EtOH или смесь $\text{EtOH}/\text{CHCl}_3$ приводит лишь к выделению мелкокристаллического продукта. Разумно связать наблюдаемое различие в характере кристаллизации комплексов с природой заместителя в положении 6 пиримидинового цикла – если в лигандах L^{27} и L^{23} это метильная группа, то в лиганде L^{36} это аминогруппа. Присутствие этой группы должно понижать растворимость комплекса хлорида меди(II) в MeOH , EtOH и даже смеси $\text{EtOH}/\text{CHCl}_3$ по отношению к более полярной смеси $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}/\text{DMF}$, что ведёт к выделению мелкокристаллического продукта (в трёх первых случаях) вместо монокристаллов (в последнем случае). Другой важный момент, который необходимо упомянуть при анализе различий между системами $\text{CuCl}_2 - \text{L}^{27}$, $\text{CuCl}_2 - \text{L}^{23}$ и $\text{CuCl}_2 - \text{L}^{36}$ связан с влиянием мольного соотношения металл : лиганд на состав выделяемых продуктов. В случае $\text{CuCl}_2 - \text{L}^{36}$ изменение этого мольного соотношения при синтезе не приводит к выделению в твёрдую фазу иных продуктов, кроме одноядерного комплекса $[\text{CuL}^{36}\text{Cl}_2]$, тогда как в случае двух других систем мы

смогли выделить как одноядерные, так и олигоядерные комплексы. Возможная причина этого связана с тем, что в структуре соединения $[\text{CuL}^{36}\text{Cl}_2]$ аминогруппа молекулы лиганда образует водородные связи $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ с координированными атомами хлора, что препятствует образованию многоядерных ассоциатов. Этот фактор подробнее рассматривается при анализе структурных данных для комплексов хлорида меди(II) с лигандами L^{27} , L^{23} и L^{36} .

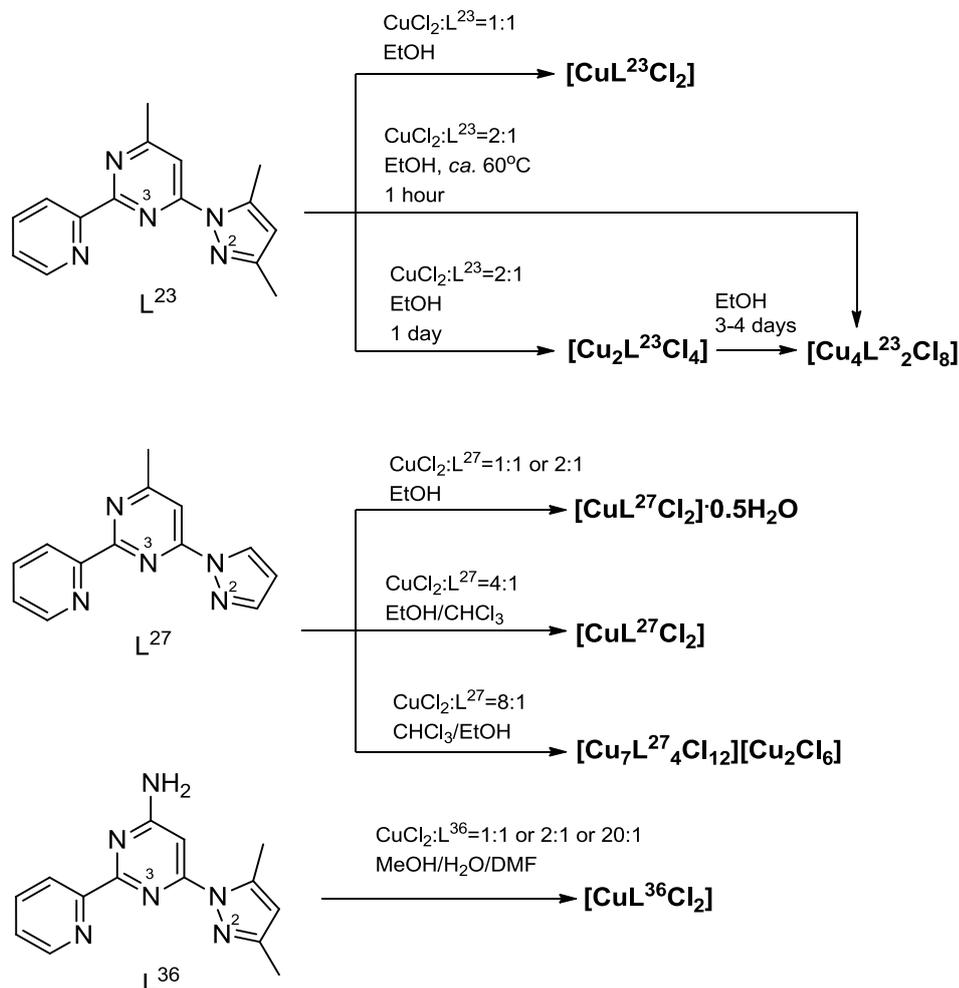


Рис. 90. Синтез комплексов меди(II) с тридентатными лигандами L^{36} , L^{23} и L^{27} .

Строение. Во всех соединениях хлорида меди(II) с лигандами L^{27} , L^{23} и L^{36} гетероароматические фрагменты и сами молекулы L^{27} , L^{23} и L^{36} являются практически плоскими. Молекулы этих лигандов координированы к ионам Cu^{2+} тридентатно-циклическим способом атомами N^3 пиримидинового, N пиридилного и N^2 пиразолильного циклов.

Фазы комплексов $[\text{CuL}^{27}\text{Cl}_2]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CuL}^{27}\text{Cl}_2]$, $[\text{CuL}^{23}\text{Cl}_2]$ и $[\text{CuL}^{36}\text{Cl}_2]$ состоят из одноядерных молекул (Рис. 91). Элементарная ячейка комплекса $[\text{CuL}^{23}\text{Cl}_2]$ содержит две кристаллографически-независимых молекулы $[\text{CuL}^{23}\text{Cl}_2]$. Координационный узел атомов меди в структурах этих соединений представляет собой несколько искажённую квадратную пирамиду, образованную тремя донорными атомами молекул органических лигандов и двумя атомами хлора, CuN_3Cl_2 . Такое строение координационного узла подтверждается параметром искажения координационного узла атома металла с КЧ 5, $\tau = (\beta - \alpha)/60$, где α и β – два самых больших угла в координационной сфере, $\tau = 1$ для тригональной бипирамиды и $\tau = 0$ для квадратной пирамиды ($\tau = 0.13$ для $[\text{CuL}^{27}\text{Cl}_2]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, 0.08 для $[\text{CuL}^{27}\text{Cl}_2]$, 0.15 и 0.068 для двух кристаллографически независимых молекул $[\text{CuL}^{23}\text{Cl}_2]$, 0.13 для $[\text{CuL}^{36}\text{Cl}_2]$) [248]. В структуре комплекса $[\text{CuL}^{36}\text{Cl}_2]$ хлорид-ионы, находящиеся в вершине квадратной пирамиды (Cl11), участвуют в образовании водородных связей

N–H···Cl с аминогруппами соседних молекул $[\text{CuL}^{36}\text{Cl}_2]$. Эти водородные связи способствуют как образованию супрамолекулярных ассоциатов $\{[\text{CuL}^{36}\text{Cl}_2]\}_2$ (Рис. 91), так и сшивке этих ассоциатов в трёхмерную супрамолекулярную структуру. Вероятно, вовлечение вершинных хлорид-ионов в образование водородных связей с образованием вышеупомянутых ассоциатов препятствует образованию олиго- или многоядерных галокупратных структур, обнаруженных нами для комплексов меди(II) с лигандами L^{23} и L^{27} .

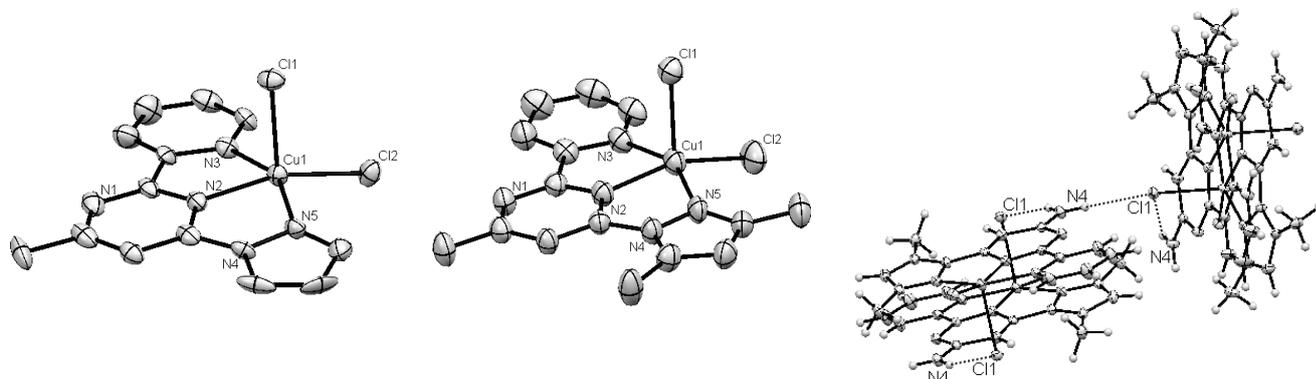


Рис. 91. Строение молекул $[\text{CuL}^{27}\text{Cl}_2]$ (слева, структура $[\text{CuL}^{27}\text{Cl}_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) и $[\text{CuL}^{23}\text{Cl}_2]$ (по центру). Водородные связи N–H···Cl (отмечены пунктиром) в структуре $[\text{CuL}^{36}\text{Cl}_2]$ (справа).

Молекула комплекса $[\text{Cu}_2\text{L}^{23}\text{Cl}_4]$ имеет двухъядерное строение (Рис. 92). Координационный полиэдр атома меди, который координирует молекулу L^{23} , Cu1, представляет собой искажённую квадратную пирамиду ($\tau = 0.29$) CuN_3Cl_2 . Дополнительный контакт с атомом Cl3(0.5-x,0.5+y,0.5-z) ($\text{Cu1} \cdots \text{Cl3}$ 2.966 Å) дополняет координационный узел этого атома меди до сильно искажённого октаэдра. Второй атом меди, Cu2, соединен с первым двумя хлоридными мостиками. Этот атом находится в искажённо-тетраэдрическом окружении (сплюснутый тетраэдр), образованном четырьмя атомами хлора (два мостиковых, два концевых).

Структура фазы комплекса $[\text{Cu}_4\text{L}^{23}_2\text{Cl}_8]$ образована четырёхъядерными молекулами $[\text{Cu}_4\text{L}^{23}_2\text{Cl}_8]$ (Рис. 92). Четыре атома меди соединены в цепочку двойными (между внутренними атомами меди) и одинарными (между внутренними и внешними атомами меди) хлоридными мостиками. Координационный узел внешних атомов цепочки, Cu1, представляет собой искажённую квадратную пирамиду ($\tau = 0.19$), сформированную двумя атомами хлора (мостиковый и концевой) и тремя атомами N координированных молекул L^{23} . Поскольку расстояние $\text{Cu2}-\text{Cl1}$ (2.246 Å) типично для расстояний $\text{Cu}-\text{Cl}_{\text{концевой}}$ в анионе $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ и, в то же время, значительно короче, чем расстояние $\text{Cu1}-\text{Cl1}$ (2.708 Å), то формально молекулярную структуру комплекса $\text{Cu}_4\text{L}^{23}_2\text{Cl}_8$ можно рассматривать как образованную двумя практически плоскими катионами $[\text{CuL}^{23}\text{Cl}]^+$, сшитыми в четырёхъядерную молекулу мостиковыми анионами $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$.

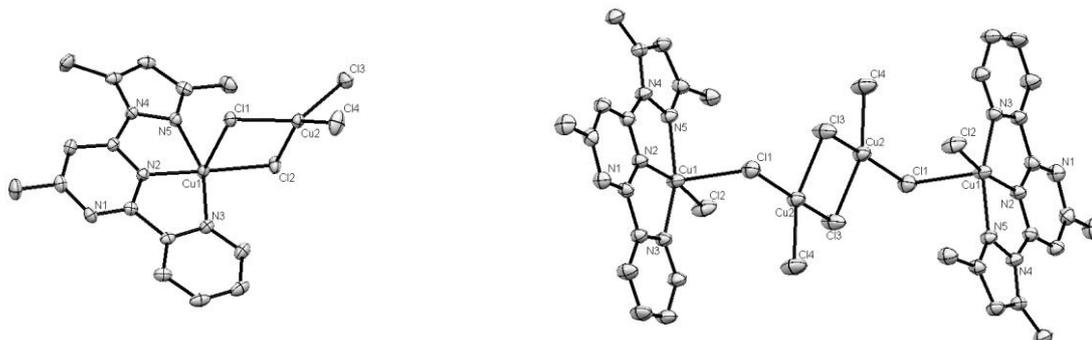


Рис. 92. Строение молекул $[\text{Cu}_2\text{L}^{23}\text{Cl}_4]$ (слева) и $[\text{Cu}_4\text{L}^{23}_2\text{Cl}_8]$ (справа).

В отличие от других комплексов меди(II) рассматриваемой серии комплексов кристаллическая структура комплекса $[\text{Cu}_7\text{L}^{27}_4\text{Cl}_{12}][\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ является ионной. Она состоит из семиядерного катиона $[\text{Cu}_7\text{L}^{27}_4\text{Cl}_{12}]^{2+}$ (Рис. 93) и двухъядерного аниона $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$. Структуру центросимметричного семиядерного катиона $[\text{Cu}_7\text{L}^{23}_4\text{Cl}_{12}]^{2+}$ формально можно рассматривать как образованную линейным трёхъядерным галокупратным анионом $[\text{Cu}_3\text{Cl}_8]^{2-}$, сшивающим четыре практически плоских катиона $[\text{CuL}^{27}\text{Cl}]^+$. Это несколько напоминает ситуацию, наблюдаемую для четырёхъядерного комплекса $[\text{Cu}_4\text{L}^{23}_2\text{Cl}_8]$. Действительно, все длины связей Cu–Cl внутри фрагмента $[\text{Cu}_3\text{Cl}_8]^{2-}$ находятся в диапазоне 2.24 – 2.36 Å, а связи Cu–Cl в периферийных фрагментах $[\text{CuL}^{27}\text{Cl}]^+$ имеют длины 2.21 и 2.24 Å. Наконец, кратчайшие расстояния Cu–Cl между центральным фрагментом $[\text{Cu}_3\text{Cl}_8]^{2-}$ и периферийными катионами $[\text{CuL}^{27}\text{Cl}]^+$ намного длиннее вышерассмотренных, 2.73 – 2.83 Å. Два концевых фрагмента $[\text{CuL}^{27}\text{Cl}]^+$ связаны с боковыми атомами меди центрального трёхъядерного фрагмента двойными хлоридными мостиками, два других концевых фрагмента $[\text{CuL}^{27}\text{Cl}]^+$ – одинарными.

Координационный узел атомов меди в четырех периферийных фрагментах $[\text{CuL}^{27}\text{Cl}]^+$ – искажённая квадратная пирамида CuN_3Cl_2 , $\tau = 0.36$ и 0.18 для двух кристаллографически независимых атомов Cu1 и Cu2. Два боковых атома меди в центральном трёхъядерном фрагменте семиядерного катиона, Cu3 и Cu3(1-x,2-y,1-z), также находятся в искажённом квадратно-пирамидальном окружении, образованном лишь атомами хлора, $\tau = 0.24$. Наконец, координационный узел центрального атома меди в трёхъядерном фрагменте $[\text{Cu}_3\text{Cl}_8]^{2-}$, Cu4, представляет собой квадрат CuCl_4 . Насколько мы знаем, катион $[\text{Cu}_7\text{L}^{27}_4\text{Cl}_{12}]^{2+}$ является первым примером изолированного семиядерного комплекса хлорида меди(II) с такой геометрией (Рис. 93).

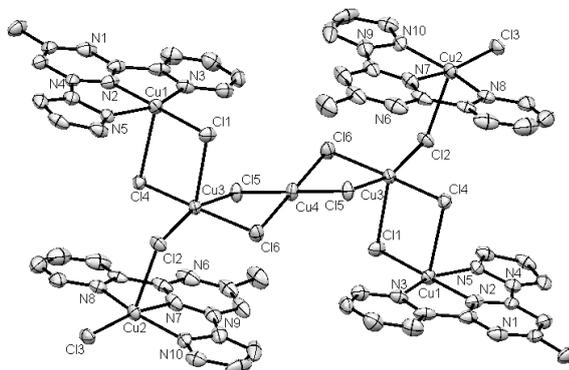


Рис. 93. Строение семиядерного катиона $[\text{Cu}_7\text{L}^{27}_4\text{Cl}_{12}]^{2+}$ в структуре $[\text{Cu}_7\text{L}^{27}_4\text{Cl}_{12}][\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$.

Электроспрей масс-спектрометрия. Электроспрей масс-спектрометрия (ESI-MS) является одним из методов изучения растворов комплексных соединений [249,250]. Учитывая этот момент, а также тот факт, что комплексы хлорида меди(II) с лигандами L^{36} , L^{23} и L^{27} имеют, подчас, весьма сложное строение в твёрдой фазе, мы применили этот метод для исследования систем $\text{CuCl}_2 - \text{L}^{36}$, $\text{CuCl}_2 - \text{L}^{23}$ и $\text{CuCl}_2 - \text{L}^{27}$.

Спектры смесей в катионной области показывают наличие протонированных комплексных форм, имеющих стехиометрию металл : лиганд 1 : 1 и 1 : 2 [246]. Пик формы $[\text{CuL}^n\text{Cl}]^+$ ($\text{L}^n = \text{L}^{27}$, L^{23}) детектируется как самый интенсивный в спектре независимо от соотношения металл : лиганд. Спектры, полученные для растворов лигандов L^n ($\text{L}^n = \text{L}^{27}$, L^{23}) содержат пики форм $[\text{HL}^n]^+$ и $[\text{NaL}^n]^+$. Обнаружение натрийсодержащих форм связано, по-видимому, с экстракцией ионов Na^+ из стеклянной посуды либо их наличием в этиловом спирте, который может содержать эти ионы в небольших концентрациях [251,252]. Интересно, что спектры растворов $\text{CuCl}_2 : \text{L}^{27} = 1 : 1$ (EtOH) и $\text{CuCl}_2 : \text{L}^{23} = 1 : 1$ (EtOH) содержат малоинтен-

сивные пики медь(II)-содержащих форм с лигандами L^{OEt} , L^{OH} (L^{OEt} = 2-(пиридин-2-ил)-4-этокси-6-метилпиримидин, L^{OH} = 2-(пиридин-2-ил)-4-гидрокси-6-метилпиримидин) и пики разнолигандных комплексов. При этом спектры этанольных растворов свободных лигандов L^{23} и L^{27} не демонстрируют сигналов форм $[HL^{OEt}]^+$ и $[HL^{OH}]^+$. Таким образом, комплексные формы, содержащие лиганды L^{OEt} и L^{OH} , образуются в реакциях L^{27} и L^{23} с EtOH и H_2O в условиях масс-спектрометрических экспериментов в присутствии меди(II), которая может играть роль катализатора. Чтобы проверить атрибуцию соответствующих пиков в масс-спектрах, мы специально синтезировали L^{OEt} и записали электроспрей масс-спектры этанольных растворов L^{OEt} и растворов $Cu : L^{OEt} = 1 : 1$ (EtOH). Полученные масс-спектральные данные оказались в прекрасном согласии с нашей атрибуцией пиков. Спектр свободного лиганда L^{OEt} , наряду с пиком формы $[HL^{OEt}]^+$, содержит пик гидроксил-содержащей формы $[HL^{OH}]^+$. Она образуется, очевидно, лишь в условиях электроспрей масс-спектрометрического эксперимента, поскольку ни ИК-спектр, ни ЯМР спектр исходного L^{OEt} не детектируют соответствующих гидроксипиримидиновых/пиримидиновых примесей.

Электроспрей масс-спектры исследуемых растворов в анионной области обнаружили присутствие хлорокупратных форм, $[CuCl_3]^-$ и $[CuCl_2]^-$ [246]. Поскольку хлоридные комплексы меди(I) нестабильны в растворах в воздушной среде, обнаружение форм комплексов меди(I) в спектрах может быть связано с восстановлением Cu(II) в условиях эксперимента, что подтверждается литературными данными [253]. Двух- и олигоядерные формы, $[Cu_2Cl_5]^-$, $[Cu_3Cl_7]^-$ и $[Cu_4Cl_9]^-$, детектируются только в спектрах двух систем, $Cu : L^{27} = 8 : 1$ (EtOH/ $CHCl_3$) и $Cu : L^{23} = 4 : 1$ (EtOH/ $CHCl_3$). Хотя интенсивность соответствующих пиков невелика, обнаружение этих форм в спектрах коррелирует с присутствием заметного избытка меди(II) по отношению к стехиометрии выделяемых в этих условиях комплексов.

Мы сравнили полученные данные с результатами исследования системы $CuCl_2 - L^{36}$ (MeOH/ H_2O /DMF (10/10/1)) при мольных соотношениях металл : лиганд 1 : 1 и 20 : 1 [247]. Спектр раствора, содержащего реагенты в соотношении 1 : 1, в катионной области демонстрирует интенсивный пик одноядерной формы $[CuL^{36}Cl]^+$. Интенсивность других пиков намного меньше. Пики при более низких значениях m/z соответствуют формам $[CuL^{36}]^{2+}$, $[CuL^{36}(H_2O)]^{2+}$, $[CuL^{36}(DMF)]^{2+}$ и $[CuL^{36}_2]^{2+}$. Спектр раствора с соотношением реагентов 1 : 1 в анионной области содержит пик аниона $[CuCl_3]^-$ и малоинтенсивный пик, соответствующий медь(I)-содержащему аниону $[CuCl_2]^-$. Спектр раствора, содержащего реагенты в соотношении 20 : 1 в катионной области имеет пики катионов $[Cu(DMF)_2]^+$ и $[CuCl(DMF)_2]^+$. Менее интенсивные пики указывают на образование катионов $[Cu(DMF)]^+$ и $[CuCl(DMF)]^+$. В спектре наблюдается также пик $[CuL^{36}Cl]^+$. Спектр этого раствора (20 : 1) в анионной области содержит пики одноядерных хлорокупратных анионов $[CuCl_2]^-$ и $[CuCl_3]^-$. Наряду с ними детектируются пики двух- и трёхъядерных хлорокупратов $[Cu_2Cl_5]^-$ и $[Cu_3Cl_7]^-$.

Таким образом, олигоядерные галокупратные формы детектируются во всех системах с избытком хлорида меди(II) по отношению к N,N,N-тридентатным лигандам. Эти формы являются, фактически, строительными фрагментами олигоядерных структур, наблюдаемых нами в кристаллах соответствующих комплексов меди(II) с лигандами L^{23} и L^{27} . В системе же $CuCl_2 - L^{36}$ в твёрдую фазу при любых соотношениях металл : лиганд выделяется только одноядерный комплекс $[CuL^{36}Cl_2]$, а не гипотетические олигоядерные комплексы – аналоги олигоядерных комплексов хлорида меди(II) с лигандами L^{23} и L^{27} . Мы полагаем, что фактором, ответственным за такое отличие, является наличие аминогруппы в структуре лиганда L^{36} вместо метильных групп в

структурах его аналогов L^{23} и L^{27} . Образование водородных связей $N-H \cdots Cl$, наблюдаемое нами в твёрдой фазе $[CuL^{36}Cl_2]$, по-видимому, препятствует образованию олигодерных комплексов с лигандом L^{36} несмотря на наличие двух- и трёхъядерных галокупратных анионов в растворе.

3.2.2. Комплексы меди(II) и меди(I,II) с 2,4(6)-бис(1H-пиразол-1-ил)пиримидинами

Соединения L^3 и L^7 можно рассматривать как аналоги соединений L^{23} , L^{27} и L^{36} . В отличие от последних, в положении 2 пиримидинового цикла они содержат пиразолильную группу, что позволяет им выступать в качестве N,N,N-тридентатных лигандов при их координации к ионам металлов [231]. Поскольку лиганды L^3 и L^7 не содержат аминогруппы в структуре лигандного остова, мы полагали возможным образование как одно- так и олигодерных комплексов с этими лигандами, подобно тому, как это было найдено нами для комплексов меди(II) с лигандами L^{23} и L^{27} .

Синтез. Синтез комплексов меди(II) с лигандами L^3 и L^7 показан на Рис. 94. Реакции, проводимые при мольном соотношении реагентов металл : лиганд 1 : 1, приводят к выделению комплексов такой же стехиометрии. Увеличение соотношения металл : лиганд (2 : 1 в системе $CuCl_2 - L^3$, 6 : 1 в системах $CuCl_2 - L^7$ и $CuBr_2 - L^7$) приводит к выделению комплексов, имеющих стехиометрию металл : лиганд 2 : 1 – двухъядерного комплекса $[Cu_2L^3(OH_2)Cl_4]$, четырёхъядерного комплекса $[Cu_4L^7_2Cl_8]$ и координационного полимера $[Cu_2L^7Br_4]_n$. Выдерживание комплекса $[Cu_2L^3(OH_2)Cl_4]$ при 140 – 150°C приводит к его дегидратации, состав продукта по данным элементного анализа соответствует безводному продукту $Cu_2L^3Cl_4$. Кристаллизация $Cu_2L^3Cl_4$ из смеси MeCN/ $CHCl_3$ приводит к получению кристаллов координационного полимера $[Cu_3L^3Cl_6]_n$. Реакция соединения CuL^3Cl_2 с CuCl в ацетонитриле приводит к образованию двухъядерного смешанновалентного комплекса $[Cu_2L^3Cl_3]$.

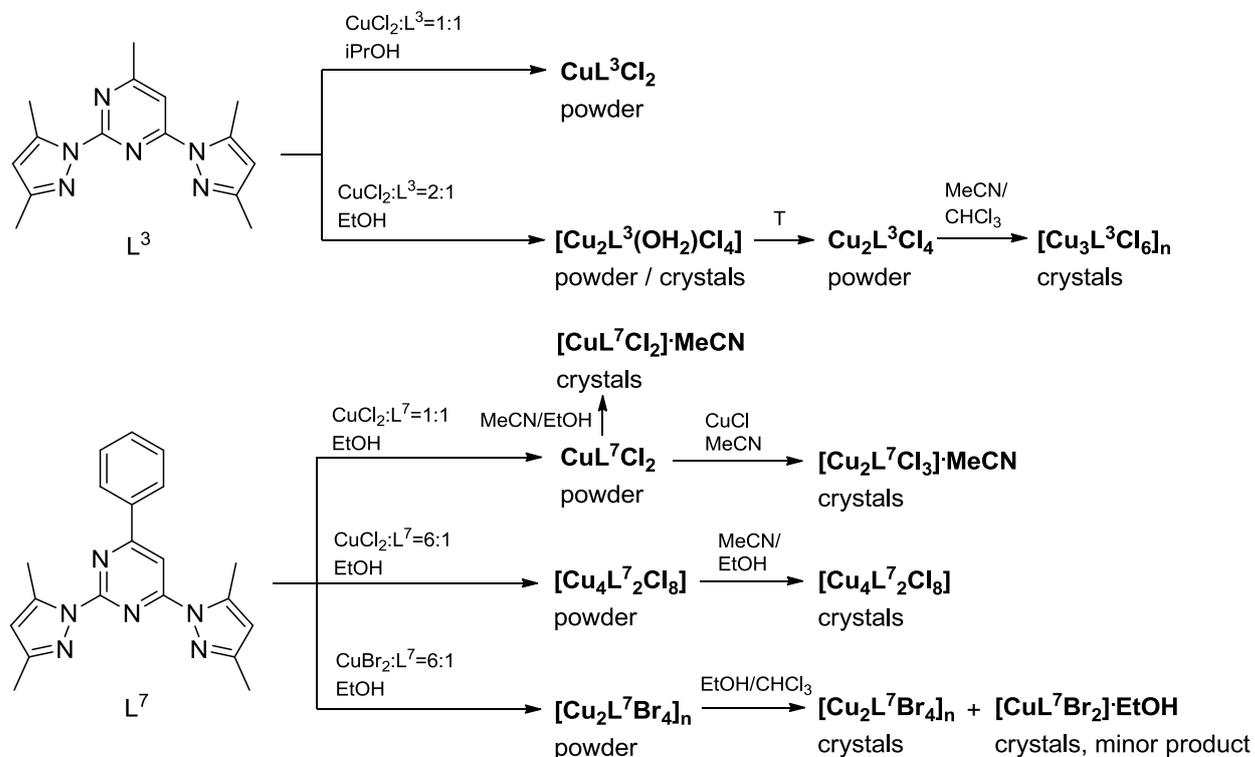


Рис. 94. Синтез комплексов меди(II) и меди(I,II) с тридентатными лигандами L^3 и L^7 .

Строение. По данным рентгеноструктурного анализа молекулы L^3 и L^7 выступают в качестве N,N,N-тридентатных лигандов (Рис. 95-98). Лигандный остов является практически плоским. Комплекс $[Cu_2L^3(OH_2)Cl_4]$ имеет двухъядерное строение, ионы Cu^{2+} связаны друг

с другом благодаря мостиковой координации хлорид-иона (Рис. 95). К одному иону Cu^{2+} координирована молекула L^3 и два хлорид-иона (координационный узел искажённая квадратная пирамида, $\tau = 0.13$), к другому хлорид-иону координированы три хлорид-иона и молекула H_2O . Структуру полимерного комплекса $[\text{Cu}_3\text{L}^3\text{Cl}_6]_n$ можно рассматривать, как образованную четырёхъядерными хлорокупратными фрагментами и фрагментами $\{\text{CuL}^3\text{Cl}\}$, осуществляющими сшивку четырёхъядерных фрагментов в полимерную структуру (Рис. 95,96). Координационный узел атомов Cu1 и Cu2 в структуре – искажённая квадратная пирамида ($\text{Cu1N}_3\text{Cl}_2$, $\tau = 0.09$; Cu2Cl_5 , $\tau = 0.04$), атомов Cu3 – искажённый квадрат CuCl_4 .

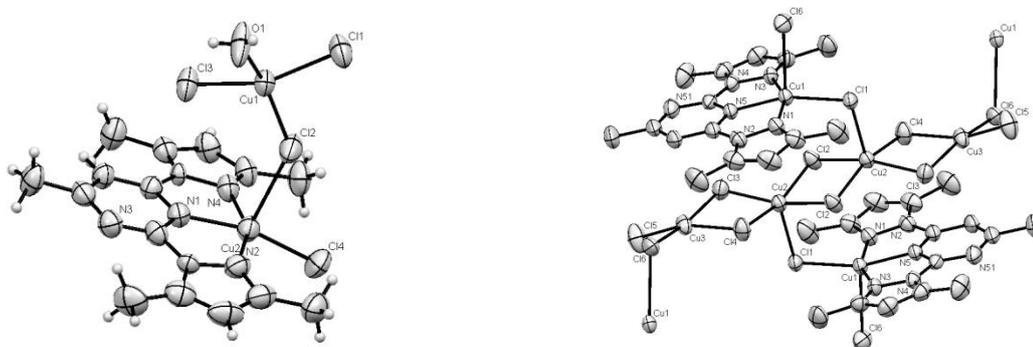


Рис. 95. Молекула $[\text{Cu}_2\text{L}^3(\text{OH}_2)\text{Cl}_4]$ (слева) и фрагмент полимерной цепочки в структуре $[\text{Cu}_3\text{L}^3\text{Cl}_6]_n$ (справа).

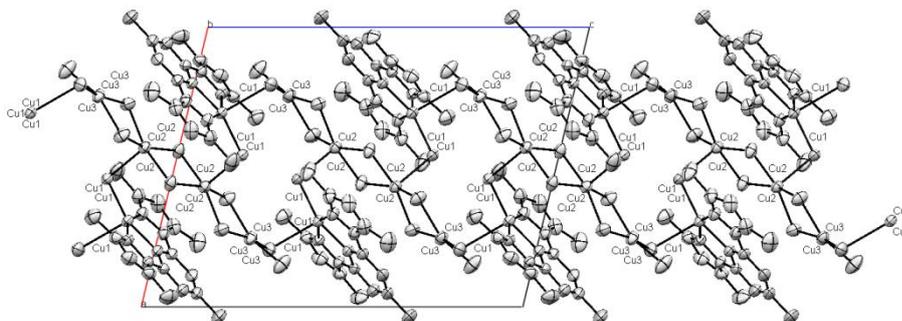


Рис. 96. Полимерная цепочка в структуре $[\text{Cu}_3\text{L}^3\text{Cl}_6]_n$.

Комплекс $[\text{CuL}^7\text{Cl}_2] \cdot \text{MeCN}$ является одноядерным (координационный узел – тригональная пирамида CuN_3Cl_2 , $\tau = 0.71$), его смешанновалентный аналог $[\text{Cu}_2\text{L}^7\text{Cl}_3] \cdot \text{MeCN}$ – двухъядерным (Рис. 97). Структурные данные для $[\text{Cu}_2\text{L}^7\text{Cl}_3] \cdot \text{MeCN}$ указывают на нахождение иона Cu^+ в линейном фрагменте $\text{Cl1}-\text{Cu2}-\text{Cl3}$. Координационный узел атома Cu1 – искажённая квадратная пирамида $\text{Cu1N}_3\text{Cl}_2$ ($\tau = 0.13$). Расстояние $\text{Cu1}-\text{Cl1}$ (2.665 Å) заметно превышает расстояние $\text{Cu2}-\text{Cl1}$ (2.096 Å) и, таким образом, структуру этого комплекса можно рассматривать, как образованную за счёт координации аниона CuCl_2^- к катиону $[\text{CuL}^7\text{Cl}]^+$.

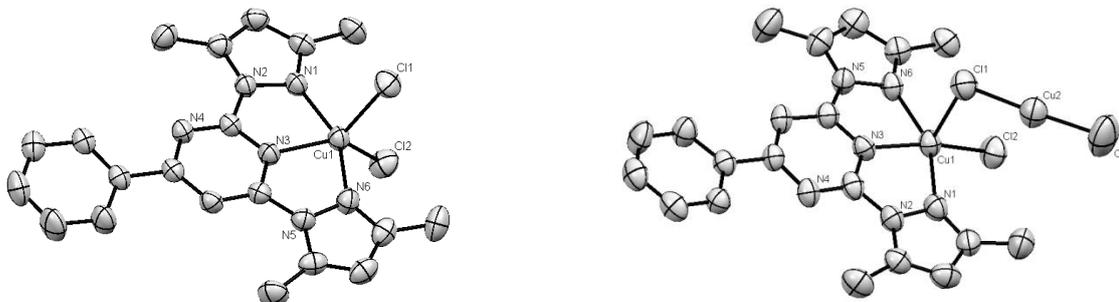


Рис. 97. Молекулы $[\text{CuL}^7\text{Cl}_2]$ (слева) и $[\text{Cu}_2\text{L}^7\text{Cl}_3]$ (справа). Атомы Н и молекулы ацетонитрила не показаны.

Структура комплекса $[\text{Cu}_4\text{L}^7_2\text{Cl}_8]$ имеет значительное сходство со структурой комплекса $[\text{Cu}_4\text{L}^{23}_2\text{Cl}_8]$. Она образована четырёхъядерными молекулами $[\text{Cu}_4\text{L}^7_2\text{Cl}_8]$ (Рис. 98). Четыре

атома меди соединены в цепочку двойными (между внутренними атомами меди) и одинарными (между внутренними и внешними атомами меди) хлоридными мостиками. Координационный узел внешних атомов цепочки, Cu1, представляет собой искажённую квадратную пирамиду ($\tau = 0.03$), сформированную двумя атомами хлора (мостиковый и концевой) и тремя атомами N координированных молекул L^{23} . Поскольку расстояние Cu2–Cl3 (2.233 Å) типично для расстояний Cu–Cl_{концевой} в анионе $[Cu_2Cl_6]^{2-}$ и, в то же время, значительно короче, чем расстояние Cu1–Cl3 (2.639 Å), то формально молекулярную структуру комплекса $[Cu_4L^{23}_2Cl_8]$ можно рассматривать как образованную двумя катионами $[CuL^7Cl]^+$, сшитыми в четырёхъядерную молекулу мостиковыми анионами $[Cu_2Cl_6]^{2-}$.

Комплекс $[Cu_2L^7Br_4]_n$ имеет цепочно-полимерное строение благодаря мостиковой функции бромид-ионов (Рис. 98). Координационный узел атома Cu1 – искажённая тригональная бипирамида CuN_3Br_2 ($\tau = 0.91$), атома Cu2 – искажённый тетраэдр $CuBr_2$. Комплекс $[CuL^7Br_2] \cdot EtOH$, полученный в качестве побочного продукта при кристаллизации соединения $[Cu_2L^7Br_4]_n$, имеет одноядерное строение, координационный узел атома меди – искажённая тригональная бипирамида CuN_3Br_2 ($\tau = 0.78$).

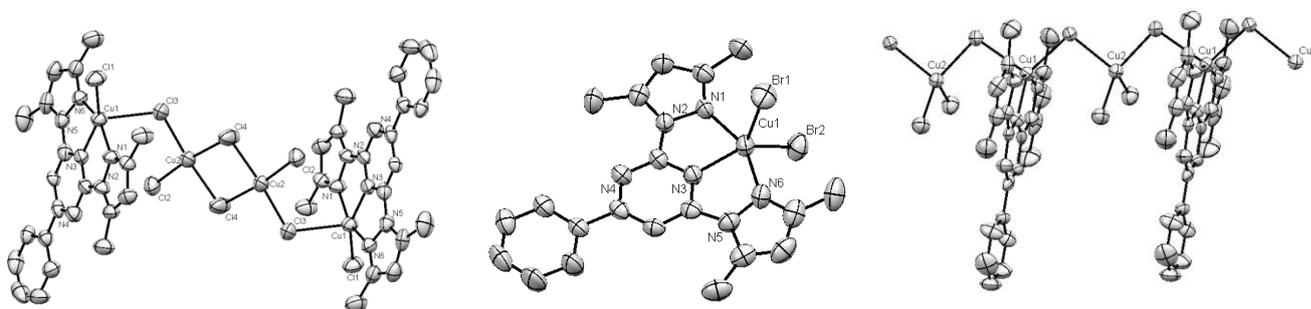


Рис. 98. Молекула $[Cu_4L^7_2Cl_8]$ (слева), молекула $[CuL^7Br_2]$ (по центру) и фрагмент цепочки $[Cu_2L^7Br_4]_n$ (справа).

Лиганды L^3 и L^7 содержат две 3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ильные группы в положениях 2 и 4(6) пиримидинового цикла. При N,N,N-тридентатной координации молекул L^3 и L^7 к ионам металлов эти группы могут несколько по-разному отклоняться от пиримидинового цикла. Это проявляется в заметном отличии расстояний между атомом C5 пиразольного цикла, находящегося в положении 2 пиримидинового цикла, и атомом N пиримидинового цикла, не участвующим в координации ($C5(pz) \cdots N(pym)$), и, с другой стороны, атомом C5 пиразольного цикла, находящегося в положении 4(6) пиримидинового цикла, и соседней C–H группой пиримидинового цикла ($C5(pz) \cdots C(pym)$) (Рис. 99, Табл. 4).

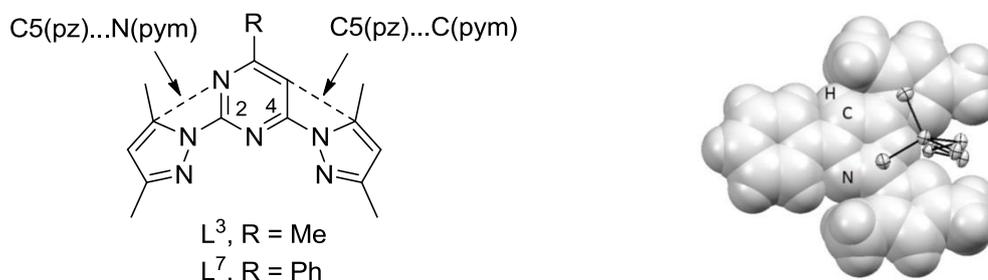


Рис. 99. Расстояния $C5(pz) \cdots N(pym)$ и $C5(pz) \cdots C(pym)$ в молекулах комплексов меди с лигандами L^3 и L^7 .

Во всех структурно охарактеризованных нами комплексах меди(II) с лигандами L^3 и L^7 расстояние $C5(pz) \cdots N(pym)$ на 0.07 – 0.18 Å меньше чем расстояние $C5(pz) \cdots C(pym)$. Это отражает большее отклонение пиразолильной группы, находящейся в положении 4(6) пиримидинового цикла, от соседней C–H группы пиримидинового цикла по сравнению с отклонением

пиразолильной группы, находящейся в положении 2 пиримидинового цикла, от некоординированного атома N пиримидинового цикла. Это может быть связано с отталкиванием метильной группы в пиразольном цикле от C–H группы.

Таблица 4. Расстояния C5(pz)···N(pym) и C5(pz)···C(pym) в комплексах меди(II) и меди(I,II) с лигандами L³ и L⁷.

	C5(pz)···N(pym)	C5(pz)···C(pym)	[C5(pz)···C(pym)] – [C5(pz)···N(pym)]
[Cu ₂ L ³ (OH ₂)Cl ₄]	3.02	3.14	0.12
[Cu ₃ L ³ Cl ₆] _n	3.04	3.13	0.09
[Cu ₄ L ⁷ ₂ Cl ₈]	3.08	3.15	0.07
[Cu ₂ L ⁷ Cl ₃]·MeCN	3.03	3.18	0.15
[CuL ⁷ Cl ₂]·MeCN	3.01	3.19	0.18
[CuL ⁷ Br ₂]·EtOH	3.02	3.18	0.16
[Cu ₂ L ⁷ Br ₄] _n	3.08	3.19	0.11

Проведённый анализ расстояний C5(pz)···N(pym) и C5(pz)···C(pym) в комплексах меди(II) и меди(I,II) с лигандами L³ и L⁷ важен для нас, поскольку нам не удалось охарактеризовать данными рентгеноструктурного анализа комплексы железа(II) с этими лигандами. Свойства комплексов железа(II) подробно рассматриваются ниже, сейчас мы только отметим, что поле лигандов в этих комплексах является весьма слабым, что приводит к стабилизации высокоспинового состояния или же реализации низкотемпературных спиновых переходов. Одной из причин этого может являться уменьшение расстояния C5(pz)···N(pym) по сравнению с C5(pz)···C(pym).

3.3. Комплексы меди(I), меди(I,II) и меди(II) с производными 4-(3,5-дифенил-1H-пиразол-1-ил)пиримидина

3.3.1. Комплексы галогенидов меди(I) и меди(II) с 4-(3,5-дифенил-1H-пиразол-1-ил)-6-пиперидинопиримидином

Синтез [254,255]. Комплексы [CuL¹⁴₂X₂] и [CuL¹⁴₂X][Cu₂X₆] (X=Cl, Br) могут быть синтезированы по реакциям CuX₂ (X=Cl, Br) и L¹⁴ при мольных соотношениях CuX₂ : L¹⁴ = 1 : 2 и 1 : 1 соответственно (Рис. 100). Комплекс [CuL¹⁴₂Cl₂] изоструктурен комплексу [CuL¹⁴₂Br₂], комплекс [CuL¹⁴₂Cl][Cu₂Cl₆] – комплексу [CuL¹⁴₂Br][Cu₂Br₆] и комплекс [CuL¹⁴Cl] – комплексу [CuL¹⁴Br]. Нагревание при синтезе [CuL¹⁴₂Br][Cu₂Br₆] или его кристаллизация приводит частичному восстановлению меди(II) до меди(I) и к получению смешанновалентных комплексов [Cu₂L¹⁴₂Br₃]·Solv (заметим, что нагревание или длительная кристаллизация комплекса [CuL¹⁴₂Br₂] не приводит к подобному восстановлению меди(II)). Полного восстановления меди(II) до меди(I), как это наблюдалось в комплексах бромиды меди(II) с лигандами L⁵, L² и, возможно, L¹⁰, в данном случае не происходит. Аналогичные хлоридные смешанновалентные соединения, [Cu₂L¹⁴₂Cl₃]·Solv, могут быть получены по реакции комплекса [CuL¹⁴₂Cl₂] и CuCl. Восстановление комплексов [Cu₂L¹⁴₂Cl₃]·Solv и [Cu₂L¹⁴₂Br₃]·Solv металлической медью в MeCN приводит к получению поликристаллических комплексов [CuL¹⁴X] (X=Cl, Br). Более подробно смешанновалентные соединения меди(I,II) рассматриваются в разделе 3.3.5. Комплексы [CuL¹⁴X] (X=Cl, Br), а также комплекс [Cu₂L¹⁴₂I₂] можно получать в одну стадию по реакциям соответствующих солей меди(I), CuX (X=Cl, Br, I) с соединением L¹⁴. Заметим, что CuBr удобно получать *in situ* по реакции CuBr₂ с металлической медью в ацетонитриле, CuCl необходимо промывать перед использованием раствором HCl для удаления следов меди(II).

Хотя комплексы $[\text{CuL}^{14}\text{X}]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) устойчивы на воздухе, растворы этих соединений неустойчивы и для синтеза этих соединений необходима инертная атмосфера. Попытки синтеза гипотетических комплексов $\text{CuL}^{14}_2\text{Cl}$ и $\text{Cu}_n\text{L}^{14}_n$ ($n > 1$) по реакциям CuCl с L^{14} при соотношении $\text{CuCl} : \text{L}^{14} = 1 : 2$ и CuI с L^{14} при соотношении $\text{CuI} : \text{L}^{14} = 10 : 1$ не приводят к получению желаемых продуктов, в осадок выделяются комплексы $[\text{CuL}^{14}\text{Cl}]$ и $[\text{Cu}_2\text{L}^{14}_2\text{I}_2]$, соответственно.

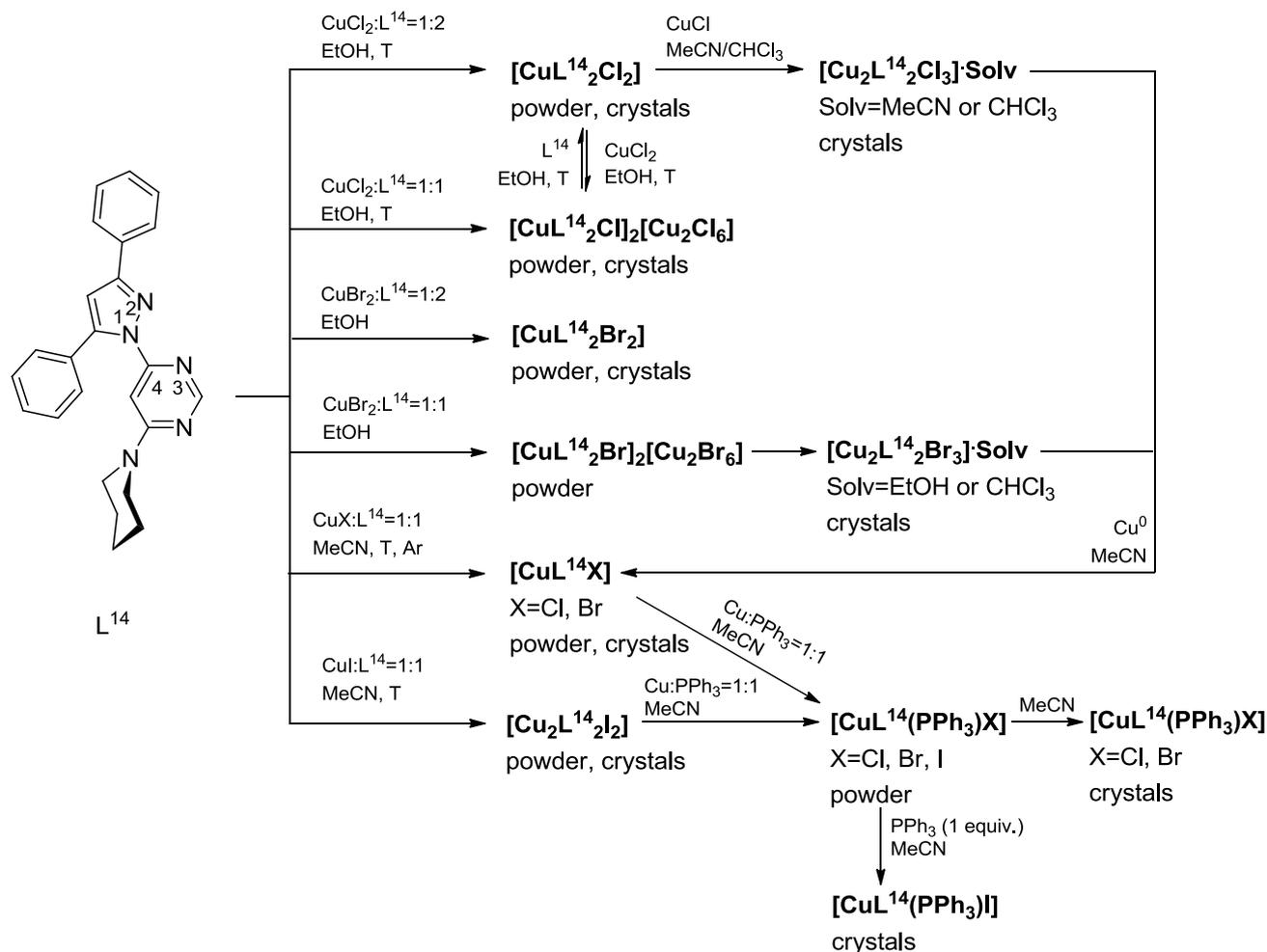


Рис. 100. Синтез комплексов галогенидов меди(II), меди(I,II) и меди(I).

Синтез одноядерных комплексов $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{P})\text{Hal}]$ и $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PP})]^+$, где NN обозначает N,N-хелатообразующий лиганд, P и PP – моно- и дифосфиновые лиганды, рассматривается как способ улучшения люминесцентных свойств комплексов меди(I) с N,N-хелатообразующими лигандами. [256-268]. Ведение лиганда, проявляющего сильные π -электроакцепторные свойства (например, фосфинового лиганда), рассматривается как средство для увеличения зазора между НОМО и LUMO и уменьшения безызлучательных потерь [263]. Люминесцентные свойства одноядерных комплексов меди(I) зависят от координированного галогенид-иона, что позволяет в определённых пределах проводить “настройку” положения полосы эмиссии [269,270]. Учитывая этот момент, мы постарались синтезировать полную серию одноядерных комплексов $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{X}]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) и провести максимально полное сравнительное исследование их строения и свойств. Реакции комплексов $[\text{CuL}^{14}\text{X}]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) и $[\text{Cu}_2\text{L}^{14}_2\text{I}_2]$ с трифенилфосфином приводит к получению поликристаллических разнолигандных комплексов $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{X}]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) (Рис. 100) [271]. Поликристаллические образцы полученных комплексов $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{X}]$ устойчивы при хранении на воздухе. Несмотря на то, что мы получали эти комплексы в атмосфере аргона, их растворы в MeCN, MeCN/CH₂Cl₂ и CH₂Cl₂ устойчивы на воздухе долгое время – никакого изменения окраски не детектировалось в течение несколь-

ких дней. Это отличает комплексы $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{Hal}]$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$) от их аналогов $[\text{CuL}^{14}\text{Hal}]$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$), которые очень быстро окисляются в растворах на воздухе. Такое отличие связано с π -акцепторными свойствами трифенилфосфина, которые способствуют стабилизации меди(I). Кристаллизация хлоридного и бромидного комплексов $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{X}]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) приводит к их получению в виде монокристаллов. Кристаллизация их иодидного аналога, $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{I}]$ протекает с образованием двухъядерного комплекса $[\text{Cu}_2\text{L}^{14}_2\text{I}_2]$. Для получения монокристаллов $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{I}]$ в растворе необходим избыток трифенилфосфина.

Строение. В комплексах галогенидов меди(II) и меди(I) молекулы L^{14} координируются к атому металла бидентатно-циклическим способом атомами N^3 пиримидинового и N^2 пиразольного циклов. Пиперидино-группа в этих структурах имеет конформацию кресла. В комплексах меди(II) пятичленные металлоциклы CuN_3C являются заметно несимметричными относительно связей $\text{Cu}-\text{N}$ ($\text{Cu}-\text{N}^3(\text{pym}) \approx 1.9 \text{ \AA}$, $\text{Cu}-\text{N}^2(\text{pz}) \approx 2.3-2.6 \text{ \AA}$). Такая разница между этими расстояниями $\text{Cu}-\text{N}$ может быть связана с отсутствием заместителей в α -положении к аза-атому пиримидинового цикла, задействованному в координации и с присутствием объёмных заместителей (фенильных групп) в пиразольном кольце. Вклад в наблюдаемое различие длины связи должен давать и эффект Яна-Теллера. В комплексах меди(I) различия длин связи $\text{Cu}-\text{N}$ практически отсутствуют ($\approx 2.1 \text{ \AA}$). Во всех комплексах металлоциклы не являются плоскими, поскольку пиразольное и пиримидиновое кольца в комплексах развёрнуты друг относительно друга и двугранные углы $\text{N}^3-\text{C}^4-\text{N}^1-\text{N}^2$ (Рис. 100) составляют $6.8-29.5^\circ$.

Комплекс $[\text{CuL}^{14}_2\text{Cl}][\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ имеет ионное строение (Рис. 101). К иону Cu^{2+} в комплексном катионе координированы две молекулы L^{14} и хлорид-ион. Координационный узел атома меди в комплексном катионе является промежуточным между искажённой тригональной бипирамидой и искажённой квадратной пирамидой. Это подтверждается значением углового структурного параметра τ для этого комплекса ($\tau = 0.40$). Бромидный аналог этого комплекса, $[\text{CuL}^{14}_2\text{Br}][\text{Cu}_2\text{Br}_6]$, нам не удалось охарактеризовать данными рентгеноструктурного анализа из-за его превращения в смешанновалентный комплекс при кристаллизации, однако по данным рентгенофазового анализа поликристаллический $[\text{CuL}^{14}_2\text{Br}][\text{Cu}_2\text{Br}_6]$ изоструктурен хлоридному комплексу. Комплексы $[\text{CuL}^{14}_2\text{X}_2]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) имеют искажённо-октаэдрическое строение координационного узла CuN_4X_2 с галогенид-ионами, занимающими противоположные вершины октаэдра (Рис. 102).

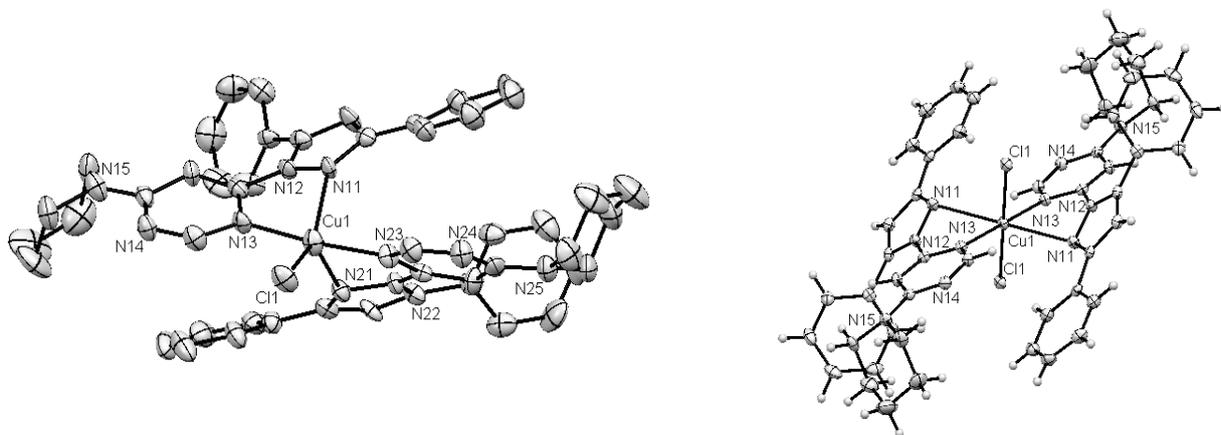


Рис. 101. Строение катиона $[\text{CuL}^{14}_2\text{Cl}]^{2+}$ в структуре $[\text{CuL}^{14}_2\text{Cl}][\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ (слева) и молекулы $[\text{CuL}^{14}_2\text{Cl}_2]$ (справа).

Интересной особенностью этих структур являются парные контакты между атомом-донором неподелённой пары электронов и пиримидиновой π -системой (Рис. 102). В структуре $[\text{CuL}^{14}_2\text{Cl}][\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ в этих взаимодействиях задействован входящий в состав комплексного ка-

тиона хлорид-ион ($\text{Cl}\cdots\text{Cg}(\text{pum})$ 3.36 Å), в структурах $[\text{CuL}^{14}\text{X}_2]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) – атом N пиперидино-группы ($\text{Cl}\cdots\text{Cg}(\text{pum})$ 3.21 Å, $\text{Br}\cdots\text{Cg}(\text{pum})$ 3.38 Å). Эти взаимодействия приводят к образованию супрамолекулярных линейных цепочек в структурах $[\text{CuL}^{14}\text{X}_2]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$).

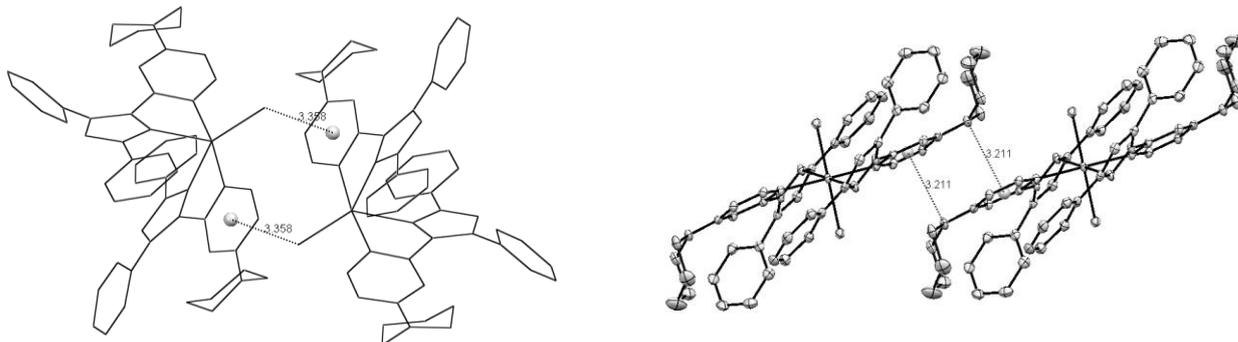


Рис. 102. Парные контакты между атомом-донором неподелённой пары электронов и пиперидиновой π -системой в структуре $[\text{CuL}^{14}\text{Cl}][\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ (слева) и $[\text{CuL}^{14}\text{Cl}_2]$ (справа).

Двухъядерный комплекс $[\text{Cu}_2\text{L}^{14}\text{I}_2]$ содержит центральный мостиковый фрагмент $\{\text{Cu}(\mu\text{-I})_2\text{Cu}\}$ (Рис. 103). Расстояние между атомами меди в этом фрагменте ($\text{Cu}(1)\cdots\text{Cu}(1)'$ 2.586 Å) короче, чем сумма ван-дер-Ваальсовых радиусов этих атомов (2.80 Å) и сопоставимо с расстоянием $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ в металлической меди (2.546 Å). Это подразумевает наличие заметного химического взаимодействия между атомами меди в этом фрагменте. Координационный узел – искажённый тетраэдр CuN_2I_2 . Комплексы $[\text{CuL}^{14}\text{X}]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) имеют одноядерное строение, координационный узел – треугольник CuN_2X_2 .

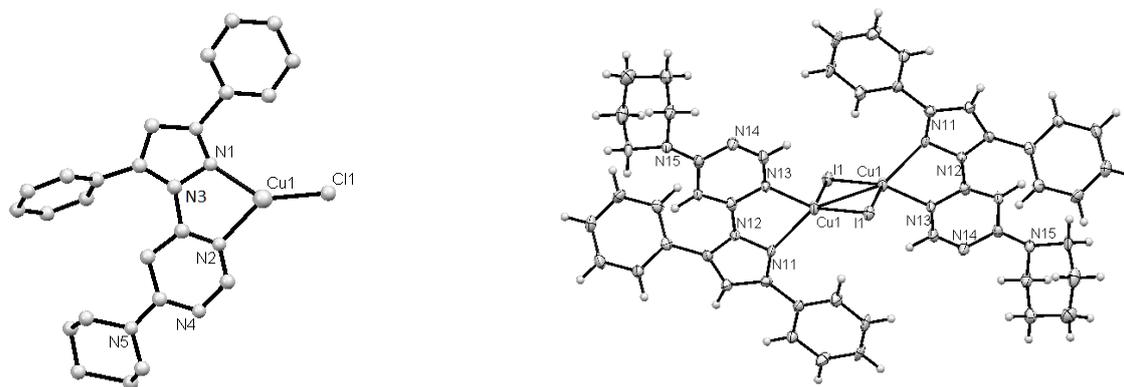


Рис. 103. Строение молекул $[\text{CuL}^{14}\text{Cl}]$ (слева) и $[\text{Cu}_2\text{L}^{14}\text{I}_2]$ (справа).

Комплексы $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{Hal}]$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$) являются изоструктурными. Они кристаллизуются в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$. Их иодидный аналог, комплекс $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{I}]$ (Рис. 104), образует моноклинные кристаллы с пространственной группой $P2_1/c$. Геометрия координационных узлов молекул $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{Hal}]$ является искажённо-тетраэдрической, состав узла CuN_2PHal . Молекулы L^{14} координированы бидентатно-циклическим способом к ионам Cu^+ атомами N^2 (пиразол) и N^3 (пиримидин) с замыканием хелатных циклов CuCN_3 . Углы $\text{N}(13)\text{--Cu}(1)\text{--N}(11)$ являются наименьшими в координационной сфере и мало меняются при переходе от комплекса к комплексу (Табл. 5). Это связано с тем, что эти углы определяются, фактически, координацией молекулы L^{14} к металлу. Координированные галогенид-ионы оказывают сильное воздействие на геометрию координационного узла. Например, средняя длина связи $\text{Cu}\text{--N}$ уменьшается в ряду: $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ (2.125 Å), $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{Br}]$ (2.1085 Å), $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{I}]$ (2.1005 Å). Это коррелирует с увеличением длины связи $\text{Cu}\text{--Hal}$ и может быть связано со стерическими факторами. В свою очередь, уменьшение

средней длины связи Cu–N вызывает увеличение углов N(13)–Cu(1)–N(11) между координированными атомами азота. Длины связей Cu–P практически идентичны для комплексов $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ и $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{Br}]$, однако для комплекса $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{I}]$ эта связь несколько длиннее.

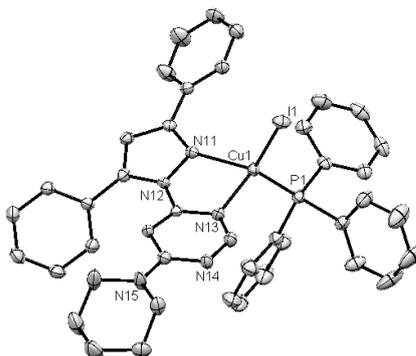


Рис. 104. Строение комплекса $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{I}]$. Атомы водорода не показаны.

Отметим, что искажённо-тетраэдрическая геометрия координационного узла демонстрирует уменьшение углового искажения при переходе от хлоридного комплекса к иодидному. Это отражается, например, в росте суммы валентных углов в координационной сфере атома меди: 643.22° для $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$, 643.55° для $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{Br}]$ и 646.96° для $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{I}]$, в то время, как для совершенного октаэдра сумма валентных углов составляет 657° . Другой способ оценить отклонение геометрии от идеального тетраэдра заключается в следующем. Для идеального тетраэдра CuABCD сумма двугранных углов между плоскостями A–Cu–B и C–Cu–D, A–Cu–C и B–Cu–D, B–Cu–C и A–Cu–D составляет 270° . В нашем случае значение этого параметра составляет 230.08° для $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$, 232.35° для $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{Br}]$ и 237.09° для $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{I}]$. Это также указывает на уменьшение степени искажения октаэдра при переходе от хлоридного комплекса к иодидному.

Таблица 5. Основные структурные параметры молекул $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{Hal}]$ (Рис. 104).

	$[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$	$[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{Br}]$	$[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{I}]$
Cu(1)–N(11)	2.123(2)	2.113(2)	2.090(2)
Cu(1)–N(13)	2.127(2)	2.104(2)	2.111(2)
Cu(1)–P(1)	2.1897(6)	2.1890(7)	2.1992(6)
Cu(1)–Cl(1)	2.2752(5)	2.4003(4)	2.6024(3)
N(11)–Cu(1)–N(13)	76.75(7)	77.08(7)	78.16(7)
N(11)–Cu(1)–P(1)	113.79(5)	115.02(6)	124.13(5)
N(13)–Cu(1)–P(1)	110.28(5)	110.68(7)	113.90(6)
N(11)–Cu(1)–Cl(1)	114.85(5)	115.18(6)	109.62(5)
N(13)–Cu(1)–Cl(1)	100.88(5)	100.28(7)	101.72(5)
P(1)–Cu(1)–Cl(1)	126.67(2)	125.31(2)	119.43(2)

3.3.2. Комплексы тетрафторбората меди(I) и меди(II) с 4-(3,5-дифенил-1H-пиразол-1-ил)-6-пиперидинопириридином

Синтез. Комплекс $[\text{CuL}^{14}_2(\text{BF}_4)_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ синтезировали по реакции $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и L^{14} в EtOH (Рис. 105) [272]. Для проверки возможного влияния соотношения реагентов на стехиометрию продуктов в синтезах использовали мольные соотношения $\text{Cu} : \text{L}^{14} = 1 : 1$ и $1 : 2$. Независимо от используемого соотношения мы выделяли комплекс

$[\text{CuL}^{14}_2(\text{BF}_4)_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Примечательно, что ион BF_4^- , как правило, не склонный к координации, в полученном нами комплексе координирован к иону Cu^{2+} .

Комплексы меди(I), $[\text{CuL}^{14}_2](\text{BF}_4) \cdot 2\text{MeCN}$ и $[\text{CuL}^{14}_2]\text{BF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, получали из растворов в MeCN в инертной атмосфере, наличие которой в данном случае необходимо для предотвращения окисления меди(I). Металлической медью в MeCN мы восстанавливали $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{BF}_4)_2(\text{solv})$ до $\text{Cu}^{\text{I}}\text{BF}_4(\text{solv})$. Затем мы проводили реакцию $\text{Cu}^{\text{I}}\text{BF}_4(\text{solv})$ и L^{14} в MeCN. Эти же комплексы могут быть получены восстановлением металлической медью комплекса $[\text{CuL}^{14}_2(\text{BF}_4)_2]$ в MeCN. Реакция, проведённая при мольном соотношении $\text{Cu}^{\text{I}} : \text{L}^{14} = 1 : 1$ привела к получению монокристаллов $[\text{CuL}^{14}_2](\text{BF}_4) \cdot 2\text{MeCN}$. Для получения поликристаллического продукта мы провели реакцию между $\text{Cu}^{\text{I}}\text{BF}_4(\text{solv})$ и L^{14} при соотношении $\text{Cu}^{\text{I}} : \text{L}^{14} = 1 : 2$ и выделили моногидрат $[\text{CuL}^{14}_2]\text{BF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. На воздухе монокристаллы $[\text{CuL}^{14}_2](\text{BF}_4) \cdot 2\text{MeCN}$ довольно быстро теряют сольватные молекулы MeCN и сорбируют пары воды и через несколько дней превращаются в фазу $[\text{CuL}^{14}_2]\text{BF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Хотя полученные нами комплексы тетрафторбората меди(II) и меди(I) с лигандом L^{14} имеют одинаковую стехиометрию $\text{Cu} : \text{L}^{14} = 1 : 2$, тетрафторборат-ион входит во внутреннюю сферу комплексов меди(II), но не входит во внутреннюю сферу комплексов меди(I). Это различие, видимо, связано с неспособностью меди(I) координировать ион BF_4^- благодаря более “мягкому” характеру Cu^{I} по сравнению с Cu^{II} в терминах классификации Пирсона.

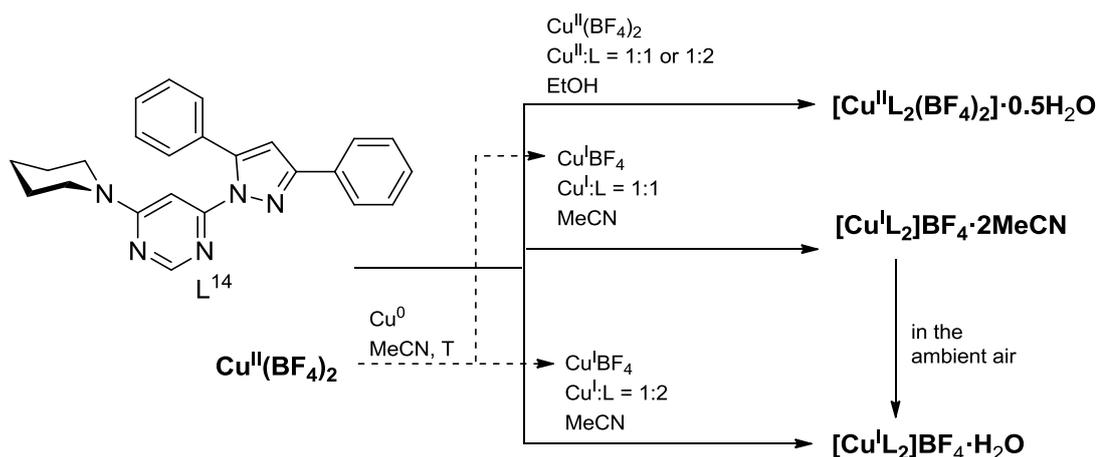


Рис. 105. Синтез комплексов тетрафторбората меди(I) и меди(II) с лигандом L^{14} .

Строение. Координация молекулы соединения L^{14} в полученных соединениях N,N-бидентатно-циклическая. Во всех случаях к иону металла координировано по две молекулы L^{14} (Рис. 106). Фаза соединения $[\text{CuL}^{14}_2(\text{BF}_4)_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ содержит две кристаллографически независимых молекулы комплекса. Металлоциклы CuN_3C практически симметричны относительно связей $\text{Cu}-\text{N}(\text{pz})$ и $\text{Cu}-\text{N}(\text{pym})$ в комплексе $[\text{CuL}^{14}_2](\text{BF}_4) \cdot 2\text{MeCN}$ и несимметричны в структуре $[\text{CuL}^{14}_2(\text{BF}_4)_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Табл. 6). Наблюдаемое отличие можно связать с эффектом Яна-Теллера в комплексе меди(II). Торсионные углы между пиразольным и пиримидиновым изменяются в довольно широких пределах от 1 до 19° . Необычная особенность структуры комплекса $[\text{CuL}^{14}_2(\text{BF}_4)_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ – координация тетрафторборат-ионов к ионам Cu^{2+} . Этот ион принадлежит к числу анионов, не склонных координироваться к ионам металлов. По данным Кембриджской структурной базы (CCDC) известна примерно сотня структур комплексов меди, содержащих координированный тетрафторборат-ион. Расстояния $\text{Cu}-\text{F}(\text{BF}_3)$ варьируются в пределах от 2.012 до 2.847 Å, при этом в подавляющем большинстве комплексов эти расстояния превышают 2.3 Å. Только в четырёх комплексах длина связи $\text{Cu}-\text{F}$ меньше 2.3 Å. В

полученном нами комплексе длины связей Cu–F составляют 1.964(2) Å для [Cu(1)L¹⁴₂(BF₄)₂] и 2.000(2) Å для [Cu(2)L¹⁴₂(BF₄)₂], что делает их самыми короткими среди связей Cu–F(BF₃). Второй для каждой независимой молекулы [CuL¹⁴₂(BF₄)₂] тетрафтороборат-анион можно рассматривать как слабокоординированный, поскольку расстояния Cu–F(BF₃) составляют 2.905(2) Å для [Cu(1)L¹⁴₂(BF₄)₂] и 2.737(2) Å для [Cu(2)L¹⁴₂(BF₄)₂]. Закljučая этот раздел, отметим, что до появления нашего результата самое короткое расстояние Cu–F(BF₃) (2.068 Å) было обнаружено в комплексе тетрафторобората меди(II) с 2-(3,5-бис(бутоксифенил)-1H-пиразол-1-ил)пиридином, который имеет определённое сходство с соединением L¹⁴ [273]. Как в случае этого лиганда, так и в случае лиганда L¹⁴ пиразольное кольцо содержит два объёмных заместителя и, кроме того, в положениях C⁶ пиридинового и C² пиримидинового колец (т.е. в α-положении по отношению к координированному аза-атому N¹) отсутствуют заместители. Вероятно, что использование подобных лигандов для синтеза соединений тетрафторобората Cu(II) может способствовать координации аниона BF₄⁻ к ионам Cu²⁺ и образованию короткой координационной связи Cu–F(BF₃). Эти результаты показывают, что ион BF₄⁻ способен выступать в качестве «нормально» координирующегося лиганда.

В спектре комплекса [CuL¹⁴₂(BF₄)₂]·0.5H₂O полосы колебаний ν₃ (984, 1043, 1092 см⁻¹) и ν₄ (534, 521 см⁻¹) иона BF₄⁻ расщеплены. Это указывает на понижение симметрии аниона BF₄⁻ в этом комплексе и его координацию. Понижение симметрии аниона BF₄⁻ подтверждается данными рентгеноструктурного анализа для комплекса [CuL¹⁴₂(BF₄)₂]·0.5H₂O – длины трёх связей B–F практически одинаковы, тогда как длина четвёртой связи B–F заметно увеличена по сравнению с остальными (1.393, 1.380, 1.404 и 1.471 Å). В ИК-спектрах комплексов [CuL¹⁴]₂BF₄·2MeCN и [CuL¹⁴]₂BF₄·H₂O которые содержат некоординированный анион BF₄⁻, наблюдаются нерасщеплённые полосы колебаний ν₃ (1054 – 1063 см⁻¹) и ν₄ (526 – 531 см⁻¹).

Таблица 6. Основные длины связей и значения торсионных углов в комплексах [CuL¹⁴₂](BF₄)·2MeCN и [CuL¹⁴₂(BF₄)₂]·0.5H₂O (две независимых молекулы).

	Cu–N ² (pz)	Cu–N ³ (пум)	N ² (pz)–N ¹ (pz)–C ⁴ (пум)–N ³ (пум)
[CuL ¹⁴ ₂](BF ₄)·2MeCN	2.053	2.020	18.9
[Cu(2)L ¹⁴ ₂ (BF ₄) ₂]·0.5H ₂ O	2.238	1.967	6.0
	2.107	1.966	1.0
[Cu(1)L ¹⁴ ₂ (BF ₄) ₂]·0.5H ₂ O	2.095	1.971	1.0
	2.317	1.975	12.4

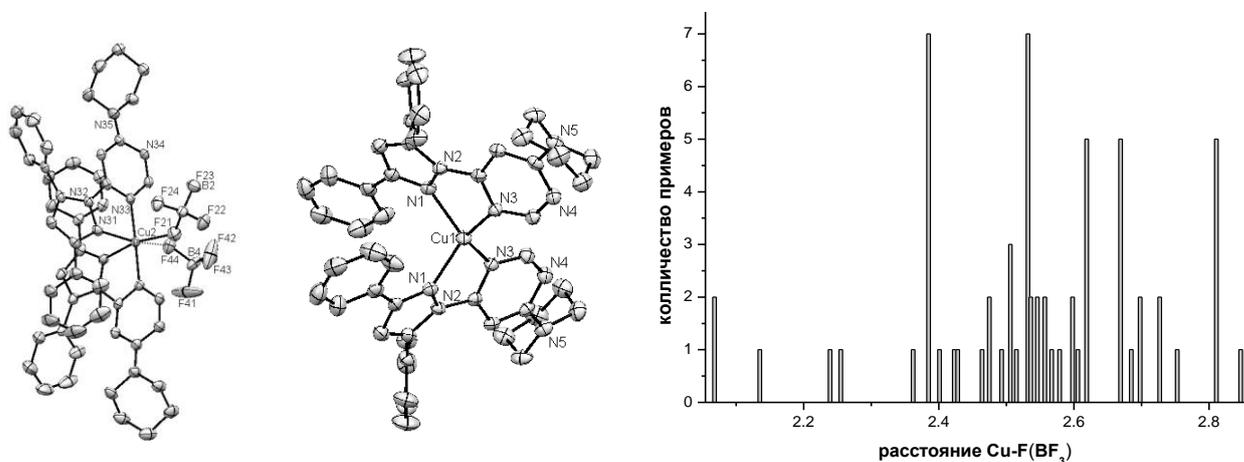


Рис. 106. Строение молекулы [CuL¹⁴₂(BF₄)₂] (слева) и катиона [CuL¹⁴₂]²⁺ (по центру). Распределение длин связи Cu–F(BF₃) в комплексах меди (справа).

3.3.3. Комплексы галогенидов меди(I) с 4-(3,5-дифенил-1H-пиразол-1-ил)-6-морфолинопиридином

Синтез. Схема синтеза и превращений комплексов меди(I) с лигандом L^{34} показана на Рис. 107 [274-276]. Комплексы $[CuL^{34}Cl]$ и $[CuL^{34}Br]$ могут быть получены по реакциям солей CuX ($X = Cl, Br$) с соединением L^{34} в MeCN (мольное соотношение $CuX : L^{34} = 1 : 1$) как в виде поликристаллических образцов, так и в виде монокристаллов. В связи с быстрым окислением как солей CuX ($X = Cl, Br$), так и растворов комплексов на воздухе, синтез и кристаллизацию необходимо проводить в инертной атмосфере. Синтез иодидного комплекса $[Cu_2L^{34}_2I_2]$, выполняемый по реакции CuI и L^{34} в аналогичных условиях ($CuI : L^{34} = 1 : 1$), можно проводить на воздухе. Этот комплекс может быть получен как в виде поликристаллического продукта, так и в виде монокристаллов.

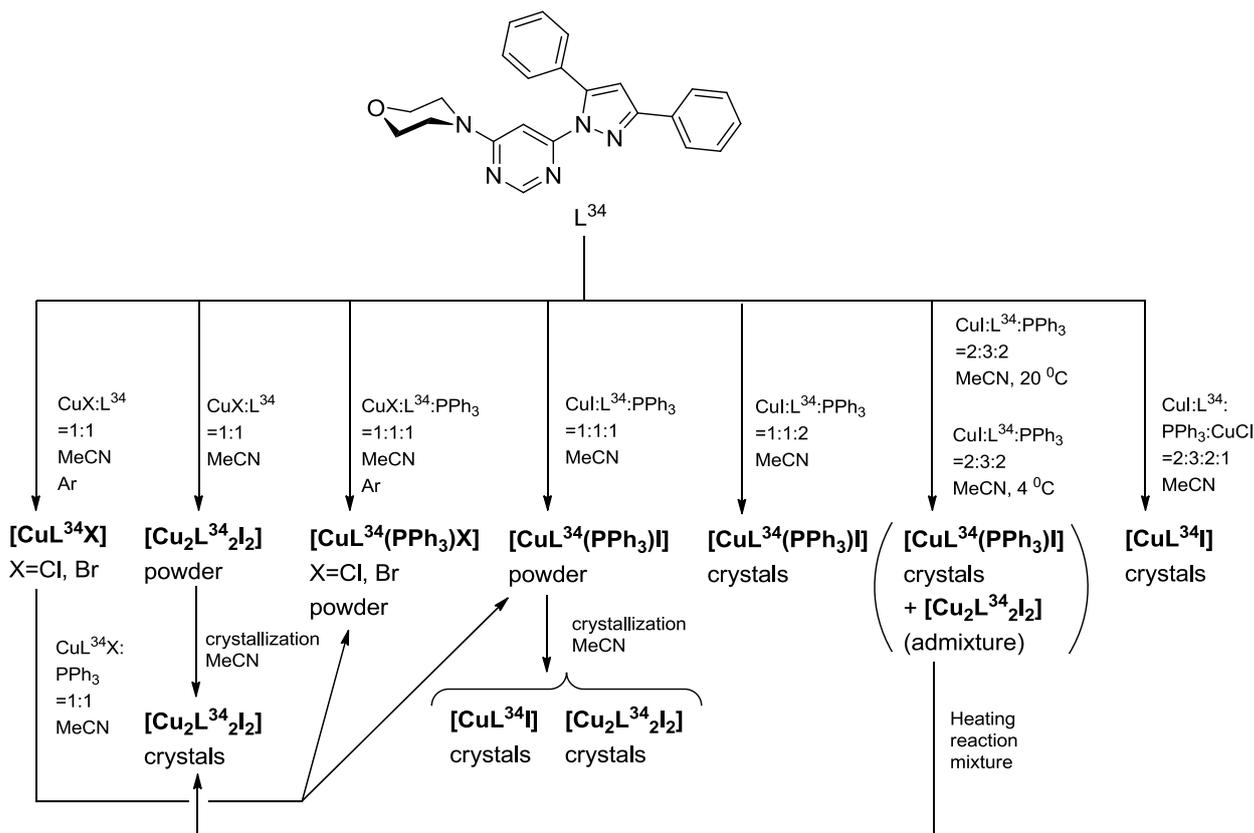


Рис. 107. Синтез комплексов меди(I) с лигандом L^{34} .

Поликристаллические образцы разнолигандных комплексов $[CuL^{34}(PPh_3)X]$ ($X = Cl, Br, I$) могут быть получены по реакциям комплексов $[CuL^{34}Cl]$, $[CuL^{34}Br]$ и $[Cu_2L^{34}_2I_2]$ с трифенилфосфином ($Cu : PPh_3 = 1 : 1$) в MeCN, либо по реакциям CuX ($X = Cl, Br, I$) с L^{34} и PPh_3 ($CuX : L^{34} : PPh_3 = 1 : 1 : 1$). Попытка получения комплекса $[CuL^{34}(PPh_3)I]$ в виде монокристаллов путём его медленной кристаллизации из MeCN приводит к образованию двух сортов монокристаллов, которое легко детектируется визуально, – жёлтых кристаллов одноядерного комплекса $[CuL^{34}I]$ и оранжевых кристаллов двухъядерного комплекса $[Cu_2L^{34}_2I_2]$. Комплекс $[Cu_2L^{34}_2I_2]$ можно рассматривать как продукт димеризации $[CuL^{34}I]$. Заметим, что фазы как порошка, так и монокристаллов $[Cu_2L^{34}_2I_2]$, получаемые по реакции CuI и L^{34} , по данным рентгенофазового анализа являются чистыми и не содержат примеси одноядерного продукта $[CuL^{34}I]$ (Рис. 108). Интересно, что все одноядерные комплексы $[CuL^{34}Cl]$, $[CuL^{34}Br]$ и $[CuL^{34}I]$ изоструктурны. Комплекс $[CuL^{34}(PPh_3)I]$ может быть получен в виде монокристаллов при увеличении содержания трифенилфосфина в растворе – кристаллизация из раствора в MeCN при

соотношении реагентов $\text{CuI} : \text{L}^{34} : \text{PPh}_3 = 1 : 1 : 2$ приводит к образованию жёлтых монокристаллов этого комплекса. Изменение соотношения реагентов до $\text{CuI} : \text{L}^{34} : \text{PPh}_3 = 2 : 3 : 2$ и последующая кристаллизация из MeCN (как при комнатной температуре, так и при 4 °C) приводила по данным рентгенофазового анализа к выделению смеси $[\text{CuL}^{34}(\text{PPh}_3)\text{I}]$ и $[\text{Cu}_2\text{L}^{34}_2\text{I}_2]$, комплекс $[\text{CuL}^{34}(\text{PPh}_3)\text{I}]$ неустойчив в этих условиях по отношению к превращению в двухъядерный продукт $[\text{Cu}_2\text{L}^{34}_2\text{I}_2]$, поскольку нагревание реакционной смеси приводило к полному исчезновению $[\text{CuL}^{34}(\text{PPh}_3)\text{I}]$ и получению чистого $[\text{Cu}_2\text{L}^{34}_2\text{I}_2]$. Отметим, что прибавление CuCl к раствору CuI, L^{34} и PPh_3 в MeCN ($\text{CuI} : \text{L}^{34} : \text{PPh}_3 : \text{CuCl} = 2 : 3 : 2 : 1$) приводит к воспроизводимому выделению фазы одноядерного комплекса $[\text{CuL}^{34}\text{I}]$. Вероятно, поскольку комплекс $[\text{CuL}^{34}\text{Cl}]$ имеет одноядерное строение, в условиях синтеза он может играть роль темплата для выделения одноядерного, а не двухъядерного, иодидного комплекса $[\text{CuL}^{34}\text{I}]$. Особо отметим воспроизводимость найденной нами процедуры получения $[\text{CuL}^{34}\text{I}]$. Все комплексы в твёрдом виде устойчивы на воздухе. Комплексы иодида меди(I) и все комплексы с трифенилфосфином устойчивы в растворах в MeCN ($[\text{Cu}_2\text{L}^{34}_2\text{I}_2]$ устойчив также в смеси MeCN: CHCl_3) на воздухе.

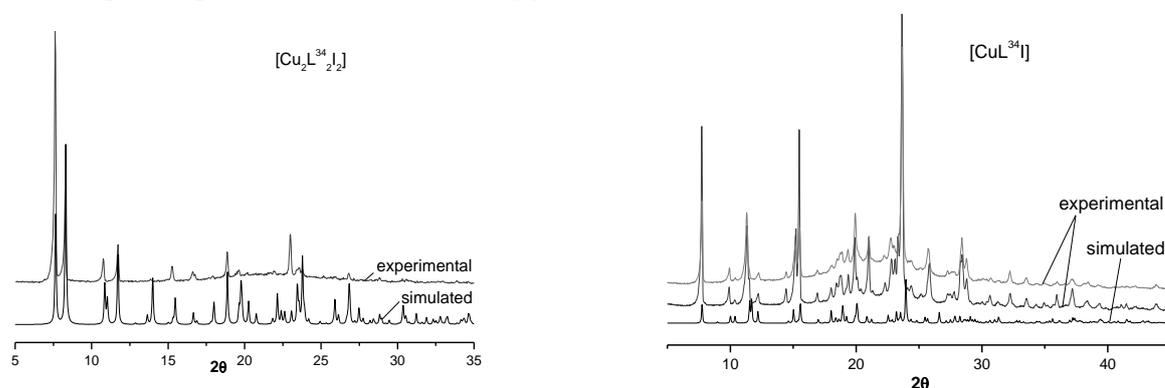


Рис. 108. Дифрактограммы комплексов $[\text{Cu}_2\text{L}^{34}_2\text{I}_2]$ и $[\text{CuL}^{34}\text{I}]$.

Строение. Комплексы $[\text{CuL}^{34}\text{Cl}]$, $[\text{CuL}^{34}\text{Br}]$ и $[\text{CuL}^{34}\text{I}]$ изоструктурны и имеют триклинную пространственную группу $\text{P}\bar{1}$. Координационный узел ионов Cu^+ во всех комплексах – практически плоский треугольник CuN_2X (сумма углов в координационном узле составляет 359.9°, 359.7° и 359.5° для $\text{X} = \text{Cl}$, Br , I , соответственно), сформированный атомами N бидентатно-циклически координированных молекул L^{34} и атомом X ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , I) (Рис. 109). Пятичленные металлоциклы при этом несколько искажены и не являются плоскими за счет небольшого поворота пиридинового и пиримидинового циклов друг относительно друга. Длины связей $\text{Cu}-\text{N}(\text{pz})$ и $\text{Cu}-\text{N}(\text{pym})$ близки во всех комплексах (соответственно 2.010 и 2.096 Å ($\text{X} = \text{Cl}$), 2.018 и 2.074 Å ($\text{X} = \text{Br}$), 2.033 и 2.049 Å ($\text{X} = \text{I}$)).

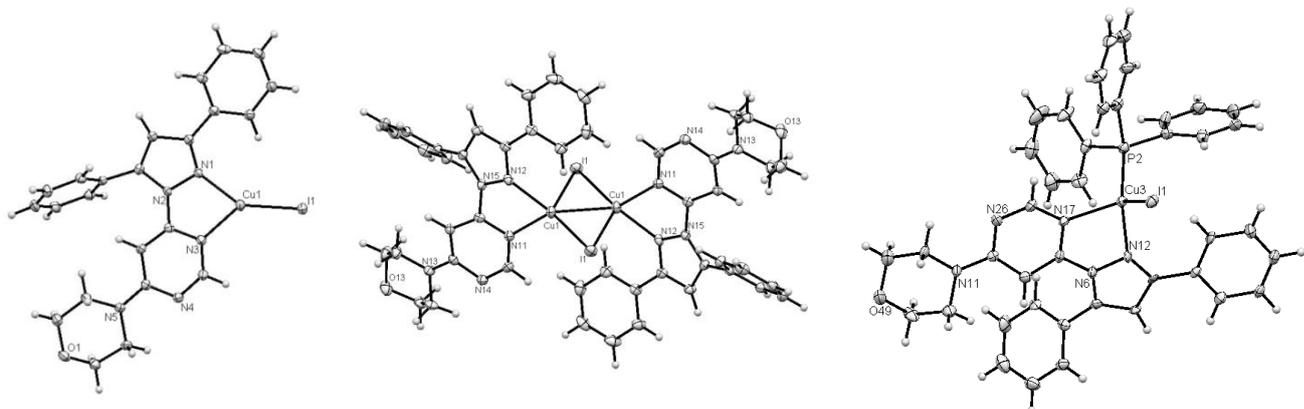


Рис. 109. Строение молекул $[\text{CuL}^{34}\text{I}]$ (слева), $[\text{Cu}_2\text{L}^{34}_2\text{I}_2]$ (по центру) и $[\text{CuL}^{34}(\text{PPh}_3)\text{I}]$ (справа).

Центросимметричный комплекс $[\text{Cu}_2\text{L}^{34}_2\text{I}_2]$ имеет двухъядерное строение и содержит центральный двухъядерный фрагмент $\{\text{Cu}_2\text{I}_2\}$ с коротким внутримолекулярным расстоянием $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ (2.549 Å) (Рис. 109). Координационное окружение ионов Cu^+ дополняется до искажённо-тетраэдрического атомами $\text{N}(\text{pz})$ и $\text{N}(\text{pym})$ двух хелатных молекул L^{34} . Разнолигандный комплекс $[\text{CuL}^{34}(\text{PPh}_3)\text{I}]$ имеет одноядерное строение, аналогичное строению комплексов $[\text{CuL}^{34}(\text{PPh}_3)\text{X}]$, координационный узел атома меди – тетраэдр CuN_2PI (Рис. 109).

3.3.4. Комплексы галогенидов меди(I) с 4-(3,5-дифенил-1H-пиразол-1-ил)-6-феноксипиримидином

Синтез. Синтез комплексов меди(I) с лигандом L^{33} (Рис. 110) [274-276] осложняется малой растворимостью лиганда. Так, при попытках синтеза комплексов хлорида и бромида меди(I) с L^{33} в MeCN (как это делалось при синтезе комплексов меди(I) с L^{14} и L^{33}) в осадок выпадал лиганд, а не целевые продукты. Использование смеси $\text{MeCN}/\text{CHCl}_3$ хотя и решило проблему малой растворимости L^{33} , но комплексы в этих условиях также в осадок не выпадали. Прибавление этанола позволило решить эту проблему, в свете чего комплексы $\text{Cu}_2\text{L}^{33}\text{Cl}_2$ и $\text{Cu}_2\text{L}^{33}\text{Br}_2$ выделяли из смеси $\text{MeCN}/\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$. По данным рентгенофазового анализа продукты $\text{Cu}_2\text{L}^{33}\text{Cl}_2$ и $\text{Cu}_2\text{L}^{33}\text{Br}_2$ не содержат примесей непрореагировавшего соединения L^{33} . Стехиометрия полученных комплексов ($\text{Cu} : \text{L}^{33} = 2 : 1$) отличается от стехиометрии комплексов меди(I) с лигандами L^{14} и L^{33} ($\text{Cu} : \text{L} = 1 : 1$). К сожалению, нам не удалось охарактеризовать полученные соединения структурно. Тем не менее, в свете того, что смешанновалентном комплексе $[\text{Cu}_2\text{L}^{33}\text{Br}_3]_n$ (раздел 3.3.5) наблюдается тридентатная мостиково-циклическая координация молекулы L^{33} с образованием полимерной структуры, чего-то подобного, видимо, можно ожидать и для $\text{Cu}_2\text{L}^{33}\text{Cl}_2$ и $\text{Cu}_2\text{L}^{33}\text{Br}_2$. В отличие от только что рассмотренных процедур, синтез иодидного комплекса $[\text{Cu}_2\text{L}^{33}_2\text{I}_2]$ может проводиться и в MeCN , выделения соединения L^{33} в твёрдую фазу при этом не происходит. Во избежание окисления меди(I) синтез всех соединений необходимо проводить в инертной атмосфере. Попытки синтеза разнолигандного комплекса иодида меди(I) с лигандами L^{33} и PPh_3 к успеху не приводят, во всех случаях наблюдается образование комплекса $[\text{Cu}_2\text{L}^{33}_2\text{I}_2]$.

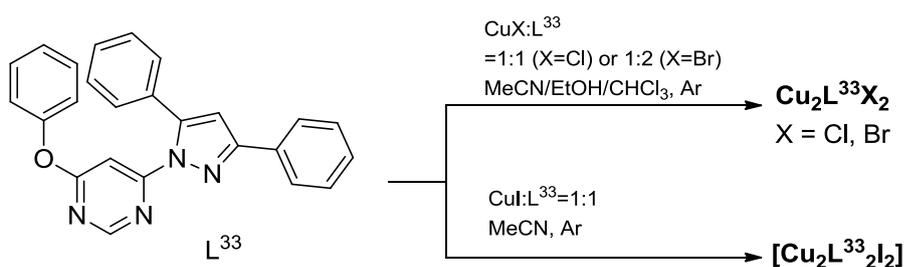


Рис. 110. Синтез комплексов меди(I) с лигандом L^{33} .

Строение. Комплекс $[\text{Cu}_2\text{L}^{33}_2\text{I}_2]$ является двухъядерным соединением (Рис. 111), молекулярная структура которого аналогична структурам комплексов $[\text{Cu}_2\text{L}^{14}_2\text{I}_2]$ и $[\text{Cu}_2\text{L}^{34}_2\text{I}_2]$. Расстояние $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ (2.510 Å) в центральном двухъядерном фрагменте $\{\text{Cu}_2\text{I}_2\}$ молекулы $[\text{Cu}_2\text{L}^{33}_2\text{I}_2]$ несколько более короткое по сравнению с этим расстоянием в $[\text{Cu}_2\text{L}^{14}_2\text{I}_2]$ и $[\text{Cu}_2\text{L}^{34}_2\text{I}_2]$. Отметим, что фенокси-группа в структуре $[\text{Cu}_2\text{L}^{33}_2\text{I}_2]$ повернута в сторону от соседнего атома N пиридинового цикла – если такая конформация молекулы L^{33} сохраняется и в комплексах $\text{Cu}_2\text{L}^{33}\text{Cl}_2$ и $\text{Cu}_2\text{L}^{33}\text{Br}_2$, то этот поворот фенокси-группы открывает соседний атом N для возможной координации с образованием полимерной структуры, подобной $[\text{Cu}_2\text{L}^{33}\text{Br}_3]_n$.

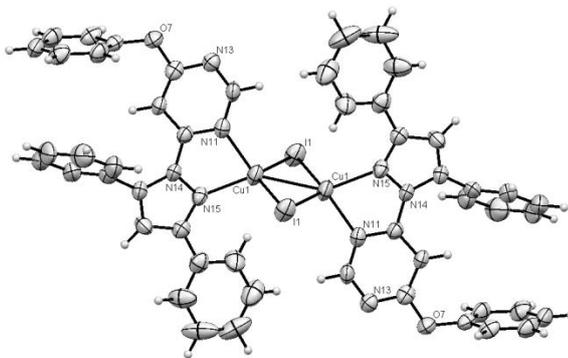


Рис. 111. Структура молекулы $[\text{Cu}_2\text{L}^{33}\text{I}_2]$.

3.3.5. Комплексы галогенидов меди(I,II) с 4-(3,5-дифенил-1*H*-пиразол-1-ил)-6-*R*-пиримидинами

Введение. Комплексы бромиды меди(II) с лигандами L^2 , L^5 и L^{10} продемонстрировали склонность к реакциям самоокисления-самовосстановления. В этих реакциях мы наблюдали образование комплексов меди(I). В случае комплекса с лигандом L^2 кроме восстановления меди(II) до меди(I) наблюдалось и бромирование положения 4 3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ильной группы. Подобного бромирования не наблюдалось в случае комплекса бромиды меди с лигандом L^5 , что, видимо, связано с наличием объёмных фенильных групп в положениях 3 и 5 пиразольного цикла. Учитывая эти многократно воспроизведённые нами факты, мы задались вопросом, не приведёт ли подобный подход, связанный с реакциями самоокисления-самовосстановления к получению комплексов меди(I) в серии комплексов бромиды меди(II) с лигандами L^{14} , L^{34} и L^{33} . При этом, если данная реакция будет действительно протекать, мы ожидали, что пиразольный цикл молекул этих лигандов бромироваться не будет в связи с наличием фенильных групп в его положениях 3 и 5.

Этот подход в случае комплексов меди(II) с лигандами L^{14} , L^{34} и L^{33} в значительной степени оправдался, с той лишь разницей, что вместо комплексов меди(I) мы получили смешанновалентные комплексы меди(I,II) [277]. Бромирования молекул пиразолилпиримидиновых лигандов при этом действительно не происходило.

Синтез. Синтез комплекса бромиды меди(II) с лигандом L^{14} при соотношении металл-лиганд 1 : 1 привёл к выделению комплекса, имеющего ту же стехиометрию 1 : 1 (Рис. 112). Выделенный комплекс, однако, имел не молекулярное одноядерное строение $[\text{CuL}^{14}\text{Br}_2]$, как мы полагали на основании данных элементного анализа, а ионное, которое может быть представлено формулой $[\text{CuL}^{14}_2\text{Br}][\text{Cu}_2\text{Br}_6]$. Заметим, что по данным рентгенофазового анализа этот комплекс изоструктурен его хлоридному аналогу $[\text{CuL}^{14}_2\text{Cl}][\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$. В этих соединениях к иону Cu^{2+} в составе комплексного катиона координировано по две молекулы лиганда L^{14} и один галогенид-ион. Координация двух молекул L^{14} связана, как нам представляется, с отсутствием заместителей в положении 2 пиримидинового цикла (в α -положении к аза-атому, принимающему участие в *N,N*-бидентатно-циклической координации лиганда). Комплекс $[\text{CuL}^{14}_2\text{Br}][\text{Cu}_2\text{Br}_6]$ оказался неустойчив в растворе в отношении реакции самоокисления-самовосстановления и даже при комнатной температуре в растворах в органических растворителях (EtOH , CHCl_3) он легко превращается в смешанновалентный комплекс $[\text{Cu}_2\text{L}^{14}_2\text{Br}_3] \cdot \text{Solv}$ ($\text{Solv} = \text{EtOH}$, CHCl_3). Этот комплекс может быть получен в одну стадию без выделения $[\text{CuL}^{14}_2\text{Br}][\text{Cu}_2\text{Br}_6]$ из раствора, если синтез проводить при нагревании. Наши попытки проверить возможность полного восстановления комплекса бромиды меди(II) $[\text{CuL}^{14}_2\text{Br}][\text{Cu}_2\text{Br}_6]$ до комплекса меди(I) $[\text{CuL}^{14}\text{Br}]$ дали отрицательный результат, во всех случаях мы наблюдали

образование смешанновалентного комплекса $[\text{Cu}_2\text{L}^{14}_2\text{Br}_3]\cdot\text{Solv}$ ($\text{Solv} = \text{EtOH}, \text{CHCl}_3$). Аналогичный хлоридный комплекс, $[\text{Cu}_2\text{L}^{14}_2\text{Cl}_3]\cdot\text{Solv}$ ($\text{Solv} = \text{MeCN}, \text{CHCl}_3$), был синтезирован по реакции комплекса $[\text{CuL}^{14}_2\text{Cl}_2]$ с CuCl . Во избежание окисления CuCl синтез рекомендуется проводить в инертной атмосфере. Комплексы $[\text{Cu}_2\text{L}^{14}_2\text{Cl}_3]\cdot\text{Solv}$ и $[\text{Cu}_2\text{L}^{14}_2\text{Br}_3]\cdot\text{Solv}$ могут быть восстановлены металлической медью в ацетонитриле. Эта реакция приводит к получению комплексов меди(I) $[\text{CuL}^{14}\text{Cl}]$ и $[\text{CuL}^{14}\text{Br}]$ соответственно.

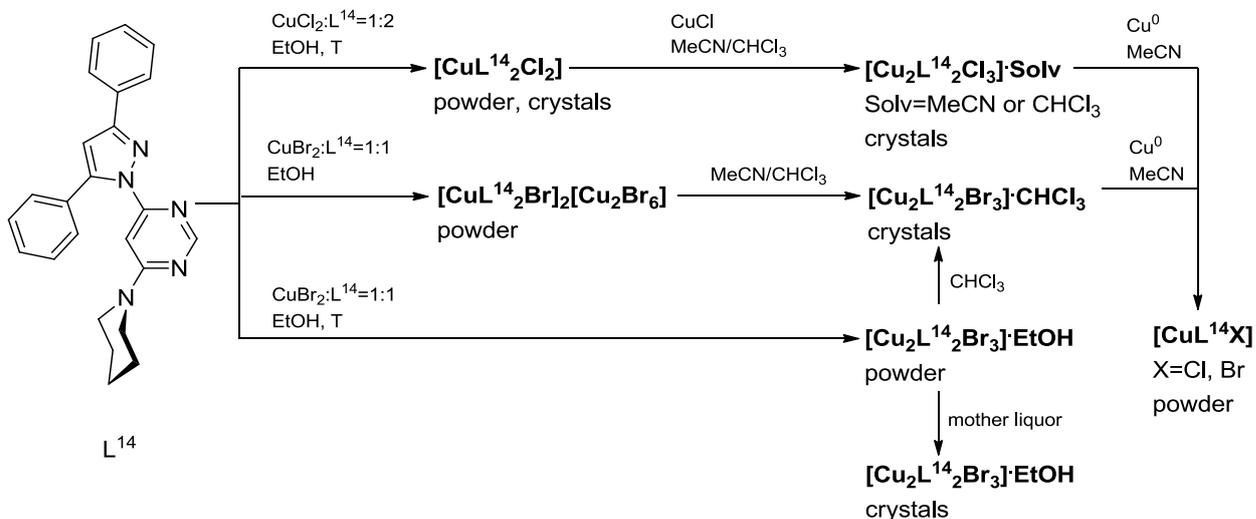


Рис. 112. Синтез комплексов меди(I,II) с лигандом L^{14} .

Смешанновалентный комплекс бромида меди(I,II) с лигандом L^{34} получается по реакции CuBr_2 с L^{34} при мольном соотношении реагентов 1 : 1 в смеси $\text{CHCl}_3/\text{MeCN}$ при нагревании (Рис. 113). Эта реакция аналогична реакции CuBr_2 с L^{14} и является реакцией самоокисления-самовосстановления, восстановителем, по-видимому, является бромид-ион. Как и в случае комплекса с L^{14} , происходит восстановление только одного иона Cu^{2+} из двух. Данные элементного анализа указывают на формулу $\text{Cu}_2\text{L}^{34}_2\text{Br}_3$. В противоположность своим аналогам – смешанновалентным комплексам $[\text{Cu}_2\text{L}^{14}_2\text{Br}_3]\cdot\text{Solv}$, являющимися двухъядерными соединениями, комплекс $\text{Cu}_2\text{L}^{34}_2\text{Br}_3$ является ионным соединением, состоящим из катионов $[\text{CuL}^{34}_2\text{Br}]^+$ и двухъядерных анионов $[\text{Cu}_2\text{Br}_4]^{2-}$, его формула может быть представлена как $[\text{CuL}^{34}_2\text{Br}]_2[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$.

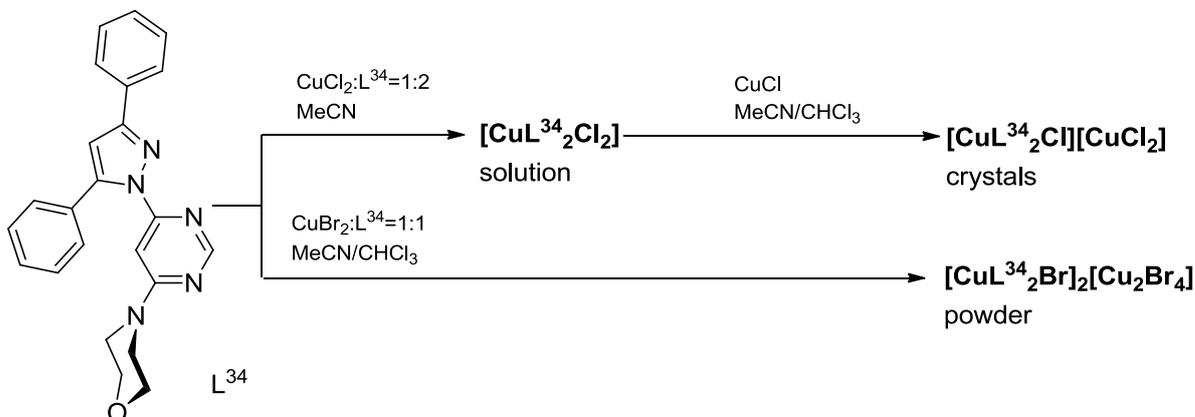


Рис. 113. Синтез комплексов меди(I,II) с лигандом L^{34} .

Хлоридный смешанновалентный комплекс меди(I,II) с L^{34} может быть получен по реакции хлорида меди(I) с комплексом хлорида меди(II). На первой стадии проводится реакция CuCl_2 и L^{34} при соотношении металл : лиганд 1 : 2 в MeCN , приводящая к образованию комплекса $\text{CuL}^{34}_2\text{Cl}_2$, который может быть оставлен в растворе без его выделения (Рис. 113). На

второй стадии проводится реакция этого комплекса с эквивалентом CuCl в MeCN. В связи со склонностью CuCl к окислению эту стадию необходимо выполнять в инертной атмосфере. Состав получаемых кристаллов соответствует смешанновалентному комплексу $\text{Cu}_2\text{L}^{34}\text{Cl}_3$. Подобно своему бромидному аналогу этот комплекс также является ионным соединением с той лишь разницей, что галокупратный анион является в данном случае одноядерным, формула комплекса может быть записана как $[\text{CuL}^{34}\text{Cl}][\text{CuCl}_2]$.

Использование лиганда L^{33} для реакции с CuBr_2 приводит к неожиданным результатам, не имеющим аналогов среди смешанновалентных соединений галогенидов меди(I,II) с лигандами L^{14} и L^{34} . С целью получения смешанновалентного комплекса меди(I,II) с лигандом L^{33} мы выполнили реакцию CuBr_2 и L^{33} (1 : 1) при нагревании в смешанном растворителе $\text{CHCl}_3/\text{MeCN}$ (1 : 2, Рис. 114). В этом случае реакция самоокисления-самовосстановления привела к получению смешанновалентного комплекса $[\text{Cu}_2\text{L}^{33}\text{Br}_3]_n$. Реакция CuBr_2 с одним эквивалентом L^{33} приводит к получению комплекса с небольшим выходом. Оптимизация условий синтеза позволила решить проблему малого выхода. Реакция CuBr_2 с L^{33} выполнялась при мольном соотношении реагентов 2 : 1 в смеси $\text{MeCN}/\text{CHCl}_3$. Смесь нагревали 1 ч, что приводило к изменению цвета раствора с тёмно-зелёного на практически чёрный. Добавление CHCl_3 к этому раствору приводило к образованию кристаллического осадка. Эта процедура, воспроизводимость которой проверялась несколько раз, приводит к выделению целевого продукта с повышенным выходом. Дифрактограммы получаемых продуктов соответствуют фазе $[\text{Cu}_2\text{L}^{33}\text{Br}_3]_n$.

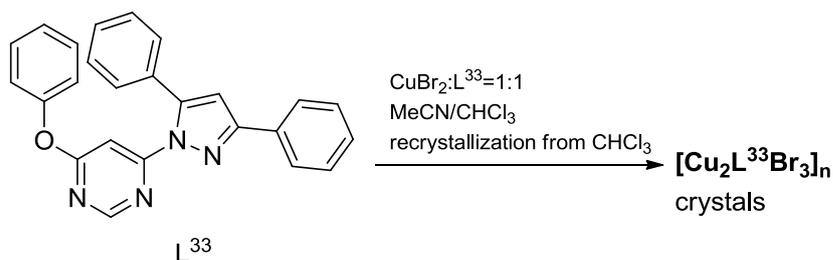


Рис. 114. Синтез комплекса меди(I,II) с лигандом L^{33} .

Несмотря на воспроизводимость дифрактограмм и их полное соответствие дифрактограмме, рассчитанной по монокристалльным данным, данные элементного анализа не соответствуют ожидаемой формуле $\text{Cu}_2\text{L}^{33}\text{Br}_3$. По данным элементного анализа состав может быть представлен как $\text{Cu}_2\text{L}^{33}\text{Br}_3 \cdot n\text{CHCl}_3$ ($n = 0.2 - 1$). По данным термического анализа этот комплекс обладает высокой термической стабильностью, для образца, состав которого был определён, как $\text{Cu}_2\text{L}^{33}\text{Br}_3 \cdot 0.2\text{CHCl}_3$, около 263 °C наблюдается потеря массы в 2.65 %, сопровождаемая эндо-эффектом. Наблюдаемая потеря массы соответствует удалению 0.2 молекул CHCl_3 в расчёте на состав $\text{Cu}_2\text{L}^{33}\text{Br}_3 \cdot 0.2\text{CHCl}_3$ (образец **a**, экспериментальная часть). Тем не менее, по данным рентгеноструктурного анализа молекулы CHCl_3 в этой структуре не детектируются. Структура решена с прекрасным R-фактором (Final R indices [$I > 2\sigma(I)$] $R1 = 0.0195$, $wR2 = 0.0432$; R indices (all data) $R1 = 0.0258$, $wR2 = 0.0443$), пики остаточной электронной плотности не превышают $0.446 \text{ e}/\text{\AA}^{-3}$, что слишком мало для атомов углерода и хлора. Кроме этого, структура очень плотная, индекс упаковки составляет 71.7 %. Оценка объёмов полостей в рассматриваемой структуре с помощью программы PLATON не приводит к нахождению полостей, достаточных для размещения в них молекул CHCl_3 . По нашему мнению расхождение между данными элементного и термического анализа, с одной стороны, и структурными данными, с другой стороны, может быть объяснено окклюзией – включением микрокапель CHCl_3

в состав кристаллов при их росте. Возможно, что образование микрополостей в кристаллах соединения $\text{Cu}_2\text{L}^{33}\text{Br}_3$ связано с быстрым образованием кристаллов во время прибавления хлороформа к реакционной смеси.

Строение. Структуры смешанновалентных комплексов $[\text{Cu}_2\text{L}^{14}_2\text{Cl}_3]\cdot\text{Solv}$ и $[\text{Cu}_2\text{L}^{14}_2\text{Br}_3]\cdot\text{Solv}$ схожи между собой (Рис. 115). Фрагмент Cl(2)–Cu(2)–Cl(3) в структурах $[\text{Cu}_2\text{L}^{14}_2\text{Cl}_3]\cdot\text{Solv}$ несколько изогнут (примерно 165°). Поскольку расстояния Cu(2)–Cl(2) и Cu(2)–Cl(3) ($\sim 2.1 \text{ \AA}$) типичны для расстояний Cu–Cl в анионе $[\text{CuCl}_2]^-$ и заметно короче, чем расстояние Cu(2)–Cl(1) ($2.8\text{--}3.0 \text{ \AA}$), структуру двухъядерного фрагмента $\text{Cu}_2\text{L}^{14}_2\text{Cl}_3$ можно рассматривать, как образованную катионом $[\text{CuL}_2\text{Cl}]^+$ и анионом $[\text{CuCl}_2]^-$. В комплексах $[\text{Cu}_2\text{L}^{14}_2\text{Br}_3]\cdot\text{Solv}$ фрагмент Br(2)–Cu(2)–Br(3) изогнут сильнее ($\sim 140^\circ$), чем аналогичный фрагмент в хлоридных комплексах. Разница между расстояниями Cu–Br_{концевой} и Cu–Br_{мостиковый} значительно меньше по сравнению с разницей расстояний Cu–Cl_{концевой} и Cu–Cl_{мостиковый} в комплексах $[\text{Cu}_2\text{L}^{14}_2\text{Cl}_3]\cdot\text{Solv}$. Атом Cu(2) в структурах $[\text{Cu}_2\text{L}^{14}_2\text{Br}_3]\cdot\text{Solv}$ демонстрирует треугольную координацию. Однако, как линейная, так и треугольная координация атома Cu(2) в структурах $[\text{Cu}_2\text{L}^{14}_2\text{Cl}_3]\cdot\text{Solv}$ и $[\text{Cu}_2\text{L}^{14}_2\text{Br}_3]\cdot\text{Solv}$ указывает на его степень окисления +I. В отличие от смешанновалентных комплексов хлорида и бромида меди(I,II) с лигандом L^{14} , аналогичные комплексы с морфолино-производным L^{34} имеют ионное строение, $[\text{CuL}^{34}_2\text{Cl}][\text{CuCl}_2]$ и $[\text{CuL}^{34}_2\text{Br}][\text{Cu}_2\text{Br}_4]$ (Рис. 115). Координационный узел атома меди в катионе $[\text{CuL}^{34}_2\text{Hal}]^+$ – искажённая квадратная пирамида CuN_4Hal . Такая координация характерна для ионов Cu^{2+} . Ионы Cu^+ находятся в анионах $[\text{CuCl}_2]^-$ и $[\text{Cu}_2\text{Br}_4]^{2-}$.

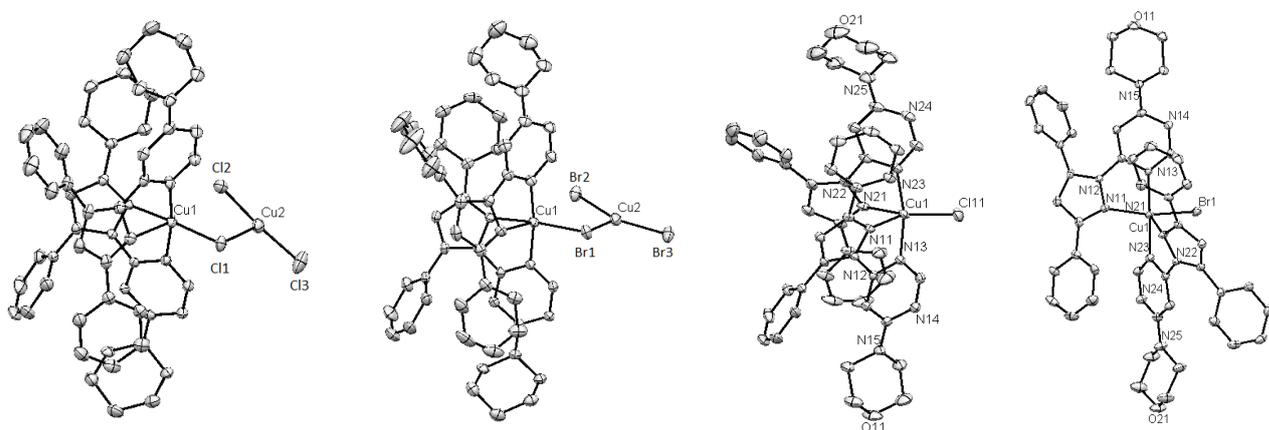


Рис. 115. Строение молекул и катионов комплексов меди(I,II), слева направо: $[\text{Cu}_2\text{L}^{14}_2\text{Cl}_3]$ (структура $[\text{Cu}_2\text{L}^{14}_2\text{Cl}_3]\cdot\text{MeCN}$), $[\text{Cu}_2\text{L}^{14}_2\text{Br}_3]$ (структура $[\text{Cu}_2\text{L}^{14}_2\text{Br}_3]\cdot\text{CHCl}_3$), $[\text{CuL}^{34}_2\text{Cl}]^+$ (структура $[\text{CuL}^{34}_2\text{Cl}][\text{CuCl}_2]$) и $[\text{CuL}^{34}_2\text{Br}]^+$ (структура $[\text{CuL}^{34}_2\text{Br}][\text{Cu}_2\text{Br}_4]$)

Структура комплекса $[\text{Cu}_2\text{L}^{33}\text{Br}_3]_n$ радикально отличается от рассмотренных структур смешанновалентных комплексов (Рис. 116). Этот комплекс имеет полимерное ленточное строение, что связано с изменением способа координации пиразолилпиримидинового лиганда при переходе от лигандов L^{14} и L^{34} к лиганду L^{33} . Благодаря повороту фенокси-группы от соседнего атома N пиримидинового цикла, этот атом координируется к атому меди. Кроме этого, в координацию вовлечён N,N-хелатообразующий фрагмент молекулы L^{33} . Такой способ координации молекулы L^{33} для 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидиновых лигандов наблюдается впервые. В структуре имеется два типа атомов меди – при этом все они находятся в тетраэдрическом окружении (CuN_2Br_2 и CuNBr_3), что нехарактерно для смешанновалентных комплексов меди(I,II), поскольку медь(II) и медь(I) имеют заметно отличающиеся координационные предпочтения (это иллюстрируется комплексами меди(I,II) с лигандами L^{14} и L^{33}).

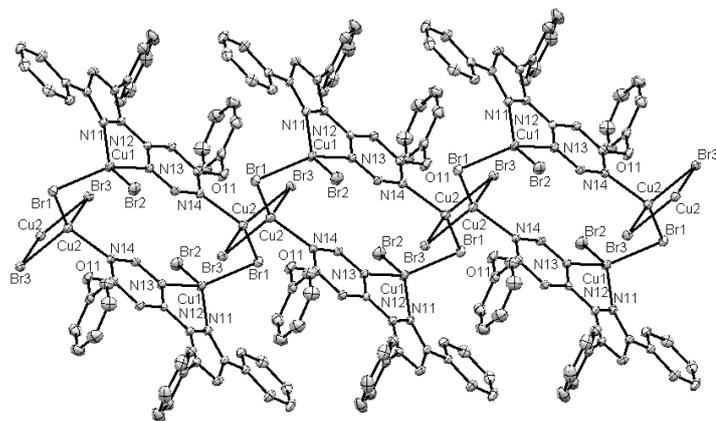


Рис. 116. Структура цепочки в структуре $[\text{Cu}_2\text{L}^{33}\text{Br}_3]_n$.

Спектры ЭПР. Мы предприняли попытку решить вопрос о возможной делокализации электрона в смешанновалентных комплексах меди(I,II) [255,277]. Все исследуемые соединения обладают спектрами ЭПР, характерными для комплексов двухвалентной меди (конфигурация $3d^9$). Спектры ряда комплексов меди(II) приводятся для сравнения. Спектры $[\text{CuL}^{14}_2\text{Cl}]_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$, $[\text{CuL}^{14}_2\text{Cl}_2]$, $[\text{CuL}^{14}_2\text{Br}]_2[\text{Cu}_2\text{Br}_6]$ и $[\text{Cu}_2\text{L}^{14}_2\text{Cl}_3] \cdot \text{CHCl}_3$ в CHCl_3 характерны для квадратнопирамидальных или октаэдрических комплексов меди(II) (Табл. 7)

Таблица 7. Параметры спектров ЭПР комплексов меди(II) и меди(I,II) с лигандом L^{14} .

соединение	g_{\parallel}	A_{\parallel} , Гс	g_{\perp}
$[\text{CuL}^{14}_2\text{Cl}]_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$	2.286	137	2.08
$[\text{CuL}^{14}_2\text{Cl}_2]$	2.28	135	2.08
$[\text{CuL}^{14}_2\text{Br}]_2[\text{Cu}_2\text{Br}_6]$	2.27	145	2.07
$[\text{Cu}_2\text{L}^{14}_2\text{Cl}_3] \cdot \text{CHCl}_3$	2.265	140	2.08

В спектре комплекса $[\text{CuL}^{14}_2\text{Cl}]_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ наблюдаются только линии катиона $[\text{CuL}^{14}_2\text{Cl}]^+$. Двухъядерный анион $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ в спектрах ЭПР не наблюдается вследствие обменного взаимодействия между ионами Cu^{2+} . Спектр комплекса $[\text{CuL}^{14}_2\text{Br}]_2[\text{Cu}_2\text{Br}_6]$ подобен спектру $[\text{CuL}^{14}_2\text{Cl}]_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$, однако линии уширены сильнее. По-видимому, координированный атом брома находится в экваториальном положении с вытеснением одного из атомов азота в аксиальное положение. Основные параметры спектров комплексов $[\text{CuL}^{14}_2\text{Cl}]_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ и $[\text{CuL}^{14}_2\text{Br}]_2[\text{Cu}_2\text{Br}_6]$ близки к таковым для соединений $[\text{CuL}^{14}_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Cu}_2\text{L}^{14}_2\text{Cl}_3] \cdot \text{CHCl}_3$. Это позволяет предполагать дополнение координационного числа атомов меди в катионах $[\text{CuL}^{14}_2\text{Hal}]^{2+}$ до 6 молекулами растворителя или атомами галогенов, координированным к соседним комплексным ионам.

Спектры ЭПР растворов комплексов $[\text{CuL}^{14}_2\text{Br}_2]$ и $[\text{Cu}_2\text{L}^{14}_2\text{Br}_3] \cdot \text{CHCl}_3$, схожи и представляют ассиметричную широкую линию (средний g -фактор 2,1, ширина ~ 250 Гс). Это может быть связано с переходом двух атомов Br в экваториальную плоскость иона Cu^{2+} .

Спектр соединения $[\text{Cu}_2\text{L}^{33}\text{Br}_3]_n$ представляет собой производную аксиально симметричной линии поглощения, без СТС. Параметры спектра, полученные при расшифровке и уточнения моделированием теоретических спектров с помощью программы Simfonia (Bruker) следующие: $g_{\parallel} = 2.255$, $g_{\perp} = 2.069$ и изотропной ширине линии в 70 Гс. Значения типичны для тетраэдрического хромофора CuN_2Br_2 , а отсутствие СТС указывает на наличие магнитного обмена между параллельно расположенными хромофорами меди в кристалле. Наблюдаемые спектры соответствуют структурным данным.

Спектр ЭПР соединения $[\text{CuL}^{34}\text{Cl}][\text{CuCl}_2]$ характерен для трехосной симметрии g -тензора в отсутствии СТС. Параметры спектра: $g_1 = 2.015$; $g_2 = 2.127$; $g_3 = 2.25$, ширина линии при этом составляет 130 Гс. Отсутствие СТС и трехосная симметрия обусловлены обменным взаимодействием между парамагнитными полиэдрами с непараллельными осями симметрии. При этом значение g_1 несколько нетипично для комплексов меди(II) и, возможно, вызвано значительным искажением полиэдра. Большая ширина линии, возможно, обусловлена большим расстоянием между обменивающимися полиэдрами.

Более сложный спектр имеет комплекс $[\text{CuL}^{34}\text{Br}]_2[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$. Его спектр представляет наложение спектра аксиально симметричного изолированного хромофора меди(II) на широкую симметричную бесструктурную линию обменно связанных парамагнитных центров. В спектре изолированного хромофора в параллельной области отчетливо наблюдается многокомпонентная СТС с минимальной константой 72 Гс. Большое количество компонентов СТС обусловлено наложением расщепления A_{\parallel} на ядрах Cu и A_{\parallel} на ядрах Br, оба из них имеют спин 3/2. Константу в 72 Гс следует отнести к расщеплению на магнитных ядрах атомов брома в экваториальном положении медного полиэдра. Полностью смоделировать спектр не удалось, поскольку крайние линии экспериментального спектра теряются в шумах, что делает моделирование неоднозначным.

3.3.6. Люминесценция комплексов меди(I)

Фотолюминесценция комплексов в твёрдой фазе. Комплексы меди(I) с лигандами L^{14} , L^{34} , L^{33} , L^1 в твёрдой фазе проявляют эмиссию в жёлто-зелёной, жёлтой или красной областях спектра (Рис. 117-119) [255,271,272,274-276]. Для галогенидных комплексов яркость эмиссии возрастает в ряду хлорид < бромид < иодид ($\lambda_{\text{exc}} = 365$ нм). Квантовые выходы люминесценции (ϕ) возрастают в той же последовательности от примерно 2 % у хлоридных комплексов до примерно 30 – 50 % у двухъядерных комплексов иодида меди(I) $[\text{Cu}_2\text{L}^n\text{I}_2]$ и одноядерных комплексов иодида меди(I) с трифенилфосфином $[\text{CuL}^n(\text{PPh}_3)\text{I}]$.

В спектрах возбуждения всех комплексов меди(I) наблюдается широкая полоса с центром тяжести около 400 нм (Рис. 120-125). Спектры фотолюминесценции комплексов не демонстрируют зависимости от длины волны возбуждающего света. Максимумы полос эмиссии закономерно сдвигаются в коротковолновую область в ряду хлорид – бромид – иодид.

Серия комплексов $[\text{CuL}^{34}\text{Cl}_2]$, $[\text{Cu}_2\text{L}^{34}\text{Br}_2]$, $[\text{CuL}^{34}\text{I}]$ и $[\text{Cu}_2\text{L}^{33}\text{I}_2]$ примечательна тем, что позволяет проследить, с одной стороны, как изменяется яркость люминесценции (Рис. 118), квантовый выход (Рис. 118) и положение максимума полосы эмиссии (Рис. 122,123) в ряду одноядерных комплексов $[\text{CuL}^{34}\text{Cl}_2]$, $[\text{Cu}_2\text{L}^{34}\text{Br}_2]$, $[\text{CuL}^{34}\text{I}]$ и, с другой, как сказывается на этих параметрах переход от одноядерного комплекса $[\text{CuL}^{34}\text{I}]$ к двухъядерному комплексу $[\text{Cu}_2\text{L}^{33}\text{I}_2]$. В последнем случае это особенно интересно, поскольку такой переход предоставляет уникальную экспериментальную возможность увидеть, как влияют на люминесценцию взаимодействия $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$. Так, переход в ряду $[\text{CuL}^{34}\text{Cl}_2]$, $[\text{Cu}_2\text{L}^{34}\text{Br}_2]$, $[\text{CuL}^{34}\text{I}]$ приводит к росту квантового выхода и смещению максимума эмиссии в коротковолновую область. Переход же от комплекса $[\text{CuL}^{34}\text{I}]$ к комплексу $[\text{Cu}_2\text{L}^{33}\text{I}_2]$ приводит к заметному смещению максимума полосы эмиссии в длинноволновую область и резкому, на пол-порядка, росту квантового выхода, с 7.2 до 34 %. Эти данные демонстрируют важность взаимодействий $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ в дизайне люминесцирующих комплексов меди(I).

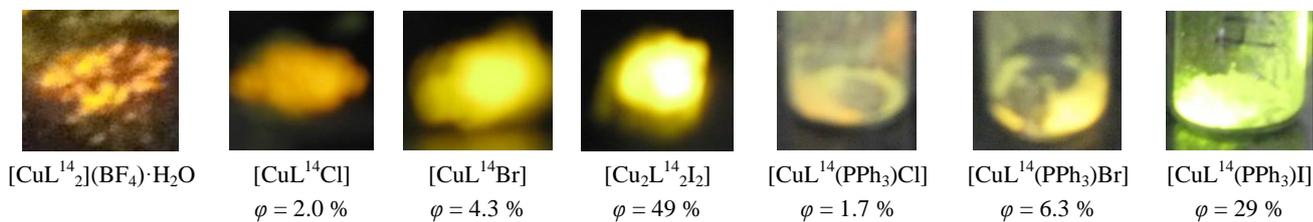


Рис. 117. Люминесценция комплексов меди(I) с лигандом L¹⁴.

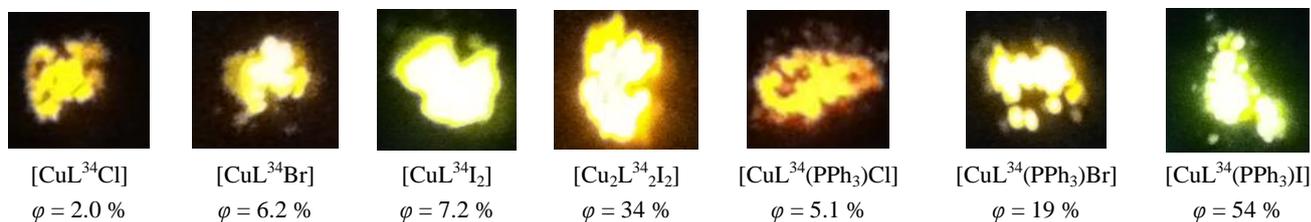


Рис. 118. Люминесценция комплексов меди(I) с лигандом L³⁴.

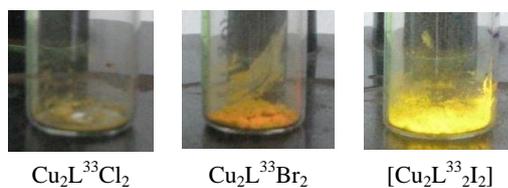


Рис. 119. Люминесценция комплексов меди(I) с лигандом L³³.

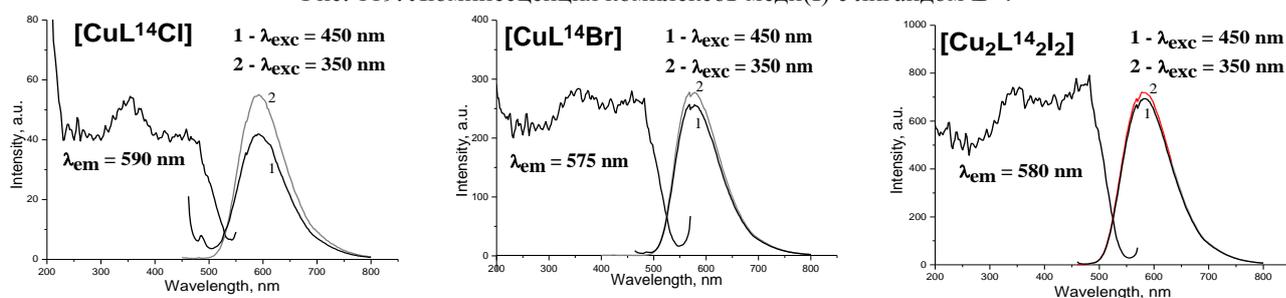


Рис. 120. Спектры возбуждения и люминесценции комплексов [CuL¹⁴Cl], [CuL¹⁴Br] и [Cu₂L¹⁴]₂I₂.

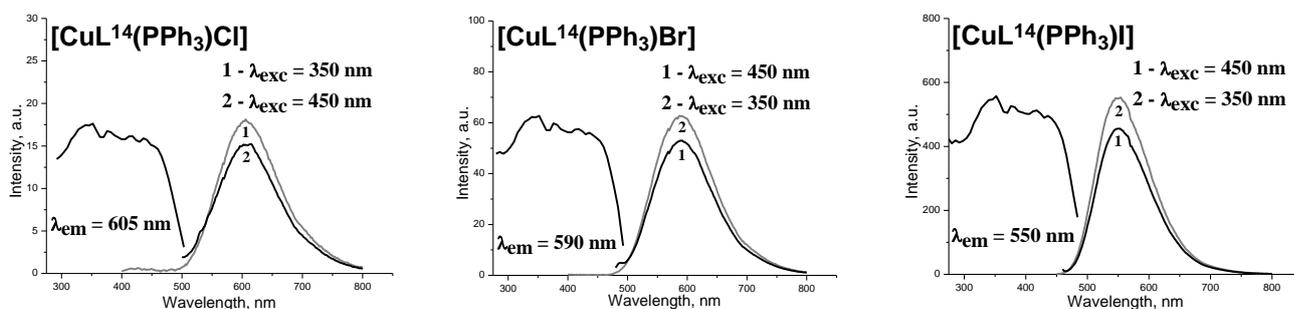


Рис. 121. Спектры возбуждения и люминесценции комплексов [CuL¹⁴(PPh₃)Cl], [CuL¹⁴(PPh₃)Br] и [CuL¹⁴(PPh₃)I].

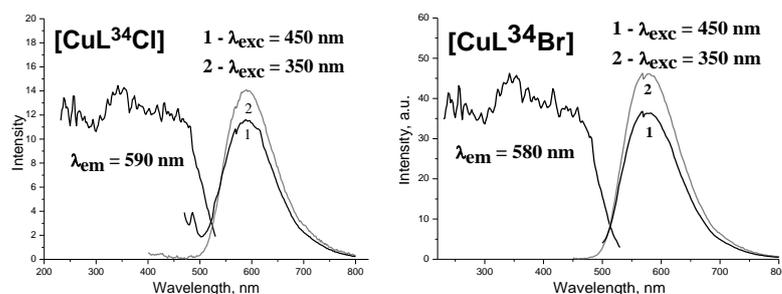


Рис. 122. Спектры возбуждения и люминесценции комплексов [CuL³⁴Cl] и [CuL³⁴Br].

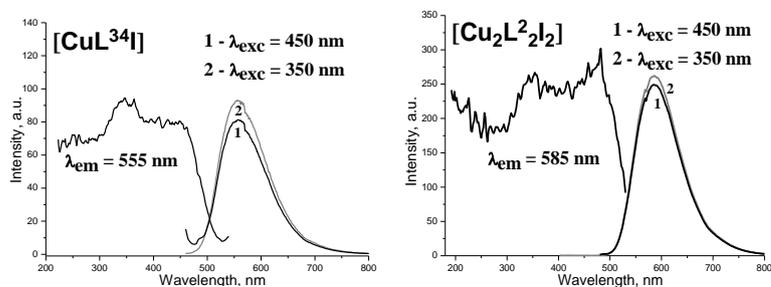


Рис. 123. Спектры возбуждения и люминесценции комплексов $[\text{CuL}^{34}\text{I}]$ и $[\text{Cu}_2\text{L}^{34}_2\text{I}_2]$.

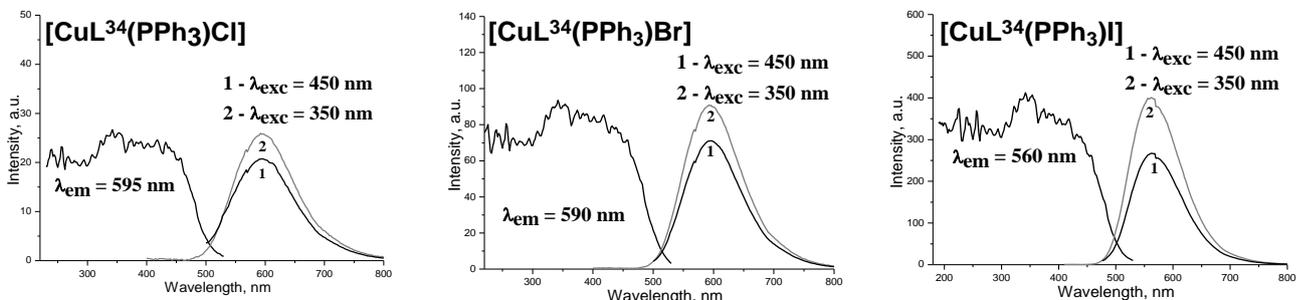


Рис. 124. Спектры возбуждения и люминесценции комплексов $[\text{CuL}^{34}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$, $[\text{CuL}^{34}(\text{PPh}_3)\text{Br}]$ и $[\text{CuL}^{34}(\text{PPh}_3)\text{I}]$.

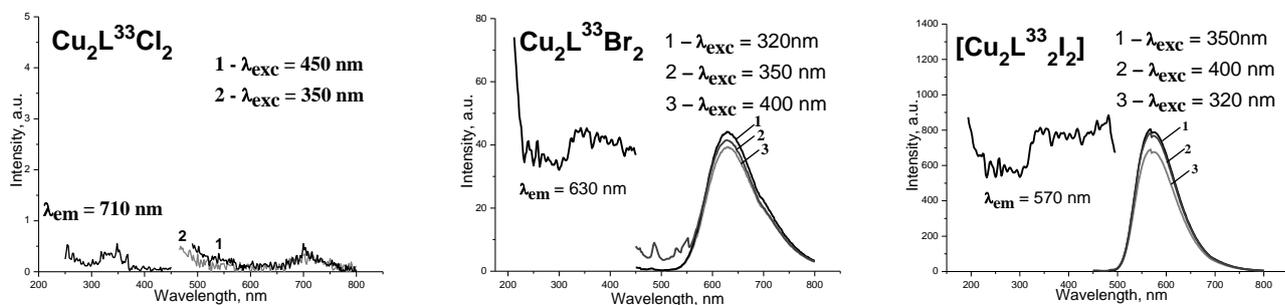


Рис. 125. Спектры возбуждения и люминесценции комплексов $\text{Cu}_2\text{L}^{33}\text{Cl}_2$, $\text{Cu}_2\text{L}^{33}\text{Br}_2$ и $[\text{Cu}_2\text{L}^{33}_2\text{I}_2]$.

На рисунке 126 представлен спектр эмиссии комплекса $[\text{CuL}^{14}_2](\text{BF}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$. Как и в спектрах фотолюминесценции рассмотренных выше комплексов меди(I), максимум эмиссии этого соединения заметно смещён в красную область спектра ($\lambda_{\text{max}} = 610 \text{ nm}$). Яркость эмиссии комплекса $[\text{CuL}^{14}_2](\text{BF}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ очень низка. Комплексы $[\text{CuL}^{14}_2]\text{I}$ и $[\text{CuL}^{14}_2][\text{Cu}_2\text{I}_4]$ демонстрируют очень слабую красную эмиссию, которая, видимо, обусловлена заметным отклонением координационной геометрии катиона $[\text{CuL}^{14}_2]^+$ от тетраэдрической, которое является более выраженным, чем в комплексе $[\text{CuL}^{14}_2](\text{BF}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$.

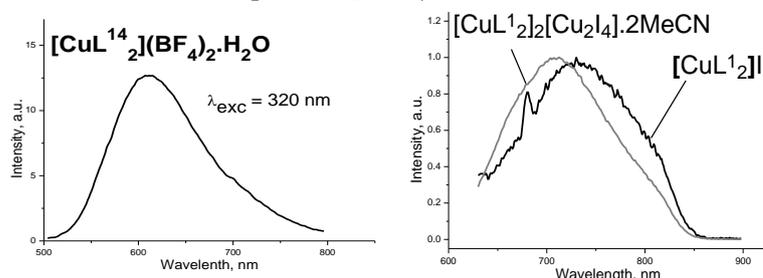


Рис. 126. Люминесценция комплексов $[\text{CuL}^{14}_2](\text{BF}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CuL}^{14}_2]\text{I}$ и $[\text{CuL}^{14}_2][\text{Cu}_2\text{I}_4]$.

Для двухъядерных комплексов $[\text{Cu}_2\text{L}^{14}_2\text{I}_2]$, $[\text{Cu}_2\text{L}^{34}_2\text{I}_2]$ и $[\text{Cu}_2\text{L}^{33}_2\text{I}_2]$ спектры фотолюминесценции были записаны при двух температурах – 300K и 80K. В спектрах этих соединений при охлаждении наблюдается смещение максимума полосы эмиссии в длинноволновую область примерно на 20 nm (Рис. 127). Возможное объяснение этого связано с термически активированной замедленной флуоресценцией, вклад которой при 300K вызывает

смещение максимума полосы в коротковолновую область. При охлаждении термическое заселение возбуждённого синглетного состояния, связанного с этим типом флуоресценции, падает, что приводит к исчезновению этого канала излучательной релаксации и наблюдению только фосфоресценции.

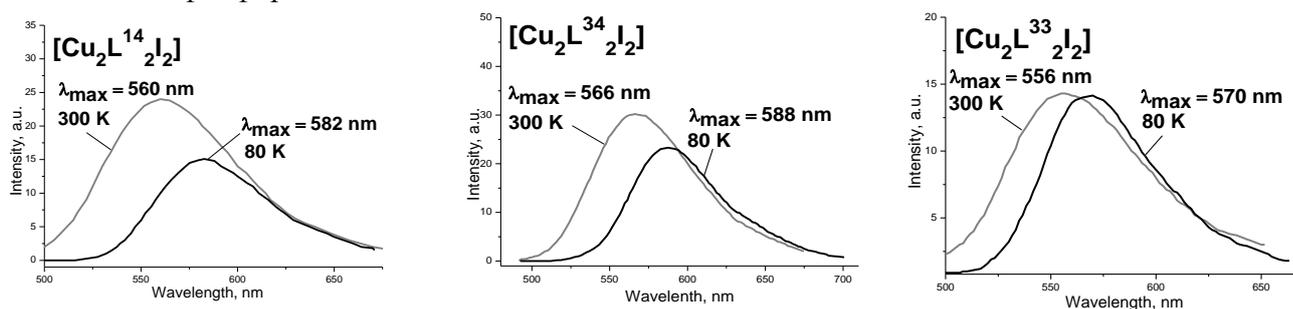


Рис. 127. Спектры люминесценции комплексов $[\text{Cu}_2\text{L}^{14}]_2^+$, $[\text{Cu}_2\text{L}^{34}]_2^+$ и $[\text{Cu}_2\text{L}^{33}]_2^+$ при 300 и 80 K ($\lambda_{\text{exc}} = 313 \text{ nm}$).

Фотолюминесценция комплексов $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{Hal}]$ в твёрдой фазе и в растворах.

Исследование люминесценции в растворах и сравнение соответствующих данных с результатами исследования люминесценции в твёрдой фазе было выполнено для серии одноядерных комплексов $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$, $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{Br}]$ и $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{I}]$ [271]. В растворах полосы в видимой области спектра комплексов типа $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PPh}_3)_2]^+$ и $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PPh}_3)\text{X}]$ (где NN – N,N-хелатообразующий лиганд), обуславливающие их слабую окраску, могут быть связаны с переносом заряда металл-лиганд (MLCT). Это подтверждается и тем фактом, что как комплексы $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]^+$, так и свободные N,N-лиганды являются бесцветными и в их спектрах поглощения отсутствуют соответствующие полосы. Более того, переходы MLCT хорошо известны для комплексов $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^+$ [278].

На рисунке 128 показаны спектры поглощения соединений L^{14} и $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{Hal}]$ в растворах в CH_2Cl_2 . Положения максимумов приведены в Таблице 8. Поглощение комплексов $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{Hal}]$ в спектральном интервале 230 – 350 нм может представлять перекрытие полос, связанных с переносом заряда (металл-лиганд (MLCT) или лиганд-металл (LMCT)) и внутрилигандных переходов (LL^*), поскольку свободный лиганд L^{14} показывает широкую полосу с максимумом при 257 нм и плечи при 293 и 320 нм. Однако, полоса (точнее плечо) в спектрах $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{Hal}]$ около 375 – 380 нм (и далее в длинноволновой области) обусловлена, по-видимому, только переходами MLCT. Таким образом, возбуждение комплексов $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{Hal}]$ в интервале 375 – 450 нм приведёт к эмиссии из возбуждённых состояний MLCT ($\text{Cu} \rightarrow \text{L}$).

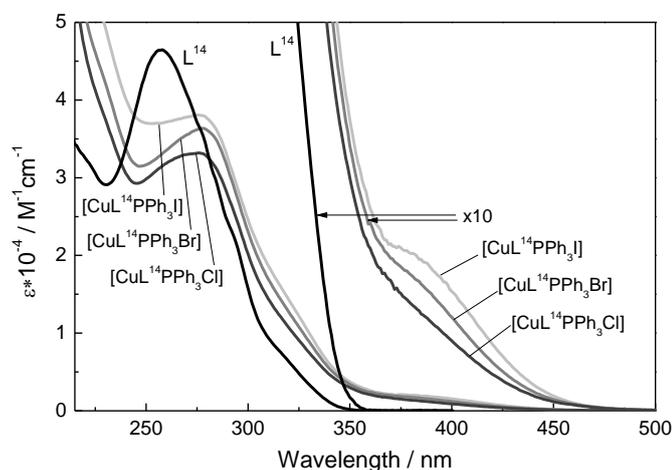


Рис. 128. Спектры поглощения соединений L^{14} и $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{Hal}]$ в CH_2Cl_2 .

Таблица 8. Максимумы полос поглощения в спектрах L^{14} и $[CuL^{14}(PPh_3)Hal]$ в CH_2Cl_2 .

	Максимумы полос поглощения / нм (коэффициент поглощения / $M^{-1}cm^{-1}$)		
L^{14}	257 (46500)	293пл (22500)	320пл (7200)
$[CuL^{14}(PPh_3)Cl]$	276 (33150)		318пл (10720) 375пл (1530)
$[CuL^{14}(PPh_3)Br]$	278 (36370)		318пл (13530) 375пл (1860)
$[CuL^{14}(PPh_3)I]$	277 (38020)		316пл (15990) 375пл (2100)

Возбуждение соединения L^{14} в CH_2Cl_2 приводит к люминесценции с максимумом при 377 нм и временем жизни возбуждённого состояния 1.94 нс. Квантовый выход и константы скорости излучательных и безызлучательных процессов приведены в Таблице 9. На рисунке 129 показаны спектры возбуждения и эмиссии комплекса $[CuL^{14}(PPh_3)I]$ в CH_2Cl_2 . Надо заметить, что все комплексы $[CuL^{14}(PPh_3)Hal]$ в CH_2Cl_2 показывают одну и ту же полосу с максимумом при 377 нм с похожими квантовыми выходами и временами жизни (люминесценция из возбуждённых состояний LL^*) (Табл. 9). Однако, при возбуждении в области полосы MLCT (375 – 450 нм), комплекс $[CuL^{14}(PPh_3)I]$ показывает новую полосу люминесценции с максимумом при 681 нм (Рис. 129) и временем жизни возбуждённого состояния около 100 нс. На рисунке 129 показана кинетика фотолюминесценции комплекса $[CuL^{14}(PPh_3)I]$ в CH_2Cl_2 в области переходов LL^* (377 нм) и 3MLCT (681 нм). Большое время жизни возбуждённого состояния порядка 100 нс указывает на эмиссию из триплетного состояния 3MLCT с невысоким квантовым выходом, обусловленным низкой величиной константы скорости излучательного перехода (Табл. 9). Бромидный аналог, $[CuL^{14}(PPh_3)Br]$, также показывает слабую эмиссию из состояния 3MLCT при 680 нм с меньшим квантовым выходом (≤ 0.001) (Табл. 9).

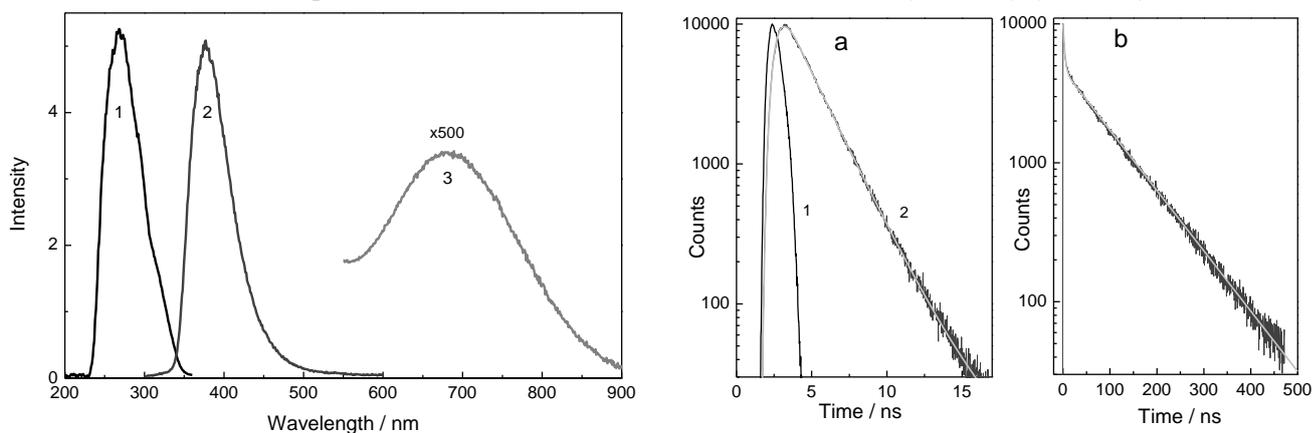


Рис. 129, *слева*. Спектры возбуждения (1 – $\lambda_{em} = 377$ нм) и люминесценции (2 – $\lambda_{exc} = 270$ нм, 2 – $\lambda_{exc} = 420$ нм) комплекса $[CuL^{14}(PPh_3)I]$ в CH_2Cl_2 . Рис. 129, *справа*. Кинетические кривые люминесценции для $[CuL^{14}(PPh_3)I]$ в CH_2Cl_2 . а – возбуждение при 280 нм и регистрация при 377 нм; б – возбуждение при 377 нм и регистрация 680 нм.

Таблица 9. Максимумы полос, квантовые выходы и времена жизни ФЛ для соединения L^1 и комплексов $[CuL^{14}(PPh_3)X]$ в CH_2Cl_2 . В двух последних колонках приведены константы скорости излучательных (k_i) и безызлучательных (k_{nr}) переходов.

соединение	λ_{max}/nm	ϕ	$\tau_1/нс$	$A_1 \tau_1 \%$	$\tau_2/нс$	$A_2 \tau_2 \%$	k_i/c^{-1}	k_{nr}/c^{-1}
L^{14}	377	0.34	1.94	99	3.8	1	1.75×10^8	3.40×10^8
$[CuL^{14}(PPh_3)Cl]$	377	0.31	1.92	98	4.3	2	1.60×10^8	3.60×10^8
$[CuL^{14}(PPh_3)Br]$	377	0.30	1.86	97	4.1	3	1.61×10^8	3.75×10^8
	~691	~0.001	25.6	100	-	-	$\sim 1 \times 10^4$	$\sim 1 \times 10^7$
$[CuL^{14}(PPh_3)I]$	377	0.295	1.94	98	6.7	2	1.52×10^8	3.63×10^8
	681	~0.003	96	100	-	-	$\sim 3 \times 10^4$	$\sim 1 \times 10^7$

На рисунке 130 приведены спектры возбуждения и люминесценции соединения L^{14} и комплексов $[CuL^{14}(PPh_3)Hal]$ в твёрдой фазе и показана кинетика фотолюминесценции. Положения максимумов полос эмиссии, квантовые выходы и времена жизни возбуждённых состояний приведены в Таблице 10. Соединение L^{14} показывает фотолюминесценцию с максимумами при 365 и 385 нм и неэкспоненциальную кинетику. Мы обнаружили, что биэкспоненциальное приближение наиболее хорошо описывает кинетику люминесценции L^{14} :

$$I(t) = A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}}.$$

Связь констант скорости излучательных и безызлучательных переходов (k_r и k_{nr} , соответственно) с временами жизни возбуждённых состояний (τ) и квантовым выходом фотолюминесценции (φ) даётся следующими уравнениями:

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}},$$

$$\varphi = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} = k_r \tau.$$

Для твёрдой фазы свободного лиганда L^{14} время жизни основной экспоненты ($\tau_2 = 2.66$ нс, 94.2 % излучённых квантов) близка времени фотолюминесценции L^{14} в CH_2Cl_2 ($\tau = 1.94$ нс). Квантовые выходы в твёрдой фазе и в растворе близки (Табл. 9,10). Более быстрая компонента с временем жизни 0.73 нс (5.8 % излучённых квантов) в эмиссии порошка L^{14} может быть обусловлена вкладом поверхностных молекул L^{14} в эмиссию. Таким образом, фотофизические параметры L^{14} изменяются лишь незначительно при переходе от раствора к твёрдой фазе.

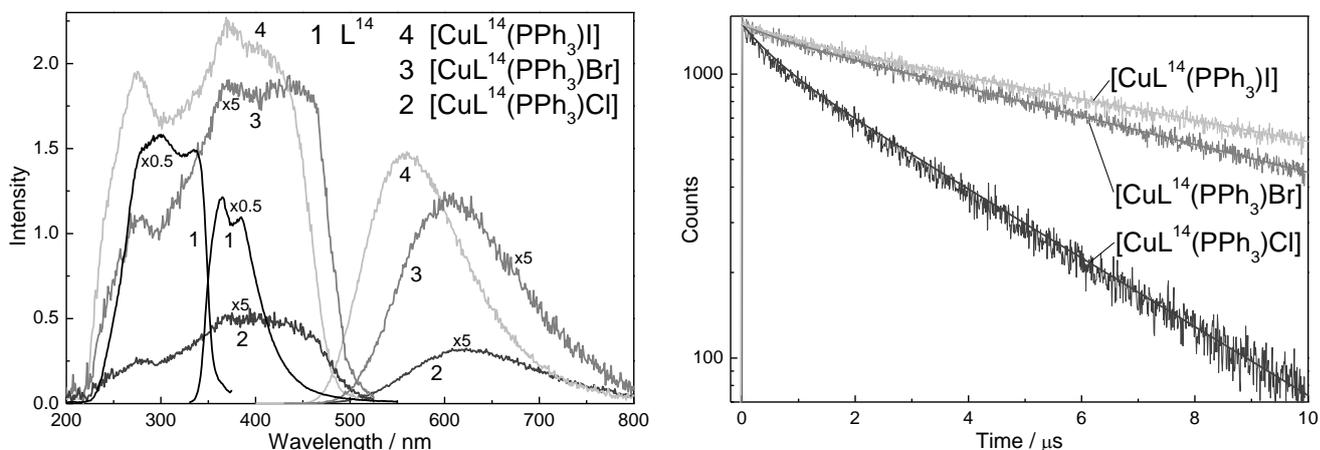


Рис. 130, *слева*. Спектры возбуждения и фотолюминесценции соединения L^{14} и комплексов $[CuL^{14}(PPh_3)Cl]$, $[CuL^{14}(PPh_3)Br]$ и $[CuL^{14}(PPh_3)I]$ в твердом состоянии. Рис. 130, *справа*. Кинетические кривые фотолюминесценции комплексов $[CuL^{14}(PPh_3)Cl]$, $[CuL^{14}(PPh_3)Br]$ и $[CuL^{14}(PPh_3)I]$ в твердой фазе. Возбуждение при 375 нм и регистрация при 620 нм ($[CuL^{14}(PPh_3)Cl]$), 605 нм ($[CuL^{14}(PPh_3)Br]$) и 560 нм ($[CuL^{14}(PPh_3)I]$).

Таблица 10. Максимумы полос, квантовые выходы и времена жизни фотолюминесценции соединения L^{14} и комплексов $[CuL^{14}(PPh_3)X]$ в твердой фазе ($\lambda_{exc} = 320$ нм). В двух последних колонках приведены константы скорости излучательных (k_r) и безызлучательных (k_{nr}) переходов.

соединение	λ_{max}/nm	φ_f	$\tau_1/мкс$	$A_1 \tau_1/\%$	$\tau_2/мкс$	$A_2 \tau_2/\%$	k_r/c^{-1}	k_{nr}/c^{-1}
L^{14}	365, 384	0.233	0.73×10^{-3}	5.8 %	2.66×10^{-3}	94.2 %	0.88×10^8	2.88×10^8
$[CuL^{14}(PPh_3)Cl]$	620	0.0169	0.60 ± 0.04	4 %	3.59 ± 0.03	96 %	0.47×10^4	2.74×10^5
$[CuL^{14}(PPh_3)Br]$	605	0.0627	0.58 ± 0.10	0.5 %	8.82 ± 0.06	99.5 %	0.71×10^4	1.06×10^5
$[CuL^{14}(PPh_3)I]$	559	0.294	1.22 ± 0.18	1 %	11.6 ± 0.16	99 %	2.53×10^4	0.61×10^5

Для комплексов $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{Hal}]$ полоса эмиссии с максимумом при 377 нм, которая наблюдалась в спектрах, записанных в CH_2Cl_2 , исчезает при переходе к твёрдой фазе. Вместо неё возникают новые полосы эмиссии с максимумами в интервале 560 – 620 нм (Табл. 10). Они аналогичны полосам эмиссии с максимумом при 680 нм для комплексов $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{I}]$ и $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{Br}]$ в CH_2Cl_2 . Учитывая это, наблюдаемые нами в твёрдой фазе полосы эмиссии комплексов $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{Hal}]$ могут быть связаны с переходами из триплетного состояния ${}^3\text{MLCT}$ в основное. Длительные времена жизни возбуждённого состояния порядка 3.6 – 11.2 мкс согласуются с такой интерпретацией (Табл. 10). Как и в случае твёрдой фазы L^{14} , кинетические кривые люминесценции, полученные нами для комплексов $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{Hal}]$, заметно отличаются от одной экспоненты. Они могут быть описаны в рамках биэкспоненциального приближения. Время жизни первой экспоненты $\tau_1 = 0.6 - 1.2$ мкс, её амплитуда мала ($< 4\%$ излучённых квантов, Табл. 10). Время жизни, найденное для второй экспоненты, примерно на порядок выше – $\tau_2 = 3.6 - 11.6$ мкс ($> 96\%$ излучённых квантов). Мы использовали эти величины для оценки констант скорости k_r и k_{nr} (Табл. 10).

Мы полагаем, что короткие времена жизни ($\tau_1 = 0.6 - 1.2$ мкс), найденные нами для первой (быстрой) экспоненты, связаны с молекулами $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{Hal}]$ в поверхностном слое кристаллов, показывающими более быстрые безызлучательные переходы по сравнению с молекулами в глубине кристаллов. Эта атрибуция согласуется с данными Коппенса с соавторами по фотофизике комплекса $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)$ в твёрдой фазе [279]. Биэкспоненциальная кинетика, наблюдаемая для $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{PPh}_3)_2]^+$ связывается авторами с наличием двух разных геометрий соединения в состоянии ${}^3\text{MLCT}$ (что обусловлено разным локальным окружением).

Квантовый выход люминесценции, связанной с возбуждёнными состояниями ${}^3\text{MLCT}$ в твёрдой фазе комплекса $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{I}]$, близок с квантовым выходом люминесценции этого же комплекса, связанной с состояниями LL^* в растворе в CH_2Cl_2 . Однако, микросекундные времена жизни люминесценции, связанной с состояниями ${}^3\text{MLCT}$, обнаруживают уменьшение констант скорости излучательных и безызлучательных переходов на три и четыре порядка, соответственно (Табл. 10). Примечательно, что значения констант $k_r \sim 10^4 \text{ c}^{-1}$ для люминесценции, связанной с состояниями ${}^3\text{MLCT}$, для $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{I}]$ близки друг другу в CH_2Cl_2 (681 нм) и в твёрдой фазе (559 нм). Важно, что наблюдается заметное подавление безызлучательной релаксации люминесценции, связанной с состояниями ${}^3\text{MLCT}$, при переходе от раствора к твёрдой фазе для комплексов $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{Br}]$ и $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{I}]$. Это сопровождается ростом времён жизни возбуждённых состояний и квантовых выходов при переходе от растворов комплексов в CH_2Cl_2 к твёрдой фазе. Стоксов сдвиг, отражающий степень реорганизации внутренней сферы [280], уменьшается в том же самом порядке. Причины подавления безызлучательных процессов при переходе к твёрдой фазе связаны, по всей видимости, с уменьшением возможностей для уплощения искажённо-тетраэдрического координационного узла в возбуждённом состоянии в твёрдом теле по сравнению с раствором. Определённую роль могут играть также ограничения колебаний и вращений при переходе к твёрдому телу [263].

Квантовый выход люминесценции и времена жизни возбуждённых состояний возрастают в ряду $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{Cl}] < [\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{Br}] < [\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{I}]$ (Табл. 10). Это приводит к значительному усилению люминесценции иодидного комплекса по отношению к люминесценции его бромидного и хлоридного аналогов. Такая тенденция связана с заметным ростом вклада излучательной релаксации и одновременным подавлением вклада безызлучательной релаксации в суммарный процесс перехода из основного в возбуждённое состояние. Для комплексов

меди(I) было показано, что вклад безызлучательной релаксации зависит от степени искажения молекулы комплекса (тетраэдр → квадрат) в возбуждённом состоянии [280]. Уменьшение Стоксова сдвига в ряду $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{Cl}] > [\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{Br}] > [\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{I}]$ указывает на подавление искажения молекулы в возбуждённом состоянии в этом же ряду. Отметим, что обнаруженная нами тенденция в изменении Стоксова сдвига для обсуждаемых комплексов коррелирует с тенденцией, найденной для степени искажения координационного узла этих комплексов по рентгеноструктурным данным – координационный узел становится более “тетраэдричным” в ряду хлорид – бромид – иодид. Что же касается электронных факторов, то усиление π -акцепторных свойств галогенид-ионов в ряду $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ может также вносить свой вклад в увеличение энергетического зазора между возбуждённым и основным состоянием, увеличивая тем самым времена жизни возбуждённых состояний и квантовый выход.

При понижении температуры от 300К до 77К интенсивность люминесценции комплекса $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{I}]$ уменьшается примерно в 2 раза (Рис. 131). Изменение положения длины волны максимума эмиссии детектируется в диапазоне температур 300 – 177К. Ниже 127К мы не детектируем изменения положения максимума. В этом контексте представляется разумным связать коротковолновое излучение при высоких температурах с замедленной флуоресценцией, а люминесценцию ниже примерно 127К – с испусканием из триплетного состояния, т.е. фосфоресценцией.

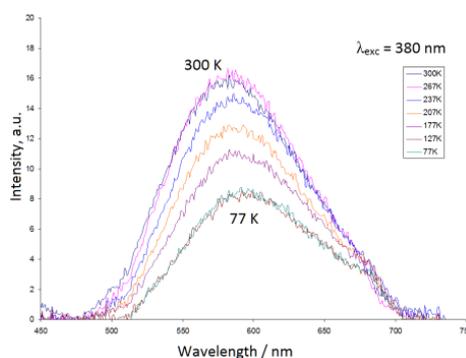


Рис. 131. Спектры люминесценции комплекса $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{I}]$ при разных температурах.

Электролюминесценция комплексов $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{Br}]$ и $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{I}]$. На основе комплексов $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{Br}]$ и $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{I}]$ были изготовлены OLED-устройства [281]. Структура OLED может быть представлена следующим образом: ИТО/ PEDOT:PSS (30 нм) / PVC:PBD: $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{Hal}]$ (50 нм) / Ca (50 нм) / Al (100 нм), где ИТО – оксид индия-олова, PEDOT:PSS – поли(3,4-этилендиокситиофен) полистиролсульфонат, PVC – поливинилкарбазол, PBD – 2-(4-бифенил)-5-(4-третбутилфенил)-1,3,4-оксодиазол. Спектры электролюминесценции и свечение OLED показаны на рисунке 132, вольт-амперные и ампер-яркостные характеристики OLED – на рисунке 133. Пороговое напряжение обоих устройств превышает 10 В. Это обусловлено невысокой электронной проводимостью PVC, используемого в качестве полимера-хозяина в изготовленных устройствах. Эффективность OLED на основе комплексов $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{Br}]$ и $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{I}]$ составляет 0.028 и 0.57 кд/А соответственно. Большая эффективность OLED на основе соединения $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{I}]$ по сравнению с $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{Br}]$ может быть связана с усилением спин-орбитального взаимодействия в комплексе $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{I}]$ по сравнению с его бромидным аналогом, что способствует реализации термически активированной замедленной флуоресценции в этом соединении и ведёт к повышению эффективности OLED.

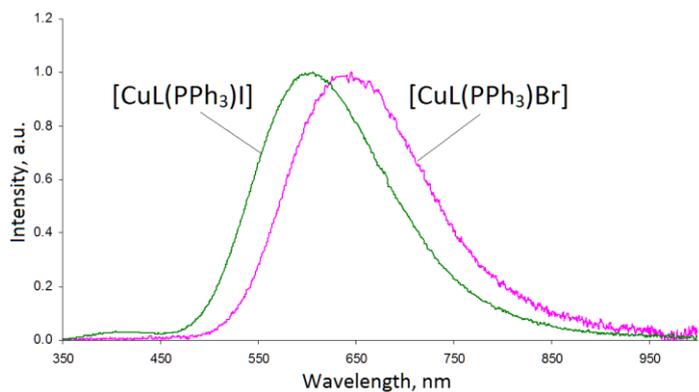
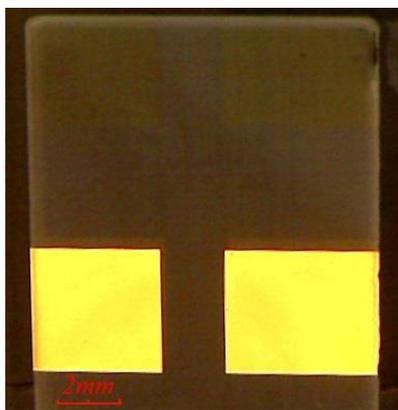


Рис. 132. Свечение OLED на основе комплекса $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{I}]$ (слева) и спектры электролюминесценции комплексов $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{I}]$ и $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{Br}]$ (справа).

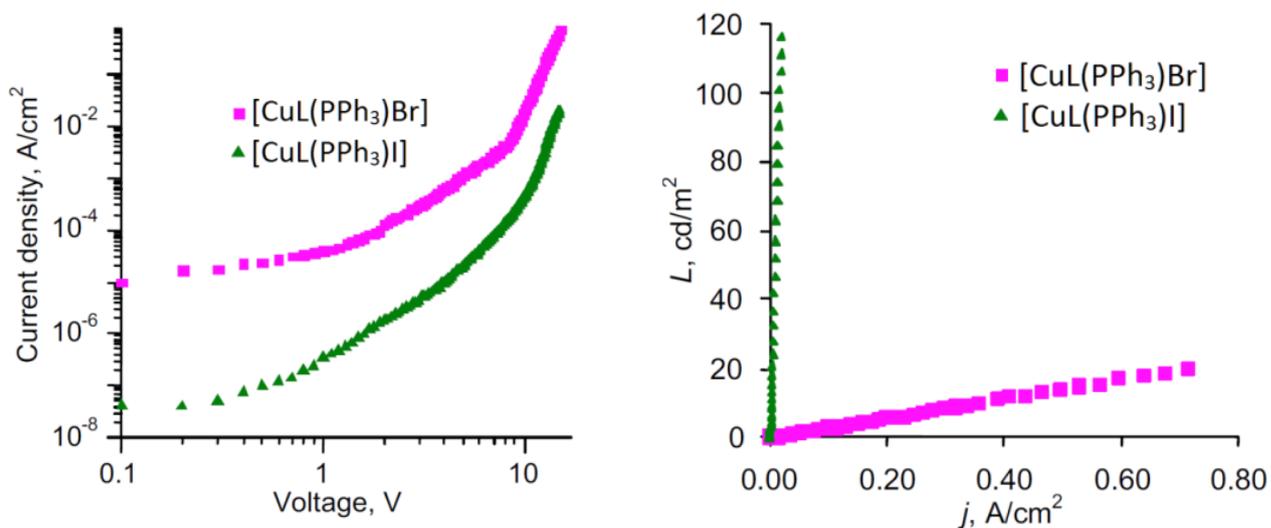


Рис. 133. Вольт-амперные и ампер-яркостные характеристики OLED на основе комплексов $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{I}]$ и $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{Br}]$.

Синтез серии одноядерных разнолигандных комплексов галогенидов меди(I) с N,N-бидентатным лигандом – производным 4-(1H-пиразол-1-ил)пиримидина и трифенилфосфином, $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$, $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{Br}]$ и $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{I}]$ позволил нам выявить корреляцию между люминесцентными свойствами этих комплексов и их строением. Координированный галогенид-ион сильно влияет на геометрию координационного узла комплексов и на их люминесцентные свойства. Заметим, что люминесцентные свойства комплексов оказались сильно зависящими и от того, исследуем ли мы их в растворе или в твёрдой фазе. В растворах в CH_2Cl_2 комплексы проявляют эмиссию в синей области спектра, связанную с внутрелигандными переходами с наносекундными временами жизни. Кроме этого наблюдается и люминесценция из состояний с переносом заряда металл-лиганд, $^3\text{MLCT}$, которая, однако, является слабой. В твёрдой фазе эти соединения демонстрируют яркую эмиссию из состояний $^3\text{MLCT}$ в желто-красной области спектра с длинными временами жизни возбуждённых состояний в микросекундном диапазоне. Квантовый выход этой люминесценции и времена жизни возрастают в ряду $[\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{Cl}] < [\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{Br}] < [\text{CuL}^{14}(\text{PPh}_3)\text{I}]$. Степень искажения координационного узла CuN_2PnHal , оценённая по данным рентгеноструктурного анализа, а также Стоксов сдвиг, являющийся для комплексов меди(I) индикатором степени искажения геометрии молекулы от тетраэдрической к плоско-квадратной, уменьшаются в том же порядке, от хлоридного к иодидному комплексу.

3.4. Комплексы цинка(II) и кадмия(II) с би- и тридентатными пиразолилпиримидиновыми лигандами

3.4.1. Комплексы цинка(II) и кадмия(II) с 4-(3,5-дифенил-1H-пиразол-1-ил)-6-пиперидинопиримидином

Синтез. Комплексы цинка(II) и кадмия(II) с лигандом L^{14} стехиометрии $M : L^{14} = 1 : 1$ синтезировали по реакциям соответствующих галогенидных солей цинка(II) и кадмия(II) с этим лигандом (Рис. 134) [282]. Поскольку лиганд L^{14} может выступать как N,N-бидентатный хелатообразующий лиганд, мы ожидали образования как тетраэдрических комплексов $[ML^{14}Cl_2]$, так и *бис*-хелатных октаэдрических комплексов $[ML^{14}_2Cl_2]$. Синтез таких комплексов позволил бы нам проследить возможное влияние изменения стехиометрии комплексов на люминесцентные свойства. Наряду с этим фактором мы пытались понять влияние координированного галогенид-иона на люминесцентные свойства и для этого синтезировали серию галогенидных комплексов $[ZnL^{14}X_2]$ ($X = Cl, Br, I$).

Комплексы $[ML^{14}Cl_2]$ выделяли при соотношении $M : L^{14} = 1 : 1$ из этанольных растворов. Для синтеза комплексов $[ML^{14}_2Cl_2]$ стехиометрическое соотношение реагентов не подходит, поскольку в осадок в этих случаях выделяются комплексы $[ML^{14}Cl_2]$, загрязнённые лигандом L^{14} , необходим избыток лиганда в растворе. Эти комплексы мы получали при соотношении $M : L^{14} = 1 : 3$ в смеси $EtOH/Me_2CO$. Примечательно, что, несмотря на заметно меньший радиус иона Zn^{2+} (0.074 нм) по сравнению с радиусом иона Cd^{2+} (0.095 нм), ион Zn^{2+} также образует комплекс стехиометрии $M : L^{14} = 1 : 2$, в котором к нему координированы две весьма объёмные молекулы L^{14} и два хлорид-иона. Это уменьшение ионного радиуса иона Zn^{2+} по сравнению с ионом Cd^{2+} сказалось, однако, на большем искажении координационного узла в комплексе хлорида цинка(II) по сравнению с комплексом хлорида кадмия(II). При этом попытки синтеза аналогичных комплексов $[ZnL^{14}_2X_2]$ ($X = Br, I$) не увенчались успехом, что, видимо, можно связать с трудностями размещения двух объёмных молекул L^{14} и одновременно галогенид-ионов, больших по радиусу, нежели хлорид-ион, вокруг иона Zn^{2+} . В твёрдую фазу в этих случаях выделялись комплексы $[ZnL^{14}X_2]$ ($X = Br, I$). Все комплексы $[ZnL^{14}X_2]$ ($X = Cl, Br, I$) были получены в виде монокристаллов, аналогичный комплекс $CdL^{14}Cl_2$ удалось получить только в виде поликристаллического образца. Попытка кристаллизации этого комплекса из этанола приводит к получению тонких игольчатых кристаллов, непригодных для проведения рентгеноструктурного анализа. Кристаллизация $CdL^{14}X_2$ из смеси $EtOH/MeCN$ привела к получению монокристаллов $[CdL^{14}_2Cl_2] \cdot 0.5Me_2CO \cdot 1.5H_2O$. Другой комплекс кадмия, $CdL^{14}_2Cl_2$ также удалось получить только в виде поликристаллического продукта, попытки его кристаллизации из смеси $CHCl_3/Me_2CO$ привели к получению кристаллов сольвата $[CdL^{14}_2Cl_2] \cdot 0.5CHCl_3 \cdot 0.5H_2O$. В полученных монокристаллах молекула $[CdL^{14}_2Cl_2]$ имеет искажённо-октаэдрическое строение. Учитывая этот факт, можно предполагать, что комплекс $CdL^{14}_2X_2$ также имеет подобное октаэдрическое строение. Данные рентгенофазового анализа для полученной серии комплексов и соединения L^{14} свидетельствуют о (1) представительности данных рентгеноструктурного анализа для комплексов $[ZnL^{14}X_2]$ ($X = Cl, Br, I$) и $[ZnL^{14}_2Cl_2]$, (2) отсутствии примеси соединения L^{14} в фазах комплексов $CdL^{14}Cl_2$ и $CdL^{14}_2Cl_2$ и индивидуальности этих комплексных соединений, (3) неизоструктурности комплексов $[ZnL^{14}Cl_2]$ и $CdL^{14}Cl_2$, а также неизоструктурности $[ZnL^{14}_2Cl_2]$ и $CdL^{14}_2Cl_2$.

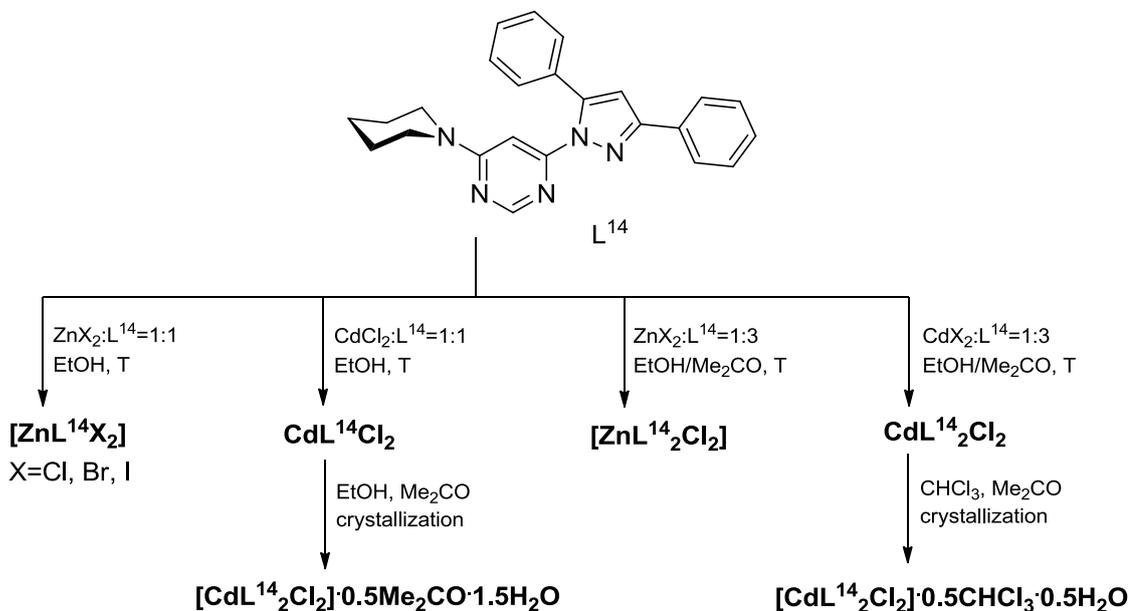


Рис. 134. Синтез комплексов цинка(II) и кадмия(II) с лигандом L^{14} .

Строение $[ZnL^{14}X_2]$ ($X = Cl, Br, I$). Комплексы $[ZnL^{14}X_2]$ ($X = Cl, Br, I$) являются одноядерными (Рис. 135), их молекулярные структуры схожи. Комплексы $[ZnL^{14}Cl_2]$ и $[ZnL^{14}Br_2]$ изоструктурны и кристаллизуются в пространственной группе $P\bar{1}$, их элементарная ячейка содержит два кристаллографически независимых атома цинка. В отличие от этих комплексов их иодидный аналог $[ZnL^{14}I_2]$ имеет другую пространственную группу – $P2_1/c$. К ионам цинка координировано по одной молекуле L^{14} , бидентатно-циклическая координация которой атомами азота пиразольного и пиримидинового циклов приводит к замыканию пятичленных металлоциклов ZnN_3C . Эти металлоциклы практически плоские в $[ZnL^{14}I_2]$ и несколько искажены в $[ZnL^{14}Cl_2]$ и $[ZnL^{14}Br_2]$ (Табл. 11). Во всех случаях они являются практически симметричными относительно связей $Zn-N^2(pz)$ и $Zn-N^3(pum)$. Координационный узел дополняется до искажённо-тетраэдрического двумя галогенид-ионами. Несмотря на наличие протяжённых достаточно плоских π -систем молекул L^{14} , в супрамолекулярных структурах комплексов отсутствует π -стекинг. Упаковка этих комплексов определяется взаимодействиями $C-H \cdots Hal$ и ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями.

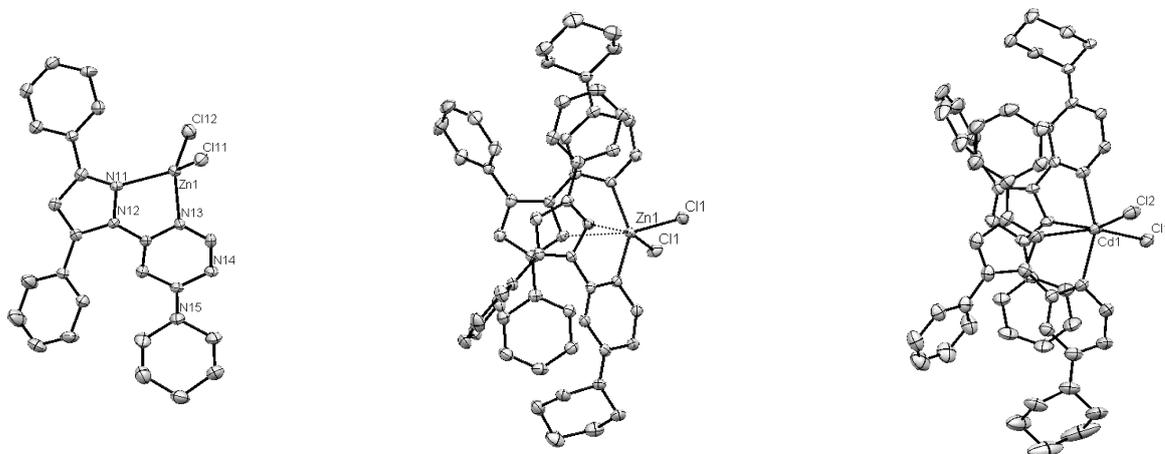


Рис. 135. Строение молекул комплексов в структурах $[ZnL^{14}Cl_2]$ (слева), $[ZnL^{14}_2Cl_2]$ (по центру) и $[CdL^{14}_2Cl_2] \cdot 0.5Me_2CO \cdot 1.5H_2O$ (справа).

Строение $[ML^{14}_2X_2] \cdot nSolv$ ($M = Zn, Cd$). В комплексах стехиометрии $M : L^{14} = 1 : 2$ к ионам металлов координировано по две молекулы L^{14} (Рис. 135). Несмотря на бидентатно-

циклическую координацию этих молекул, в отличие от соединений $[\text{ZnL}^{14}\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), в рассматриваемых комплексах металлоциклы MN_3C не только заметно искажены за счёт поворота пиразольного цикла относительно пиримидинового, но и сильно несимметричны относительно связей $\text{M}-\text{N}^2(\text{pz})$ и $\text{M}-\text{N}^3(\text{pym})$. Расстояния $\text{M}-\text{N}^2(\text{pz})$ заметно больше расстояний $\text{M}-\text{N}^3(\text{pym})$ и во всех случаях составляют около 2.6 Å. Расстояния $\text{Cd}-\text{N}^3(\text{pym})$ (около 2.3 Å) увеличены по сравнению с аналогичными расстояниями $\text{Zn}-\text{N}^3(\text{pym})$ (около 2.1 Å), что отражает возрастание ионного радиуса центрального иона. Большие расстояния $\text{M}-\text{N}^2(\text{pz})$ могут быть связаны с отталкиванием фенильной группы одной координированной молекулы L^{14} от пиперидино, пиримидинильной и фенильной групп другой координированной молекулы L^{14} . Координационный узел в комплексах стехиометрии $\text{M} : \text{L}^{14} = 1 : 2$ дополняется до сильно искажённого октаэдра хлорид-ионами, занимающими соседние вершины. Подобно структурам комплексов $[\text{ZnL}^{14}\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), в супрамолекулярных структурах комплексов стехиометрии $\text{M} : \text{L}^{14} = 1 : 2$ отсутствует π -стекинг. В структуре комплекса $[\text{ZnL}^{14}_2\text{Cl}_2]$ найдены парные контакты между атомом N пиперидино-группы одной молекулы $[\text{ZnL}^{14}_2\text{Cl}_2]$ и пиримидиновым циклом соседней молекулы $[\text{ZnL}^{14}_2\text{Cl}_2]$ (Рис. 136), подобные найденным в комплексе $[\text{CuL}^{14}_2\text{Cl}_2]$. Расстояние $\text{N}\cdots\text{Cg}(\text{pym})$ составляет 3.26 Å, минимальный угол между атомом N и пиримидиновой π -системой близок к 90° и составляет 87° . Эти взаимодействия приводят к образованию зигзагообразных цепочек. Структуры $[\text{CdL}^{14}_2\text{Cl}_2]\cdot 0.5\text{Me}_2\text{CO}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{CdL}^{14}_2\text{Cl}_2]\cdot 0.5\text{CHCl}_3\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ стабилизированы водородными связями $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ и $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$.

Таблица 11. Сравнение некоторых геометрических параметров молекул комплексов цинка(II) и кадмия(II).

	$\text{Zn}-\text{N}^2(\text{pz})$	$\text{Zn}-\text{N}^3(\text{pym})$	$\text{N}^2(\text{pz})-\text{N}^1(\text{pz})-\text{C}^4(\text{pym})-\text{N}^3(\text{pym})$
$[\text{ZnL}^{14}\text{Cl}_2]$	2.061	2.049	13.8
	2.093	2.045	26.1
$[\text{ZnL}^{14}\text{Br}_2]$	2.066	2.041	14.8
	2.081	2.039	25.9
$[\text{ZnL}^{14}\text{I}_2]$	2.085	2.055	5.0
$[\text{ZnL}^{14}_2\text{Cl}_2]$	2.643	2.059	25.5
	2.643	2.059	25.5
$[\text{CdL}^{14}_2\text{Cl}_2]\cdot 0.5\text{Me}_2\text{CO}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	2.554	2.281	19.2
	2.603	2.272	29.7
$[\text{CdL}^{14}_2\text{Cl}_2]\cdot 0.5\text{CHCl}_3\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	2.624	2.279	19.9
	2.644	2.276	27.6

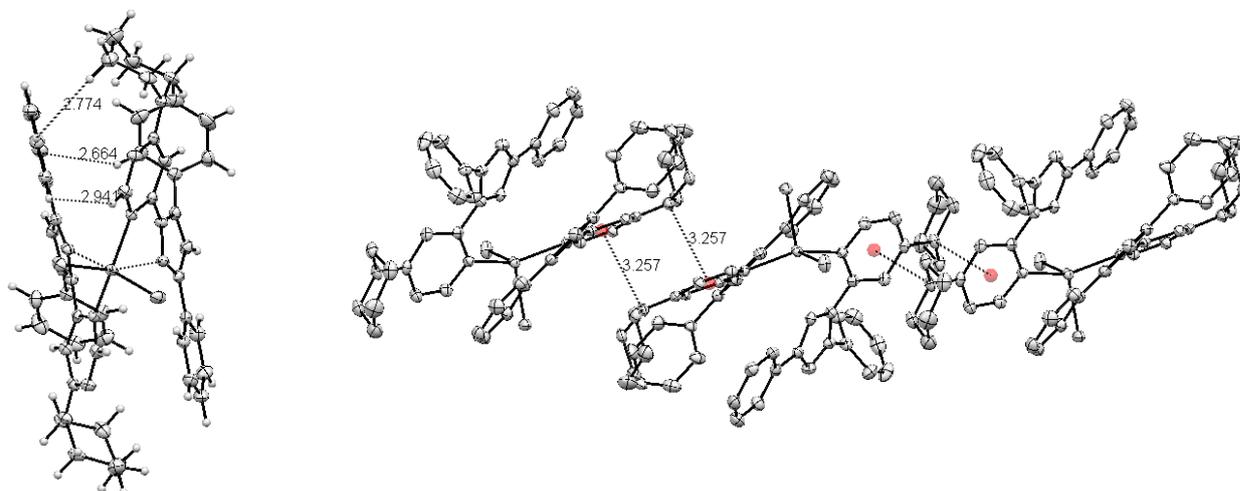


Рис. 136. Внутримолекулярные контакты в структуре $[\text{ZnL}^{14}_2\text{Cl}_2]$ (слева) и фрагмент супрамолекулярной цепочки (справа, пунктиром показаны взаимодействия $\text{N}\cdots\text{Cg}(\text{pym})$).

3.4.2. Комплекс цинка(II) с 4-(3,5-дифенил-1H-пиразол-1-ил)-6-морфолинопиридином

Синтез и полиморфизм. Комплекс $[\text{ZnL}^{34}\text{Cl}_2]$ [276] может быть получен в виде двух полиморфных модификаций – $P2_1/c$ и $P\bar{1}$ (Рис. 137,138). Монокристаллы модификации $[\text{ZnL}^{34}\text{Cl}_2]$ $P2_1/c$ были получены при кристаллизации из горячего этанольного раствора при соотношении $\text{ZnCl}_2 : \text{L}^{34} = 1 : 1$. Модификация $[\text{ZnL}^{34}\text{Cl}_2]$ $P\bar{1}$ может быть получена как в виде монокристаллов, так и в виде поликристаллического образца. В первом случае, с целью получения комплекса $[\text{ZnL}^{34}_2\text{Cl}_2]$, реакцию выполняли при соотношении $\text{ZnCl}_2 : \text{L}^{34} = 1 : 3$ в EtOH, однако кристаллы $[\text{ZnL}^{34}_2\text{Cl}_2]$ не образовывались и, вместо них, мы получали смесь монокристаллов $[\text{ZnL}^{34}\text{Cl}_2]$ $P\bar{1}$ и непрореагировавшего лиганда L^{34} . Такое поведение отличает систему $\text{ZnCl}_2 - \text{L}^{34}$ от системы $\text{ZnCl}_2 - \text{L}^{14}$, где при соотношении $\text{ZnCl}_2 : \text{L}^{14} = 1 : 3$ мы смогли выделить фазу $[\text{ZnL}^{14}_2\text{Cl}_2]$. Второй способ получения фазы $[\text{ZnL}^{34}\text{Cl}_2]$ $P\bar{1}$, реакция $\text{ZnCl}_2 - \text{L}^{34}$ при соотношении 1 : 1 в EtOH при комнатной температуре, позволяет получить эту модификацию в виде поликристаллического продукта.

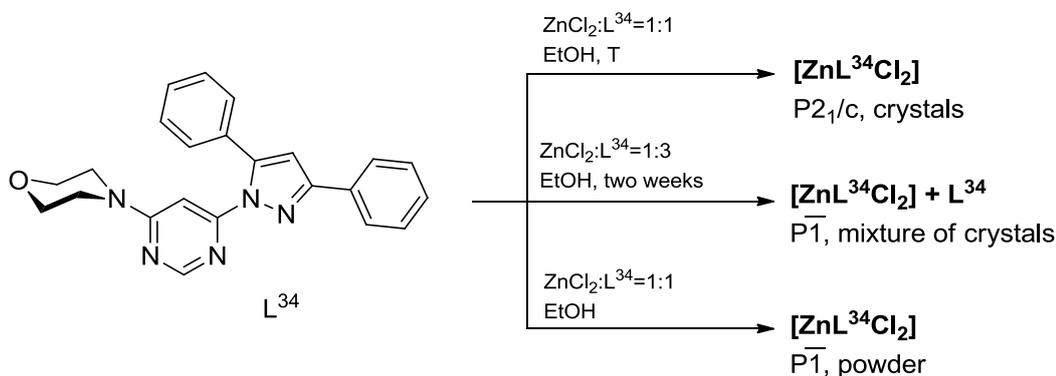


Рис. 137. Синтез комплексов цинка(II) с лигандом L^{34} .

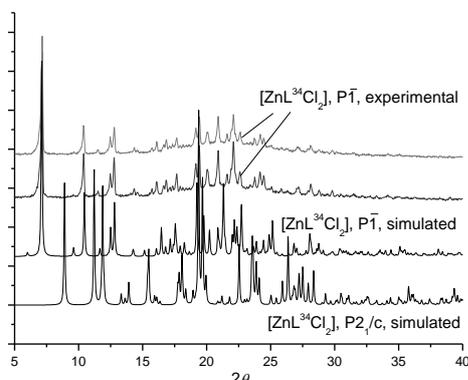


Рис. 138. Дифрактограммы полиморфных модификаций комплекса $[\text{ZnL}^{34}\text{Cl}_2]$.

Строение полиморфных модификаций. Оба полиморфа комплекса $[\text{ZnL}^{34}\text{Cl}_2]$ имеют одноядерное строение (Рис. 139). Фаза $[\text{ZnL}^{34}\text{Cl}_2]$ $P\bar{1}$ содержит два кристаллографически неэквивалентных атома цинка. В структурах обоих полиморфов ион Zn^{2+} находится в тетраэдрическом окружении, сформированными двумя атомами N координированных по бидентатно-циклическому способу молекул L^{14} и двумя атомами Cl. Металлоциклы ZnN_3C практически симметричны относительно связей Zn–N (Табл. 12). При этом, однако, они довольно сильно искажены в структуре фазы $[\text{ZnL}^{34}\text{Cl}_2]$ $P\bar{1}$ вследствие поворота пиразольного и пиримидинового цикла друг относительно друга. В структуре же фазы $[\text{ZnL}^{34}\text{Cl}_2]$ $P2_1/c$ как металлоцикл, так и пиразолилпиримидиновый фрагмент практически плоские. В обеих структурах морфолино-группа принимает конформацию кресла. В структуре $[\text{ZnL}^{34}\text{Cl}_2]$ $P\bar{1}$ весьма сильно отклоняется от усреднённой плоскости пиразолилпиримидинового фрагмента, однако в структуре

[ZnL³⁴Cl₂] P₂₁/c она повернута таким образом, что это отклонение значительно уменьшается. Атом кислорода морфолино-группы принимает участие в образовании межмолекулярных контактов (C–H···O в [ZnL³⁴Cl₂] P $\bar{1}$, C–H···O и O···C в [ZnL³⁴Cl₂] P₂₁/c). Видимо, образование таких контактов даёт свой вклад в повышение плотности структур [ZnL³⁴Cl₂] P₂₁/c (1.504) и [ZnL³⁴Cl₂] P $\bar{1}$ (1.524) по сравнению со структурой их пиперидинового аналога [ZnL¹⁴Cl₂] (1.492).

Таблица 12. Сравнение некоторых геометрических параметров молекул [ZnL³⁴Cl₂] и [ZnL³³Cl₂].

	Zn–N ² (pz)	Zn–N ³ (pym)	N ² (pz)–N ¹ (pz)–C ⁴ (pym)–N ³ (pym)
[ZnL ³⁴ Cl ₂] (P ₂ ₁ /c)	2.074	2.043	3.6
[ZnL ³⁴ Cl ₂] (P $\bar{1}$)	2.073	2.052	20.1
	2.093	2.042	27.0
[ZnL ³³ Cl ₂] (P $\bar{1}$)	2.057	2.066	0.3

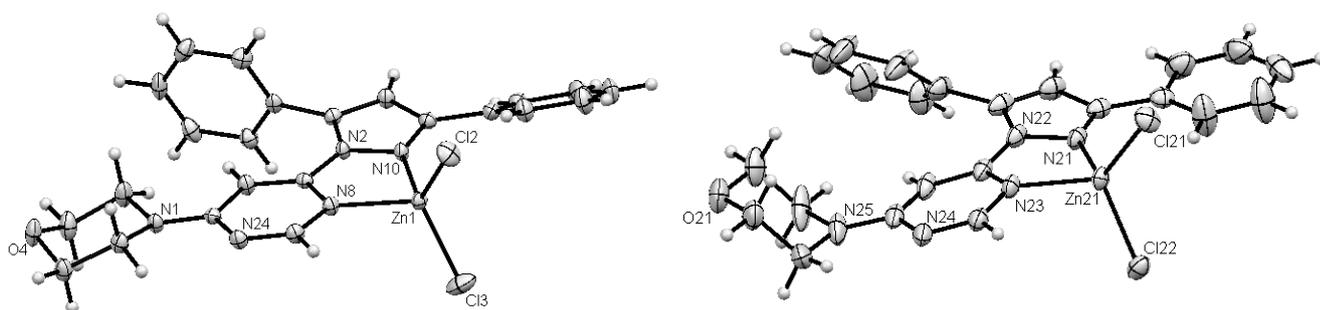


Рис. 139. Структура молекул [ZnL³⁴Cl₂] в фазах P₂₁/c (слева) и P $\bar{1}$ (справа, одна из молекул).

В структуре фазы [ZnL³⁴Cl₂] P₂₁/c молекулы упорядочены в цепочки благодаря контактам C···O, N···O и C–H···O (Рис. 140). Цепочки далее упорядочиваются в слои благодаря взаимодействиям C–H···Cl. Слои объединяются в супрамолекулярную структуру благодаря лишь слабым ван-дер-Ваальсовым взаимодействиям C–H···C. Более плотная 3D-супрамолекулярная структура комплекса [ZnL³⁴Cl₂] P $\bar{1}$ (Рис. 140) образуется за счёт взаимодействий C–H···O, C–H···N, C–H···Cl и C···Cl.

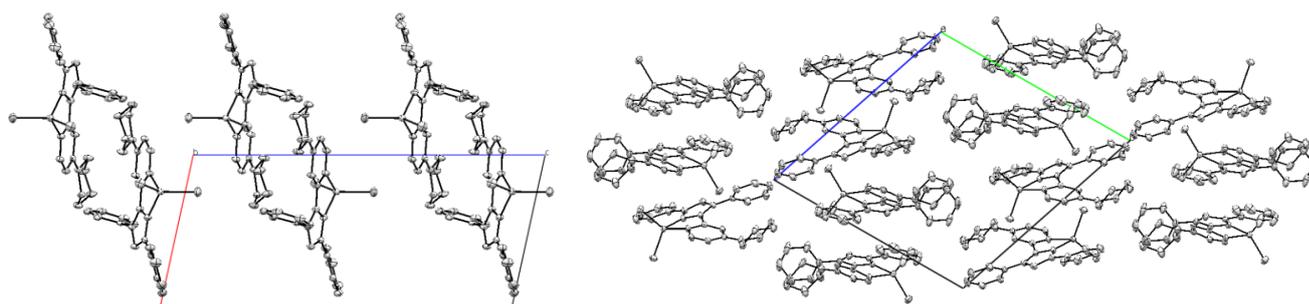


Рис. 140. Упаковка молекул [ZnL³⁴Cl₂] в фазах P₂₁/c (слева, вид вдоль цепочек) и P $\bar{1}$ (справа).

3.4.3. Комплекс цинка(II) с 4-(3,5-дифенил-1H-пиразол-1-ил)-6-фенокипиримидином

Синтез. Комплекс [ZnL³³Cl₂] [276] является аналогом комплексов [ZnL¹⁴Cl₂] и [ZnL³⁴Cl₂]. В отличие от них, пиразолилпиримидиновый фрагмент молекулы лиганда в данном случае содержит фенокси-группу. Попытки получения этого соединения по реакции ZnCl₂ и L³³ в EtOH при соотношении ZnCl₂ : L³³ = 1 : 1 не привели к выделению желаемого продукта, во всех случаях в осадок выпадал непрореагировавший лиганд L³³. Монокристаллы комплекса [ZnL³³Cl₂] были получены лишь при значительном избытке ZnCl₂ в растворе (Рис. 141).

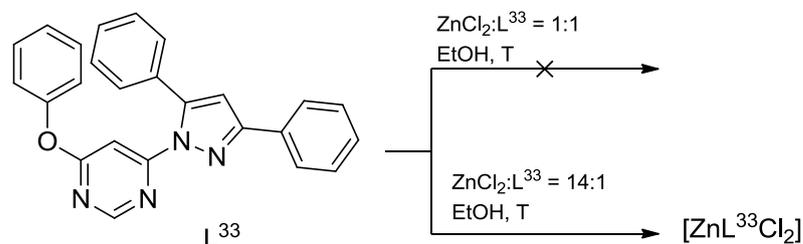


Рис. 141. Синтез комплекса $[\text{ZnL}^{33}\text{Cl}_2]$.

Строение. Комплекс кристаллизуется в пространственной группе $P\bar{1}$ и имеет одноядерное строение. Как и в случае аналогичных комплексов, молекула пиразолилпиримидинового лиганда координирована к иону Zn^{2+} бидентатно-циклическим способом, координационный узел дополняется до тетраэдра двумя хлорид-ионами. Пиразолилпиримидиновый фрагмент и металлоцикл ZnN_3Cl практически плоские. Длины связей $\text{Zn}-\text{N}$ практически идентичны. Фенокси-группа повернута в сторону, противоположную некоординированному атому N пиримидинового цикла. Благодаря контактам $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$, $\text{Cl}\cdots\text{C}$ и $\text{Cl}\cdots\text{N}$ молекулы $[\text{ZnL}^{33}\text{Cl}_2]$ собраны в слои, разделённые друг от друга фенильными и фенокси-группами (Рис. 142). Атом O фенокси-группы не задействован в образовании контактов короче суммы ван-дер-Ваальсовых радиусов. Слои объединены в трёхмерную супрамолекулярную структуру лишь ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями.

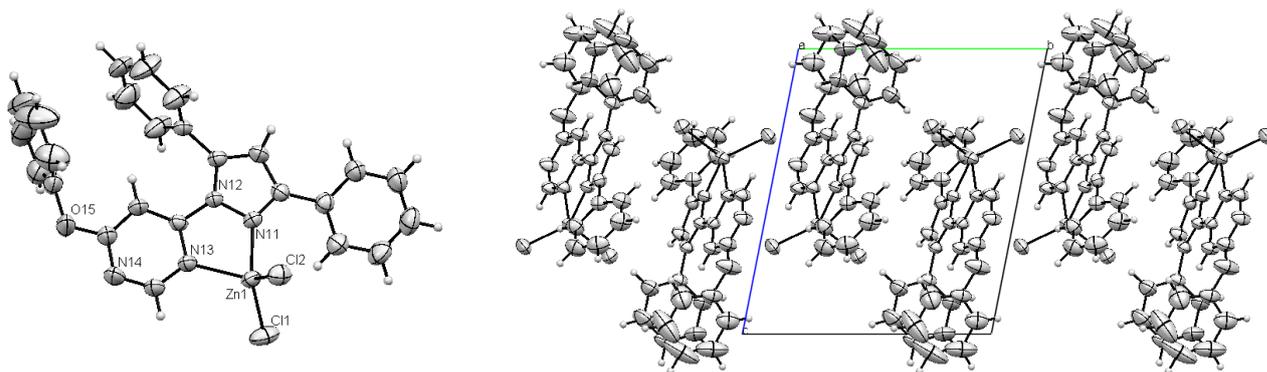


Рис. 142. Строение $[\text{ZnL}^{33}\text{Cl}_2]$. Молекула (слева) и слой (справа, вид сбоку вдоль оси a).

3.4.4. Комплексы цинка(II) и кадмия(II) с тридентатным лигандом – производным 2-(1H-пиразол-1-ил)пиримидин-4-карбоновой кислоты

Мы исследовали люминесцентные свойства комплексов цинка(II) и кадмия(II) с пиразолилпиримидиновым лигандом $(\text{L}^{28})^-$, который в отличие от ранее рассмотренных комплексов цинка(II) и кадмия(II) координируется тридентатно-циклическим способом. С этим лигандом были синтезированы комплексы $[\text{ZnL}^{28}_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{ZnL}^{28}_2] \cdot 2\text{MeOH}$ и $[\text{CdL}^{28}_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, имеющие искажённо-октаэдрическое строение координационного узла MN_4O_2 [283].

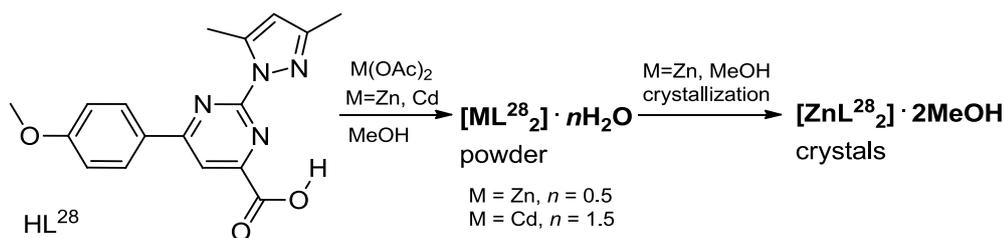


Рис. 143. Синтез комплексов $[\text{ZnL}^{28}_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{ZnL}^{28}_2] \cdot 2\text{MeOH}$ и $[\text{CdL}^{28}_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$.

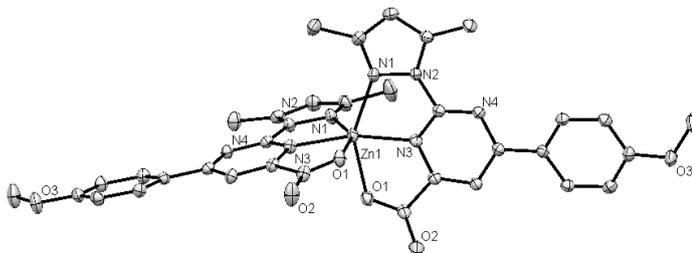


Рис. 144. Структура молекулы комплекса в структуре $[\text{ZnL}^{28}] \cdot 2\text{MeOH}$.

3.4.5. Люминесценция комплексов цинка(II) и кадмия(II)

Комплексы цинка(II) и кадмия(II) демонстрируют эмиссию с наносекундными временами жизни в синей области спектра (Рис. 145-148) [276,282,283]. Максимумы эмиссии составляют 402 нм (L^{14}), 417 нм ($[\text{ZnL}^{14}\text{Cl}_2]$), 414 нм ($\text{CdL}^{14}\text{Cl}_2$), 401 нм ($[\text{ZnL}^{14}_2\text{Cl}_2]$) и 391 нм ($\text{CdL}^{14}_2\text{Cl}_2$). Стоксов сдвиг для соединений MLCl_2 больше, чем для ML_2Cl_2 . Эмиссия соединений не зависит от длины волны возбуждающего света (Рис. 145,146). Квантовые выходы эмиссии комплексов кадмия: $\varphi(\text{CdL}^{14}\text{Cl}_2) = 14\%$, $\varphi(\text{CdL}^{14}_2\text{Cl}_2) = 11\%$. В ряду соединений $[\text{ZnL}^{14}\text{I}_2]$, $[\text{ZnL}^{14}\text{Br}_2]$, $[\text{ZnL}^{14}\text{Cl}_2]$, $[\text{ZnL}^{14}_2\text{Cl}_2]$ яркость и квантовый выход люминесценции значительно возрастают, эмиссия иодидного комплекса очень слаба ($\varphi([\text{ZnL}^{14}\text{I}_2]) < 0.1\%$, $\varphi([\text{ZnL}^{14}\text{Br}_2]) = 1.6\%$, $\varphi([\text{ZnL}^{14}\text{Cl}_2]) = 6\%$, $\varphi([\text{ZnL}^{14}_2\text{Cl}_2]) = 23\%$). Такую тенденцию можно объяснить эффектом тяжёлого атома – переход к более легким галогенид-ионам уменьшает спин-орбитальное взаимодействие и, таким образом, безызлучательные потери через этот канал, что приводит к росту интенсивности эмиссии.

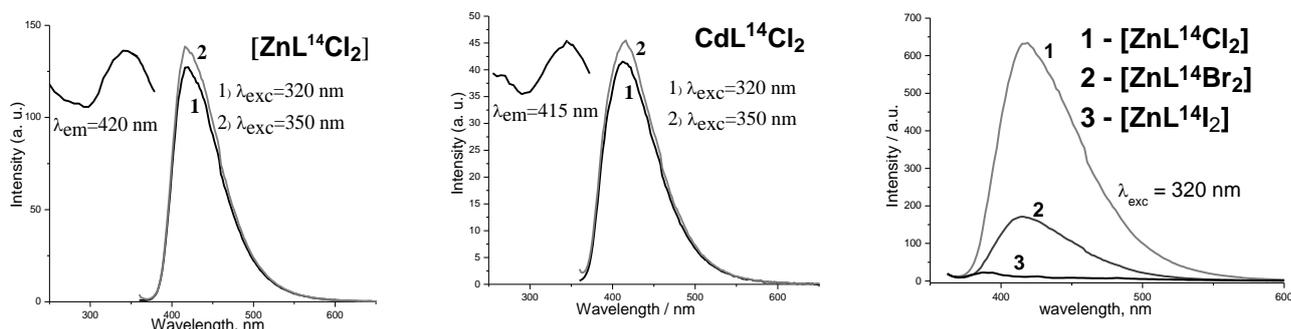


Рис. 145. Спектры возбуждения и эмиссии комплексов $[\text{ZnL}^{14}\text{Cl}_2]$ (слева), $\text{CdL}^{14}\text{Cl}_2$ (по центру) и $[\text{ZnL}^{14}\text{Hal}_2]$ (справа).

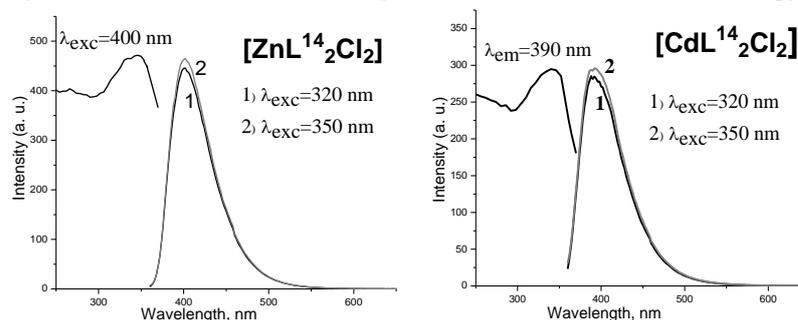


Рис. 146. Спектры возбуждения и эмиссии комплексов $[\text{ZnL}^{14}_2\text{Cl}_2]$ и $\text{CdL}^{14}_2\text{Cl}_2$.

Фаза $[\text{ZnL}^{34}\text{Cl}_2] P\bar{1}$ демонстрирует люминесценцию с максимумом при 415 нм. В спектре эмиссии соединения L^{34} максимум эмиссии находится при 380 нм. При понижении температуры интенсивность люминесценции комплекса $[\text{ZnL}^{34}\text{Cl}_2] P\bar{1}$ многократно возрастает.

По сравнению с комплексами $[\text{ZnL}^{14}\text{Cl}_2]$ и $[\text{ZnL}^{34}\text{Cl}_2] P\bar{1}$ максимум полосы эмиссии комплекса $[\text{ZnL}^{33}\text{Cl}_2]$ смещён в ближнюю УФ-область ($\lambda_{\text{max}} = 380$ нм) и практически совпадает с максимумом полосы эмиссии свободного лиганда L^{33} ($\lambda_{\text{max}} = 383$ нм при $\lambda_{\text{exc}} = 340$ нм).

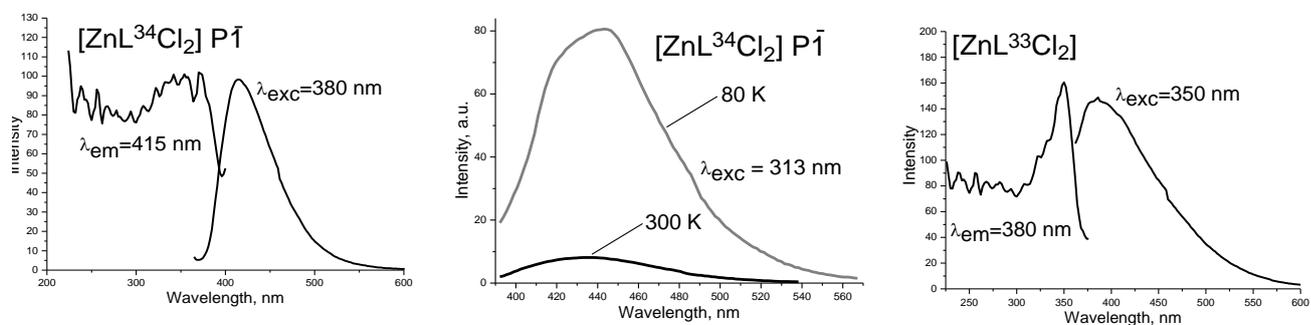


Рис. 147. Спектры возбуждения и эмиссии комплексов $[\text{ZnL}^{34}\text{Cl}_2] \text{P}\bar{1}$ и $[\text{ZnL}^{33}\text{Cl}_2]$.

Комплексы $[\text{ZnL}^{28}_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{ZnL}^{28}_2] \cdot 2\text{MeOH}$ и $[\text{CdL}^{28}_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, подобно комплексам цинка(II) и кадмия(II) с бидентатными лигандами, проявляют люминесценцию в синей области спектра, обусловленную, по-видимому, внутрелигандными переходами и не зависящую от длины волны возбуждающего света.

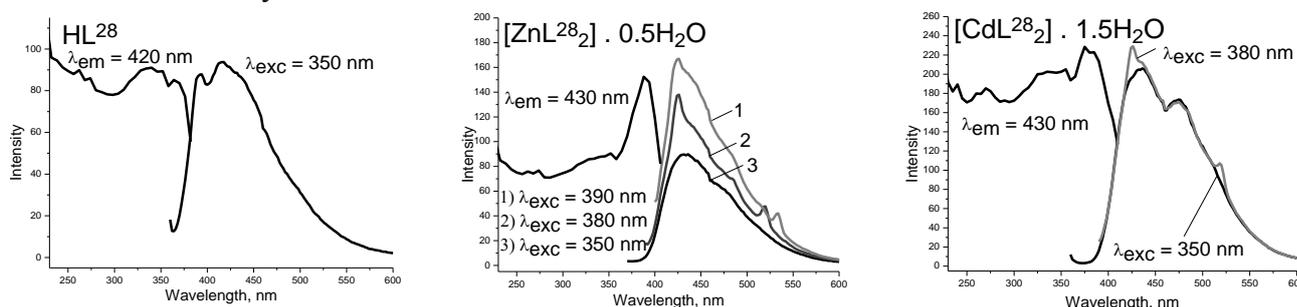


Рис. 148. Спектры возбуждения и эмиссии соединений HL^{28} , $[\text{ZnL}^{28}_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{CdL}^{28}_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$.

Комплексы цинка(II) и кадмия(II) с бидентатными лигандами L^{14} , L^{34} , L^{33} и тридентатным лигандом L^{28} продемонстрировали эмиссию, весьма типичную для соединений этих металлов. Эмиссия находится в синей области спектра, где излучают соответствующие свободные лиганды, и не проявляет какой-либо зависимости от длины волны возбуждающего света. По-видимому, её происхождение связано с внутрелигандными переходами. Учитывая полученные результаты, мы попытались использовать возможность, связанную с расположением атомов азота в пиримидиновом цикле и позволяющую ввести какую-либо группу, способную образовывать водородные связи, в положение 6 пиримидинового цикла, при сохранении 1*H*-пиразол-1-ильной группы в положении 4 пиримидинового цикла (Рис. 149).

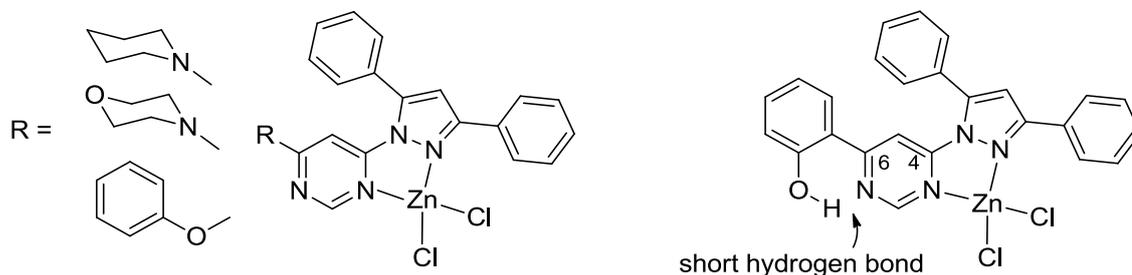


Рис. 149. Модификация лигандного остова 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидина.

Такая стратегия позволила нам заменить “неактивный” заместитель в положении 6 пиримидинового цикла на заместитель, способный к переносу протона в возбуждённом состоянии (ESIPT) (Рис. 149). Мы обнаружили, что такая замена заместителя в лигандном остове приводит к люминесценции, нетипичной для комплексов цинка(II). Результаты этой модификации лигандного остова будут детально рассмотрены в разделе 3.6.

3.5. Комплексы меди(II) и кадмия(II) с 3,5-дизамещёнными производными 4H-1,2,4-триазол-4-амина

4-Амино-1,2,4-триазол или 4H-1,2,4-триазол-4-амин (ATrz) широко используется как лиганд для синтеза комплексов переходных металлов. Большой ряд соединений Fe(II) с ATrz обладает спиновым переходом. Основной способ координации молекул ATrz атомами металлов – бидентатно-мостиковый (N^1, N^2 -координация). В этом разделе мы рассмотрим некоторые аспекты, связанные с влиянием заместителей в положениях 3 и 5 триазольного цикла на координацию молекул лигандов (Рис. 150)

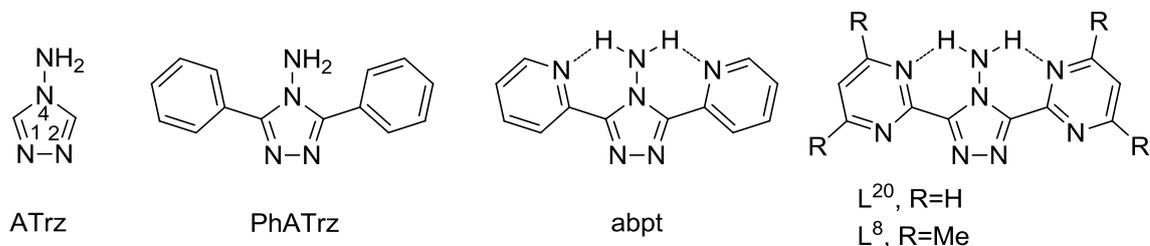


Рис. 150. Производные 4H-1,2,4-триазол-4-амина.

3.5.1. Комплексы меди(II) и кадмия(II) с 3,5-дифенил-4H-1,2,4-триазол-4-амином

Синтез и строение. Введение заместителей в положения 3 и 5 триазольного цикла 4-амино-1,2,4-триазол приводит к изменению способа координации лиганда к ионам металлов. Введение объёмных фенильных групп (лиганд PhATrz) препятствует росту полимерных цепочек, характерных для комплексов с 4-амино-1,2,4-триазолом. Кроме этого, способ координации лиганда изменяется с бидентатно-мостикового на монодентатный. Комплексы хлорида и бромиды меди(II) с этим лигандом и его аналогом, синтез которых представлен на рисунке 151, иллюстрируют это [284].

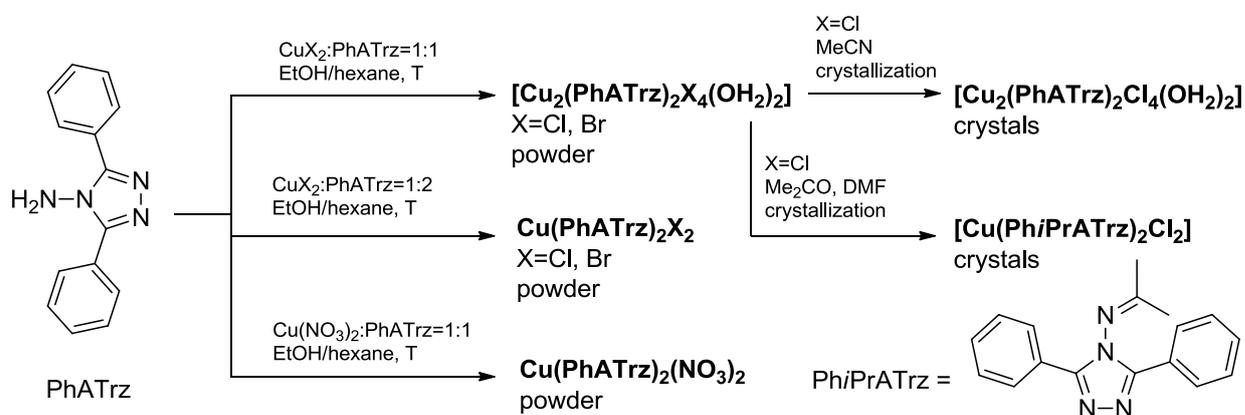


Рис. 151. Синтез комплексов меди(II) с лигандом PhATrz.

Двухъядерные комплексы $[Cu_2(PhATrz)_2Cl_4(OH_2)_2]$ и $[Cu_2(PhATrz)_2Br_4(OH_2)_2]$ изоструктурны. Двухъядерное строение $[Cu_2(PhATrz)_2Cl_4(OH_2)_2]$ реализуется благодаря мостиковой функции хлорид-ионов, а не лиганда PhATrz, молекулы которого координируются к ионам Cu^{2+} монодентатным способом (Рис. 152). Аналогичный способ координации наблюдается в комплексе $[Cu(Ph/PrATrz)_2Cl_2]$ (Рис. 152).

Магнитные свойства. В температурном интервале 10–300K магнитная восприимчивость всех исследованных комплексов Cu(II) следует закону Кюри-Вейсса ($\chi = C/(T - \theta)$) с параметрами, представленными в табл. 12. Низкие значения параметра θ указывают на невысокую эффективность межмолекулярных обменных каналов.

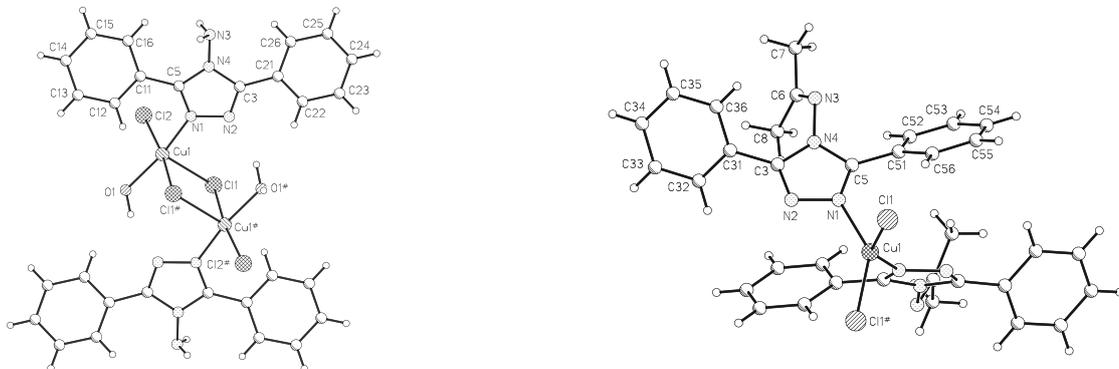


Рис. 152. Строение комплексов $[\text{Cu}_2(\text{PhATrz})_2\text{Cl}_4(\text{OH}_2)_2]$ и $[\text{Cu}(\text{PhPrATrz})_2\text{Cl}_2]$.

В соединениях $[\text{Cu}_2(\text{PhATrz})_2\text{Br}_4(\text{OH}_2)_2]$ и $\text{Cu}(\text{PhATrz})_2\text{Cl}_2$ доминирующими являются антиферромагнитные обменные взаимодействия, а в соединениях $[\text{Cu}_2(\text{PhATrz})_2\text{Cl}_4(\text{OH}_2)_2]$ и $\text{Cu}(\text{PhATrz})_2\text{Br}_2$ – ферромагнитные (Рис. 153). Значения $\mu_{\text{эф}}(T)$ для $\text{Cu}(\text{PhATrz})_2\text{Br}_2$ возрастают только до 13К, при дальнейшем понижении температуры уменьшаются. Вероятно, такие магнитные свойства $\text{Cu}(\text{PhATrz})_2\text{Br}_2$ вызваны наличием в нем обменных кластеров с ферромагнитными обменными взаимодействиями. Между собой эти обменные кластеры взаимодействуют антиферромагнитно, что приводит к понижению $\mu_{\text{эф}}(T)$ ниже 13К.

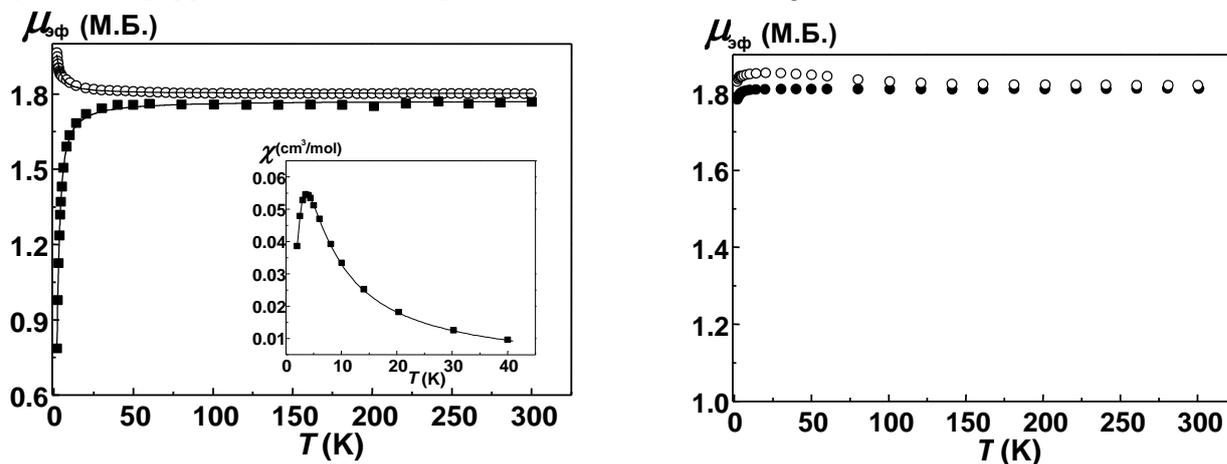


Рис. 153, слева. Зависимости $\mu_{\text{эф}}(T)$ для комплексов $[\text{Cu}_2(\text{PhATrz})_2\text{Cl}_4(\text{OH}_2)_2]$ (\circ) и $[\text{Cu}_2(\text{PhATrz})_2\text{Br}_4(\text{OH}_2)_2]$ (\blacksquare). Максимум на кривой $\chi(T)$ для $[\text{Cu}_2(\text{PhATrz})_2\text{Br}_4(\text{OH}_2)_2]$. Сплошные линии – теоретические кривые. Рис. 153, справа. Зависимости $\mu_{\text{эф}}(T)$ для комплексов $\text{Cu}(\text{PhATrz})_2\text{Cl}_2$ (\bullet) и $\text{Cu}(\text{PhATrz})_2\text{Br}_2$ (\circ).

Взаимодействия, наблюдаемые в изоструктурных двухъядерных комплексах $[\text{Cu}_2(\text{PhATrz})_2\text{Cl}_4(\text{OH}_2)_2]$ и $[\text{Cu}_2(\text{PhATrz})_2\text{Br}_4(\text{OH}_2)_2]$, разного знака. Магнитное поведение комплекса $[\text{Cu}_2(\text{PhATrz})_2\text{Br}_4(\text{OH}_2)_2]$ характерно для обменно-связанных димеров, поскольку на кривой $\chi(T)$ наблюдается максимум при 3.5К (Рис. 153). Величина и знак обменного взаимодействия в подобных димерных молекулах сильно зависит от отношения угла $\text{Cu}-\text{Hal}-\text{Cu}$ к расстоянию $\text{Cu}-\text{Hal}$ (ϕ/R_0). Оптимальные обменные параметры (J) для $[\text{Cu}_2(\text{PhATrz})_2\text{Cl}_4(\text{OH}_2)_2]$ и $[\text{Cu}_2(\text{PhATrz})_2\text{Br}_4(\text{OH}_2)_2]$, полученные с использованием двухцентровых обменных кластеров, составляют $+0.5 \text{ см}^{-1}$ и -2 см^{-1} , соответственно. Соответствующие теоретические кривые представлены на рисунке 153 сплошными линиями.

Таблица 12. Параметры уравнения Кюри-Вейсса, C ($\text{см}^3\text{Кмоль}^{-1}$) и θ (К).

	$[\text{Cu}_2(\text{PhATrz})_2\text{Cl}_4(\text{OH}_2)_2]$	$[\text{Cu}_2(\text{PhATrz})_2\text{Br}_4(\text{OH}_2)_2]$	$\text{Cu}(\text{PhATrz})_2\text{Cl}_2$	$\text{Cu}(\text{PhATrz})_2\text{Br}_2$
C	0.411	0.392	0.410	0.389
θ	0.48	-2.18	-0.07	-3.31

3.5.2. Комплексы меди(II) и кадмия(II) с 3,5-бис(пиримидин-2-ил)-4H-1,2,4-триазол-4-амином

Введение. При переходе от ATrz и PhATrz к их аналогу, содержащему α -пиридильные заместители в положениях 3,5 триазольного цикла – 3,5-бис(пиримидин-2-ил)-4H-1,2,4-триазол-4-амину (abpt) способ координации лиганда снова меняется благодаря присутствию пиридильных атомов N. В кристаллической структуре abpt оба атома H аминокруппы принимают участие в образовании внутримолекулярных водородных связей с пиридильными атомами N [285]. Поскольку abpt выступает только как хелатообразующий лиганд, при координации молекул abpt атомами металлов в зависимости от стехиометрии M : abpt разрывается либо одна, либо обе внутримолекулярные водородные связи. Особенности строения комплексов переходных металлов с abpt рассмотрены в работе [286]. Найдено, что abpt координируется ионами металлов различными способами. В комплексах стехиометрии M : abpt = 1 : 2 – $[\text{Fe}(\text{abpt})_2\text{A}_2] \cdot n\text{Solv}$ и $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{py})_2]\text{A}_2$ (A = анион) реализуется бидентатно-циклический способ координации abpt атомами N¹ триазольного и N пиридильного циклов. Некоторые из этих соединений обладают спиновым переходом. Такой же способ координации найден в одноядерных комплексах $[\text{M}(\text{abpt})_2(\text{H}_2\text{O})_l\text{A}_m]\text{A}_{n-m}$ (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn; A = анион; l = 0–2; m = 0, 1, 2; n = 2) и $[\text{M}(\text{abpt})_3]\text{A}_2 \cdot p\text{Solv}$ (M = Fe, Ni; A = анион). Бис-бидентатная координация abpt посредством атомов N¹, N² триазольного цикла и обоих атомов N пиридильных заместителей приводит к получению двухъядерных координационных соединений стехиометрии M : abpt = 2 : 2 – $[\text{M}_2(\text{abpt})_2(\text{Solv})_4\text{A}_m]\text{A}_{n-m} \cdot p\text{Solv}$ (M = Fe, Co, Ni; A = анион; m = 0, 2; n = 4). Известен пример комплекса стехиометрии M : abpt = 2 : 1 с бис-бидентатной координацией abpt – $[\text{Cu}_2(\text{abpt})(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Введение пиримидинильных заместителей в положения 3,5 триазольного цикла молекулы ATrz привело нас к созданию нового класса лигандов и комплексов на их основе. Очевидно, что при координации лигандов L²⁰ и L⁸, в отличие от abpt, возможно образование металлоцикла при одновременном сохранении внутримолекулярной водородной связи. Это может благоприятствовать повышению жёсткости трёхъядерной молекулы лиганда и образованию стекинг-взаимодействий между гетероароматическими фрагментами координированных молекул. Кроме того, этот же фактор может способствовать усилению внутримолекулярной эмиссии в комплексах с лигандами этого типа. Наряду с этим, уменьшение торсионного угла между донорными группами лиганда является одним из факторов, способствующих относительной стабилизации низкоспинового состояния в комплексах железа(II).

С родоначальником серии 3,5-бис(пиримидин-2-ил)-4H-1,2,4-триазол-4-амином (L²⁰) были предприняты попытки синтеза комплексов меди(II), цинка(II), кадмия(II) и железа(II). К сожалению, нам не удалось разработать воспроизводимых методик синтеза комплексов меди(II) и цинка(II) с лигандом L²⁰.

Синтез комплексов кадмия. В зависимости от условий синтеза в системе $\text{CdCl}_2 - \text{L}^{20} - \text{H}_2\text{O} - \text{EtOH}$ может быть выделено несколько фаз (Рис. 154) [287]. Упаривание раствора CdCl_2 и L²⁰ в смеси H₂O/EtOH при соотношении 1 : 1 приводит к получению монокристаллов $[\text{CdL}^{20}\text{Cl}_2]_n$. При охлаждении этого раствора до комнатной температуры появляется новая фаза – $\alpha\text{-}\{[\text{CdL}^{20}\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$. В аналогичных условиях, но при мольном соотношении $\text{CdCl}_2 : \text{L}^{20} = 1 : 2$ появляются кристаллы другой полиморфной модификации комплекса $\{[\text{CdL}^{20}\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ – фазы $\beta\text{-}\{[\text{CdL}^{20}\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$. Изменение мольного соотношения реагентов на $\text{CdCl}_2 : \text{L}^{20} = 2 : 1$

в тех же условиях приводит к получению кристаллов четырёхъядерного комплекса $[\text{Cd}_4\text{L}^{20}_2(\text{OH}_2)_2\text{Cl}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Попытки синтеза поликристаллических образцов комплексов хлорида кадмия(II) с лигандом L^{20} (i) при соотношении $\text{CdCl}_2 : \text{L}^{20} = 1 : 1$ в смеси $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ и (ii) при соотношениях $\text{CdCl}_2 : \text{L}^{20} = 1 : 2$ и $2 : 1$ в H_2O приводят к получению фазы $\beta\text{-}\{[\text{CdL}^{20}\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$. Это, по-видимому, указывает на то, что полиморф $\beta\text{-}\{[\text{CdL}^{20}\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ является термодинамически стабильным полиморфом комплекса $\{[\text{CdL}^{20}\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$. Фазы $\alpha\text{-}\{[\text{CdL}^{20}\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ и $\beta\text{-}\{[\text{CdL}^{20}\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ подчиняются “правилу плотностей” – полиморф $\beta\text{-}\{[\text{CdL}^{20}\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ с большей плотностью является более стабильным. Реакция CdCl_2 и L^{20} при соотношении $2 : 1$ в смеси $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ приводит к получению поликристаллического образца комплекса $[\text{Cd}_4\text{L}^{20}_2(\text{OH}_2)_2\text{Cl}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

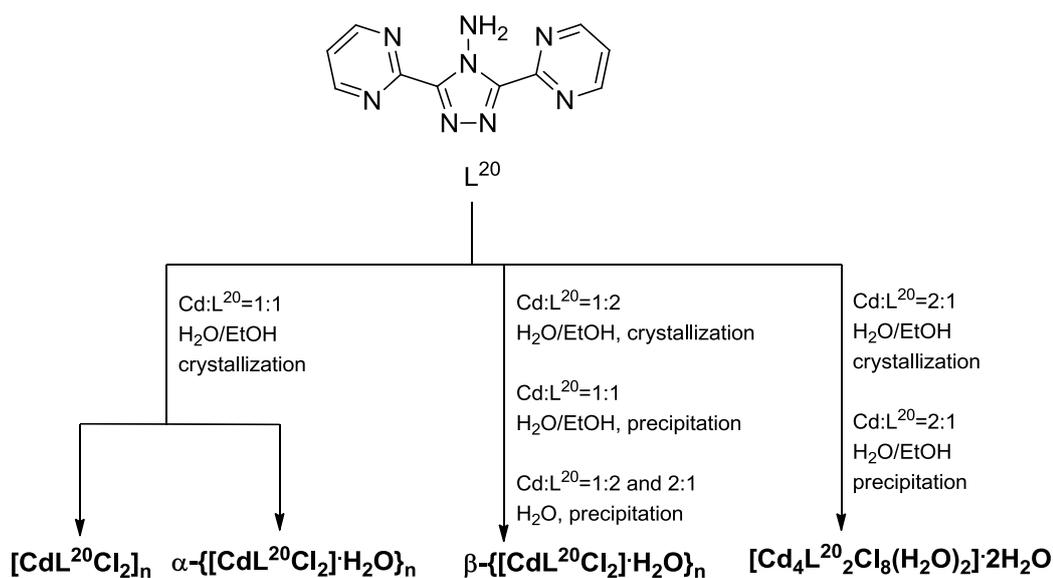


Рис. 154. Синтез комплексов кадмия(II) с лигандом L^{20} .

Строение комплексов кадмия(II). Комплекс $[\text{Cd}_4\text{L}^{20}_2(\text{OH}_2)_2\text{Cl}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеет четырёхъядерное квазидикубановое строение (Рис. 155), молекулы L^{20} в структуре этого соединения координированы *бис*-бидентаным способом к двум ионам Cd^{2+} . Образование квазидикубановой структуры происходит за счёт мостиковой функции хлорид-ионов (μ_3 - и μ_2 -координация).

Фазы комплексов $[\text{CdL}^{20}\text{Cl}_2]_n$ ($P2_1/c$), $\alpha\text{-}\{[\text{CdL}^{20}\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ ($P\bar{1}$) и $\beta\text{-}\{[\text{CdL}^{20}\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ ($P2_1/c$) содержат очень похожие полимерные цепочки в которых ионы кадмия соединены мостиковыми хлорид-ионами, к каждому из ионов Cd^{2+} бидентатно-циклическим способом координирована одна молекула L^{20} (Рис. 155). Фрагменты $\{\text{L}^{20}\text{Cd}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Cd}\}$ имеют трансoidalную конфигурацию. Это приводит к образованию карманов между *цис*-ориентированными молекулами L^{20} в цепочках. В результате этого *цис*-ориентированные молекулы L^{20} соседних цепочек входят в эти карманы и связывают цепочки в слои благодаря π - π стекингу (Рис. 156). Межплоскостные расстояния находятся в интервале $3.28 - 3.35 \text{ \AA}$, что указывает на сильные π - π стекинговые взаимодействия. В структуре $[\text{CdL}^{20}\text{Cl}_2]_n$ плоские слои чередуются с гофрированными (Рис. 156). В структурах $\alpha\text{-}\{[\text{CdL}^{20}\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ и $\beta\text{-}\{[\text{CdL}^{20}\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ все слои плоские, в структуре $\beta\text{-}\{[\text{CdL}^{20}\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ ориентация слоёв чередуется (Рис. 156) по принципу АВАВ..., в структуре $\alpha\text{-}\{[\text{CdL}^{20}\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ ориентация слоёв одинаковая, АААА... Молекулы H_2O в этих структурах как обеспечивают дополнительную сшивку между цепочками в слоях, так и способствуют сшивке слоёв в трёхмерную супрамолекулярную структуру.

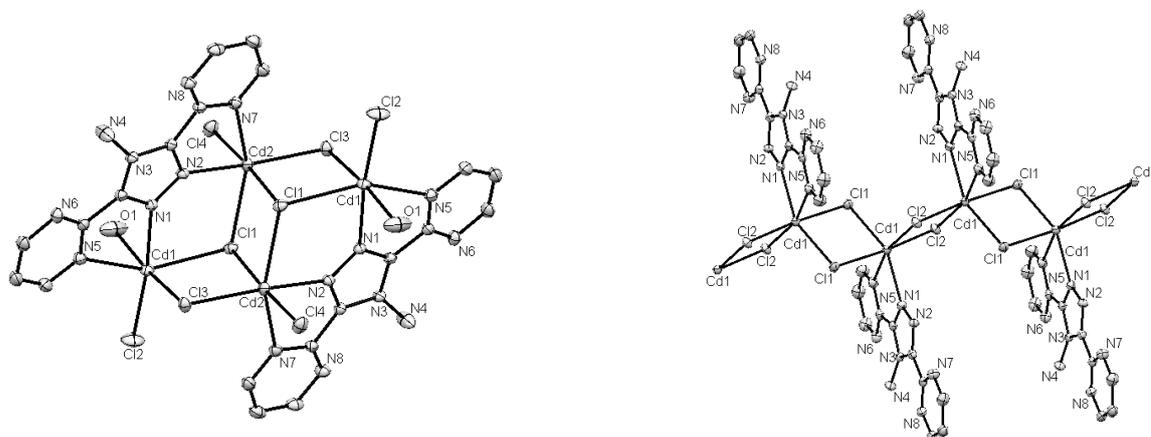


Рис. 155. Структура молекулы $[\text{Cd}_4\text{L}^{20}(\text{OH}_2)_2\text{Cl}_8]$ (слева) и фрагмент полимерной цепочки в структуре $\beta\text{-}\{[\text{CdL}^{20}\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (справа).

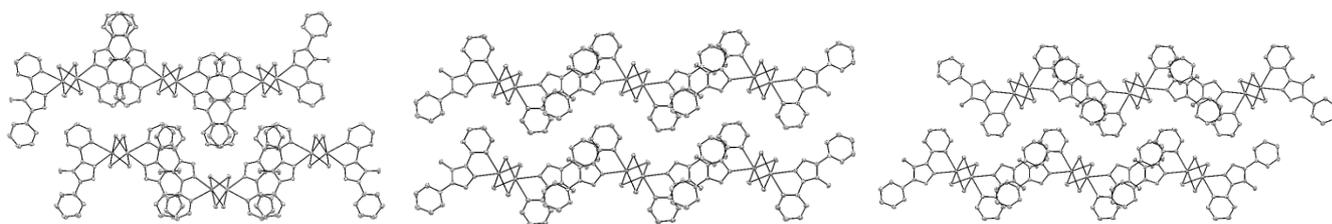


Рис. 156. Упаковка полимерных цепочек в структурах $[\text{CdL}^{20}\text{Cl}_2]_n$ (слева), $\alpha\text{-}\{[\text{CdL}^{20}\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (по центру) и $\beta\text{-}\{[\text{CdL}^{20}\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (справа) (вид вдоль цепочек).

Люминесценция комплексов кадмия(II). Как свободный лиганд L^{20} , так и комплексы $[\text{Cd}_4\text{L}^{20}(\text{OH}_2)_2\text{Cl}_8]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\beta\text{-}\{[\text{CdL}^{20}\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$, обладают яркой люминесценцией в синей области спектра (Рис. 157). Максимумы полос эмиссии наблюдаются при 475 нм для L^{20} , 435 нм для $\beta\text{-}\{[\text{CdL}^{20}\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$, и 465 нм для $[\text{Cd}_4\text{L}^{20}(\text{OH}_2)_2\text{Cl}_8]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Стоксов сдвиг уменьшается в ряду $\text{L}^{20} > [\text{Cd}_4\text{L}^{20}(\text{OH}_2)_2\text{Cl}_8]\cdot 2\text{H}_2\text{O} > \beta\text{-}\{[\text{CdL}^{20}\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$. Основной вклад в эмиссию комплексов вносят, по-видимому, внутрелигандные переходы.

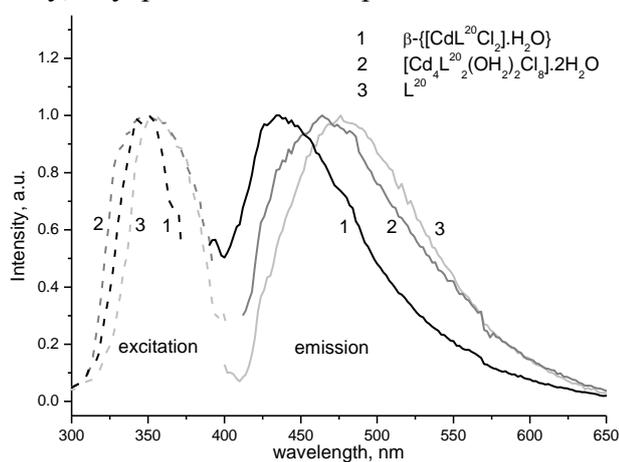


Рис. 157. Спектры возбуждения и эмиссии соединений L^{20} , $[\text{Cd}_4\text{L}^{20}(\text{OH}_2)_2\text{Cl}_8]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\beta\text{-}\{[\text{CdL}^{20}\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$. $\lambda_{\text{exc}} = 350$ нм. $\lambda_{\text{em}} = 475$ нм (L^{20}). $\lambda_{\text{em}} = 435$ нм ($\beta\text{-}\{[\text{CdL}^{20}\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$), $\lambda_{\text{em}} = 465$ нм ($[\text{Cd}_4\text{L}^{20}(\text{OH}_2)_2\text{Cl}_8]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Синтез комплексов меди(II). Комплекс $\text{CuL}^8\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ может быть синтезирован по реакции хлорида меди(II) с L^8 в смеси $\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}$ (1 : 1) при соотношении $\text{Cu} : \text{L}^8 = 4 : 1$ или по реакции в EtOH при соотношении $\text{Cu} : \text{L}^8 = 1 : 1$ (Рис. 158) [288]. Изменение растворителя с $\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}$ на EtOH при соотношении $\text{Cu} : \text{L}^8 = 4 : 1$ приводит к образованию комплекса Cu_2LCl_4 . Данные ИК-спектроскопии для этих соединений позволяют предполагать координацию молекул L^8 и хлорид-ионов в составе комплексов.

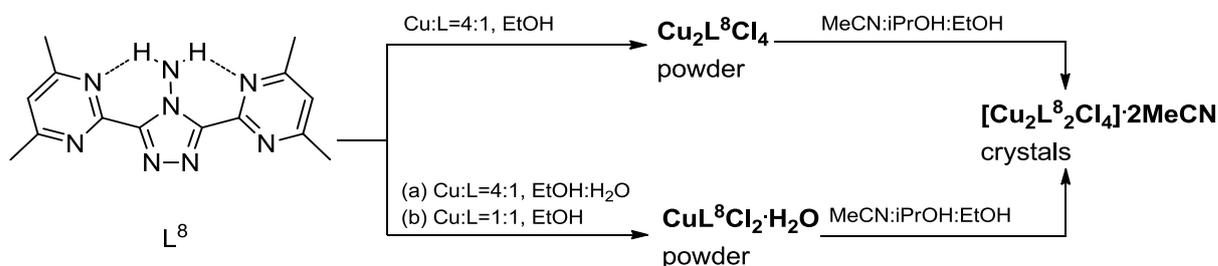


Рис. 158. Синтез комплексов меди(II) с лигандом L^8 .

Строение комплексов меди(II). Кристаллы двухъядерного комплекса $[\text{Cu}_2\text{L}^8_2\text{Cl}_4]\cdot 2\text{MeCN}$ (Рис. 159) могут быть получены при кристаллизации комплексов $\text{CuL}^8\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ и Cu_2LCl_4 из смеси $\text{CH}_3\text{CN} : i\text{PrOH} : \text{EtOH}$ (10 : 1 : 1). Поскольку комплексы $\text{CuL}^8\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cu}_2\text{L}^8_2\text{Cl}_4]\cdot 2\text{MeCN}$ имеют одинаковое отношение металл : лиганд, можно предположить, что $\text{CuL}^8\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ также имеет двухъядерное строение, $[\text{Cu}_2\text{L}^8_2\text{Cl}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Получение комплекса $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Cl}_4]\cdot 2\text{MeCN}$ в результате кристаллизации Cu_2LCl_4 из смеси $\text{CH}_3\text{CN}:i\text{PrOH}:\text{EtOH}$ можно рассматривать как результат реакции диспропорционирования, $2\text{Cu}_2\text{LCl}_4 + 2\text{MeCN} \rightarrow [\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Cl}_4]\cdot 2\text{MeCN} + 2\text{CuCl}_2$, чему способствует наличие координирующего растворителя – MeCN – в составе смеси. Молекула $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Cl}_4]$ практически плоская. Наличие метильных групп в боковых пиримидиновых циклах молекулы L^8 ведёт к несимметричной координации этих молекул – с одной стороны молекулы L^8 замыкается пятичленный хелатный цикл, с другой стороны молекулы L^8 этого не происходит. Это отличает обнаруженный способ координации от *бис*-бидентатного, найденного в комплексе кадмия с лигандом L^{20} , не содержащим метильных групп, $[\text{Cd}_4\text{L}^{20}_2(\text{OH}_2)_2\text{Cl}_8]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, и характерного для 4-замещённых 3,5-*бис*(пиридин-2-ил)-4*H*-1,2,4-триазолов и 3,5-*бис*(пиридин-2-ил)-4*H*-1,2,4-триазолов.

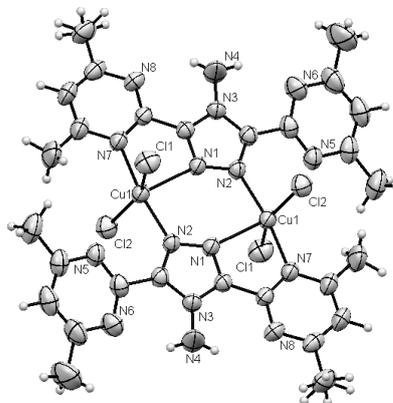


Рис. 159. Строение молекулы $[\text{Cu}_2\text{L}^8_2\text{Cl}_4]$.

3.6. Внутримолекулярный перенос протона в комплексах цинка(II) и люминесценция

Органические соединения, содержащие внутримолекулярные водородные связи, являются одним из популярных объектов исследования в координационной химии. Такое положение дел связано с тем, что эти соединения могут быть депротонированы и получающиеся при этом анионы способны выступать в качестве хелатообразующих лигандов и образовывать комплексы с различными ионами металлов. Эти комплексы являются, как правило, высокоустойчивыми, что вызывает интерес к ним с точки зрения аналитической химии. Если внутримолекулярная водородная связь в органическом предшественнике является достаточно короткой, чтобы обеспечить внутримолекулярный перенос протона в возбуждённом состоянии

(ESIPT), то при комплексообразовании (и сопутствующем депротонировании органической молекулы) это обстоятельство ведёт либо к возникновению эмиссии комплекса с анионной формой органического (депротонированного) соединения, либо, если органический предшественник сам демонстрировал эмиссию, к её изменению [83,84]. Это объясняет интерес исследователей к синтезу подобных комплексов и исследованию их люминесценции.

Действуя, в целом, в рамках такой стратегии, направленной на депротонирование лиганда, мы синтезировали ряд комплексов цинка(II) и кадмия(II) с производными имидазолил-пиридина L^{29} и HL^{30} [289,290]. Эти соединения отличаются лишь наличием гидроксигруппы во втором из них. Принимая во внимание вероятную хелатную лигандную функцию L^{29} , а также возможность образования комплексов стехиометрии $M : L = 1 : 1$ либо $1 : 2$, при синтезе комплексов использовали различные мольные соотношения (Рис. 160). Синтез комплексов $ZnL^{29}Cl_2$ и $CdL^{29}Cl_2$ проводили в спиртовых растворах при соотношении $M : L^{29} = 1 : 1$. Уменьшение соотношения реагентов до $1 : 2$ приводило к получению этих же комплексов. Дальнейшее уменьшение соотношения $M : L^{29}$ до $1 : 4$ привело к получению комплексов $ZnL^{29}_2Cl_2 \cdot 1.5H_2O$, $CdL^{29}_2Cl_2 \cdot 2H_2O$. Их синтез проводили в водно-метанольных растворах, поскольку выделить комплексы в твердую фазу из спиртовых сред не удавалось. Монокристаллы комплекса $CdL^{29}_2Cl_2 \cdot H_2O \cdot MeOH$ получали путем медленной кристаллизации из водно-метанольного раствора, реагенты $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ и L^{29} брали в мольном соотношении $1 : 4$. Синтез внутрикомплексных соединений $ZnL^{30}_2 \cdot 2H_2O$ и CdL^{30}_2 проводили по реакциям ацетатов цинка(II) и кадмия(II) с HL^{30} в водно-метанольных растворах при соотношении $M : HL^{30} = 1 : 2$ в присутствии стехиометрических количеств KOH. Нами были предприняты попытки выделения комплексов цинка(II) с недепротонированной формой лиганда HL^{30} . В этом случае лиганд должен был бы координироваться к ионам Zn^{2+} монидентатно, и в его структуре сохранилась бы внутримолекулярная водородная связь $O-H \dots N$. Однако попытки аккуратного подкисления суспензии комплекса $ZnL^{30}_2 \cdot 2H_2O$ приводили лишь к выделению в твердую фазу комплекса $[H_2L^{30}]_2[ZnCl_4]$. Реакции $ZnCl_2$ и HL^{30} (без добавления оснований) приводит к выделению комплекса $ZnL^{30}Cl$, который, тем не менее, содержит в своём составе депротонированную форму лиганда. Видимо, это связано с тем, что молекулы HL^{30} в растворе способны действовать как основания и принимать ионы водорода, высвобождаясь при координации молекул HL^{30} к ионам Zn^{2+} .

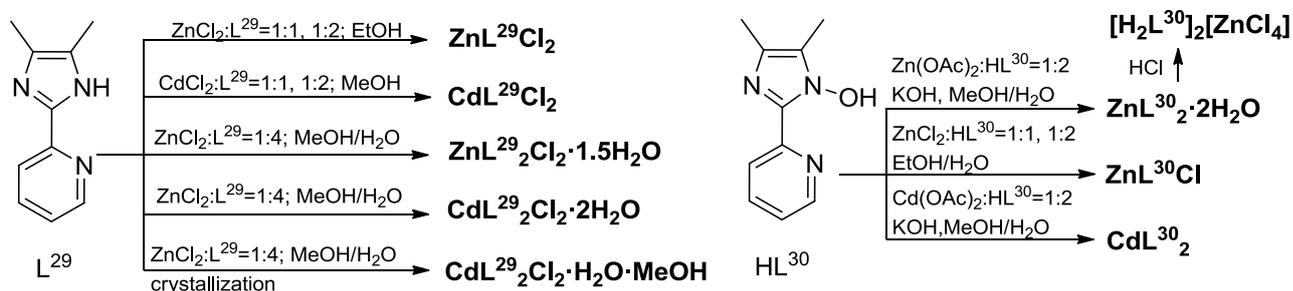


Рис. 160. Синтез комплексов цинка(II) и кадмия(II) с лигандами L^{29} и HL^{30} .

Ряд комплексов был охарактеризован данными рентгеноструктурного анализа (Рис. 161). Координационный узел атома металла в комплексе $ZnL^{29}Cl_2$ – искажённый тетраэдр ZnN_2Cl_2 , в комплексе $CdL^{29}_2Cl_2 \cdot H_2O \cdot MeOH$ – искажённый октаэдр CdN_4Cl_2 . В составе соединения $[H_2L^{30}]_2[ZnCl_4]$ органический катион $[H_2L^{30}]^+$ не координирован к металлу.

Все комплексы проявляют эмиссию в синей/голубой области спектра, достаточно традиционную для соединений цинка(II) и кадмия(II) с азаароматическими лигандами (Рис. 162) [289,290].

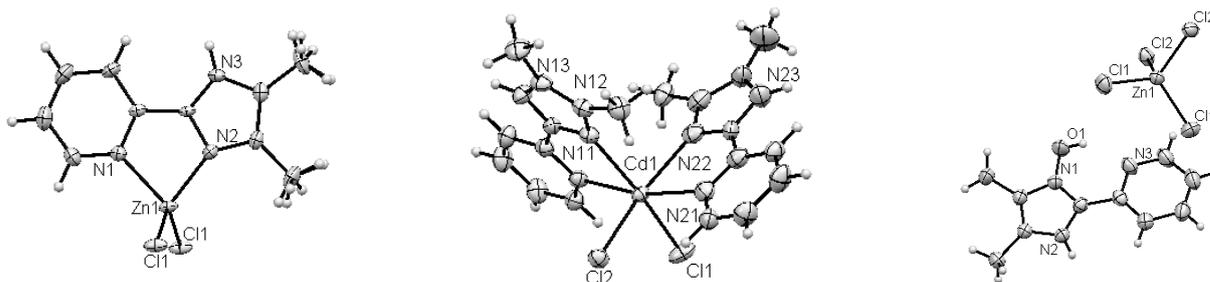


Рис. 161. Структура комплексов $ZnL^{29}Cl_2$, $CdL^{29}_2Cl_2 \cdot H_2O \cdot MeOH$ и $[H_2L^{30}]_2[ZnCl_4]$.

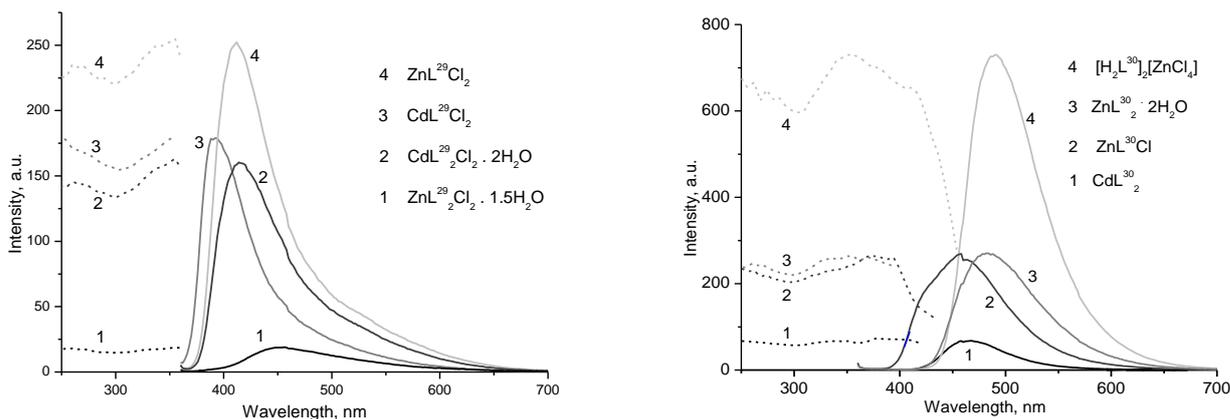


Рис. 162. Люминесценция комплексов Zn(II) и Cd(II) с производными 2-(имидазол)пиридина ($\lambda_{exc} = 350$ нм).

В этой серии комплексов нами были сделаны попытки синтеза комплексов цинка(II), которые содержали бы недепротонированную и координированную при этом к иону Zn^{2+} молекулу HL^{30} с короткой внутримолекулярной водородной связью. Синтез комплексов такого типа представляет интерес в связи с тем, что ESIPT приводит к сильному пространственному разделению HOMO и LUMO, что уменьшает энергетический зазор между синглетным состоянием S_1 и триплетным состоянием T_1 (E_{ST}) [89]. Небольшие значения E_{ST} (≤ 0.2 эВ или 19 кДж/моль) благоприятствуют реализации термически активированной замедленной флуоресценции ($T_1 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$) благодаря возможности термического заселения синглета S_1 из триплета T_1 . Включение тяжёлого атома также способствует этому процессу. Несмотря на то, что ESIPT способствует уменьшению значений E_{ST} , до наших исследований в литературе было лишь две попытки создать флуорофоры, демонстрирующие TADF на основе систем с переносом протона. Учитывая эти моменты, нам было интересно увидеть, к чему приведёт координация лиганда с короткой внутримолекулярной водородной связью к иону металла.

Поскольку нам не удалось получить комплексов цинка(II) с производными имидазолпиридина, которые имели бы короткую внутримолекулярную водородную связь в координированном к металлу лиганде, мы рассмотрели возможность модификации другого лигандного остова. 4-(1H-пиразол-1-ил)пиримидиновый остов показался нам привлекательным для решения этой задачи, поскольку наряду с “карманом” для бидентатно-циклической координации ионов металлов он имеет свободный, не задействованный в такой координации, атом азота в пиримидиновом цикле, который может выступать акцептором водородной связи. Введение 2-гидроксифенильной группы в положение 6 пиримидинового цикла позволило нам решить проблему синтеза комплексов, содержащих короткую внутримолекулярную водородную связь в структуре координированного лиганда.

Реакции хлорида цинка(II) с лигандами HL⁵⁵, HL⁴² и HL⁴³ привели к получению комплексов [Zn₂(HL⁵⁵)₂Cl₄], [Zn(HL⁴²)Cl₂] и [Zn(HL⁴³)Cl₂] (Рис. 163-166) [291-296]. Молекулы лигандов в составе комплексов не депротонированы. По данным ЯМР-спектроскопии, подвижный атом Н находится около атома кислорода. По данным рентгеноструктурного анализа расстояния O...N в структурах соединений находятся в диапазоне 2.57 – 2.60 Å. Комплексы [Zn(HL⁴²)Cl₂] и [Zn(HL⁴³)Cl₂] имеют одноядерное строение, комплекс [Zn₂(HL⁵⁵)₂Cl₄] – двухъядерное за счёт мостиковой функции двух хлорид-ионов. Причиной изменения структуры молекулы комплекса от двухъядерной к одноядерной при переходе от HL⁵⁵ к HL⁴² и HL⁴³ является, по-видимому, влияние заместителей в положении 3 пиразольного цикла.

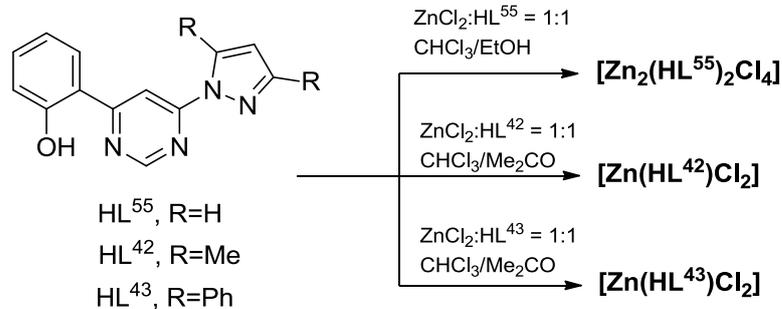


Рис. 163. Синтез комплексов цинка(II) с лигандами HL⁵⁵, HL⁴², HL⁴³.

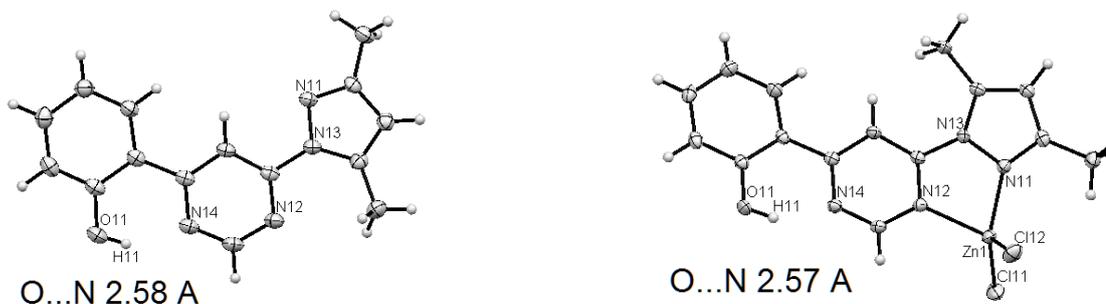


Рис. 164. Строение молекул HL⁴² (слева) и [Zn(HL⁴²)Cl₂] (справа).

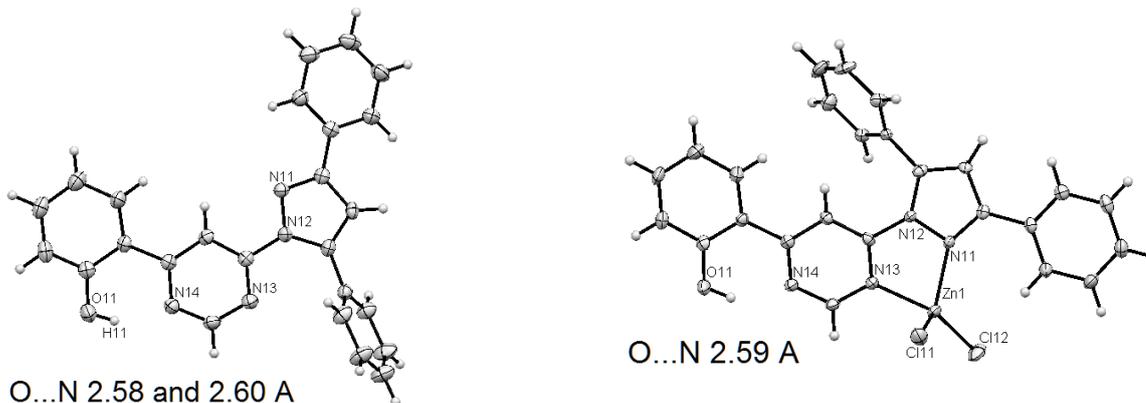


Рис. 165. Строение молекул HL⁴³ (слева) и [Zn(HL⁴³)Cl₂] (справа).

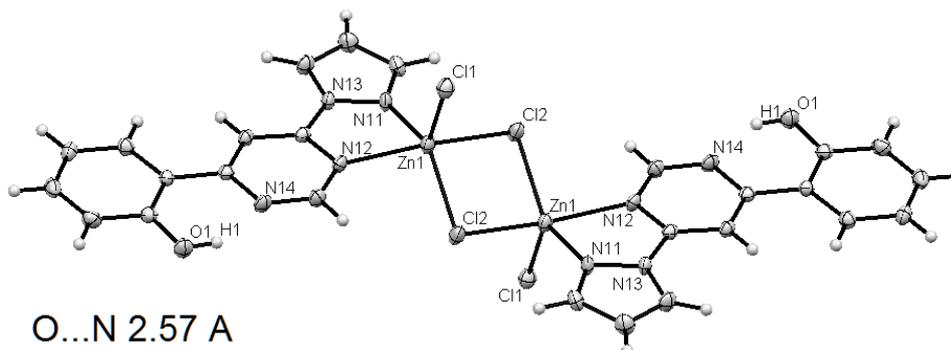


Рис. 166. Строение молекулы [Zn₂(HL⁵⁵)₂Cl₄].

Исследования люминесцентных свойств серии органических соединений HL⁵⁵, HL⁴², HL⁴³ и серии комплексов [Zn₂(HL⁵⁵)₂Cl₄], [Zn(HL⁴²)Cl₂], [Zn(HL⁴³)Cl₂] были проведены для поликристаллических образцов этих соединений. Результаты этих исследований обнаруживают значительное сходство люминесцентных свойств внутри каждой из этих серий. Так, спектры эмиссии соединений HL⁵⁵, HL⁴², HL⁴³ не зависят от длины волны возбуждающего света. Спектры же эмиссии комплексов [Zn₂(HL⁵⁵)₂Cl₄], [Zn(HL⁴²)Cl₂] и [Zn(HL⁴³)Cl₂], напротив, обнаруживают сильную зависимость от λ_{exc} , а спектры возбуждения – от λ_{em} . Ниже мы детально рассмотрим люминесцентные свойства свободного лиганда HL⁴² и комплекса [Zn(HL⁴²)Cl₂] и, после этого, кратко остановимся на свойствах соединений HL⁵⁵, HL⁴³, [Zn₂(HL⁵⁵)₂Cl₄] и [Zn(HL⁴³)Cl₂].

Как было только что замечено, спектр эмиссии соединения HL⁴² не зависит от длины волны возбуждающего света ($\lambda_{exc} = 240 - 450$ нм), максимум полосы фотолюминесценции наблюдается при $\lambda_{max} = 555$ нм (Рис. 167). При охлаждении до 77К мы наблюдаем двукратный рост интенсивности эмиссии и проявление плеча при 570 нм (Рис. 167). Полученные спектры эмиссии соединения HL⁴² могут быть представлены двумя Гауссовыми функциями с максимумами при $\lambda_{max} = 540$ и 570 нм. Спектры возбуждения для обеих компонент спектра эмиссии совпадают. Квантовый выход фотолюминесценции, тем не менее, зависит от длины волны возбуждающего света: 23.6 % для $\lambda_{exc} = 400$ нм, 17.6 % для $\lambda_{exc} = 370$ нм и 15.5 % для $\lambda_{exc} = 320$ нм. Это связано с более эффективным возбуждением эмиссии квантами с длиной волны более 375 нм по сравнению с менее длинноволновыми квантами (Рис. 168).

Обе компоненты спектра эмиссии (540 и 570 нм, $\lambda_{exc} = 350$ нм) имеют наносекундные времена жизни ($\tau = 2$ нс), что указывает на флуоресценцию. Тем не менее, мы обнаружили и намного более долгие времена жизни в кинетике релаксации ($\tau \approx 890$ мкс при 300К и $\tau \approx 1500$ мкс при 220К, $\lambda_{em} = 555$ нм, $\lambda_{exc} = 370$ нм) (Рис. 169).

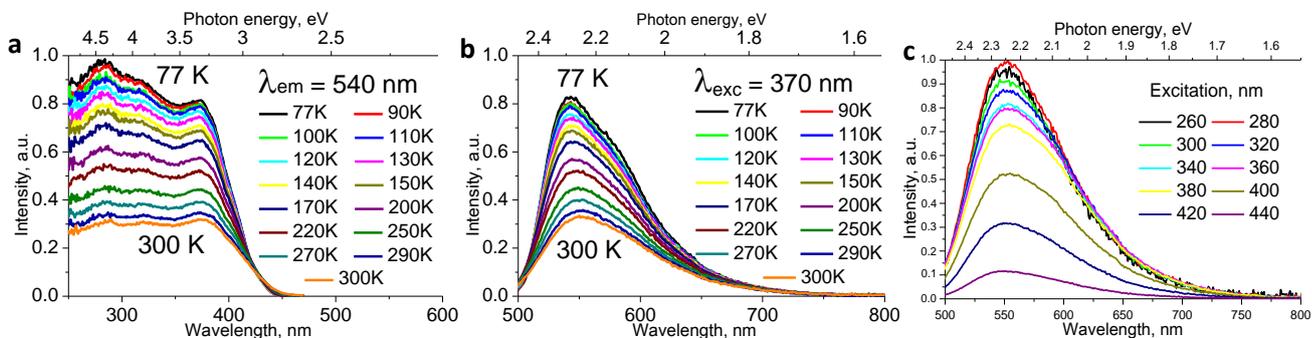


Рис. 167. Люминесценция HL⁴². (а) Температурная зависимость спектров возбуждения ($\lambda_{em} = 540$ нм). (б) Температурная зависимость спектров эмиссии ($\lambda_{exc} = 370$ нм). (с) Спектры эмиссии как функция энергии возбуждения эмиссии ($\lambda_{exc} = 260 - 440$ нм).

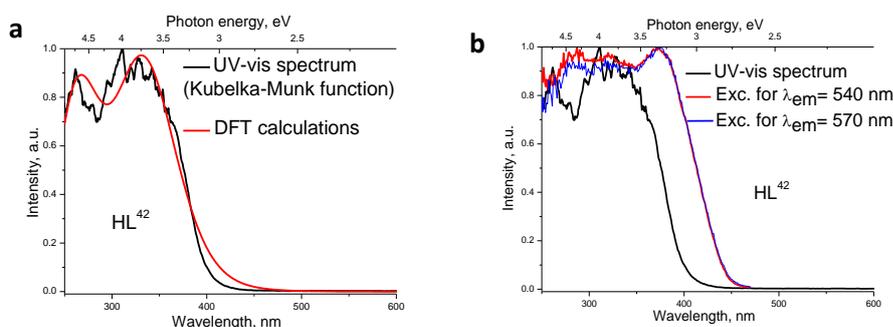


Рис. 168. Спектры диффузного отражения и спектры возбуждения эмиссии HL⁴². (а) Сравнение нормализованного спектра диффузного отражения HL⁴² и рассчитанного спектра поглощения. (б) Сравнение нормализованного спектра диффузного отражения HL⁴² и нормализованных спектров возбуждения.

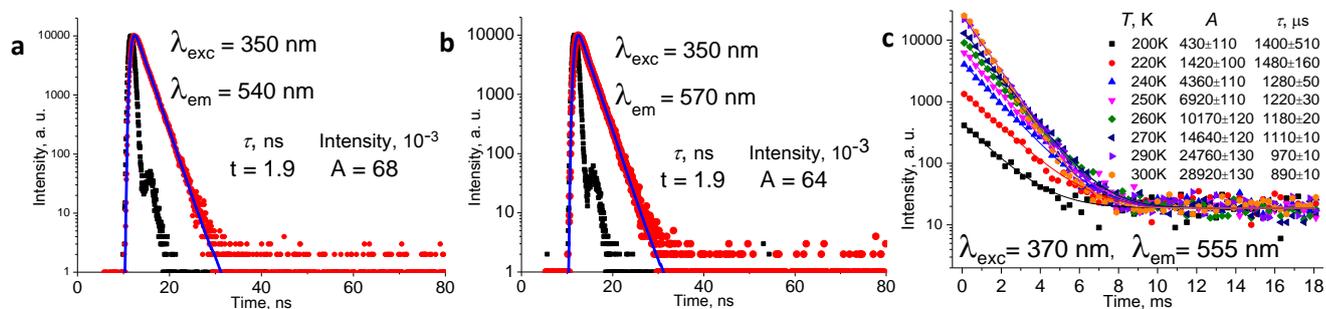


Рис. 169. Кинетика затухания люминесценции HL⁴². (a) $\lambda_{\text{exc}} = 350$ нм, $\lambda_{\text{em}} = 540$ нм. (b) $\lambda_{\text{exc}} = 350$ нм, $\lambda_{\text{em}} = 570$ нм. (c) Кинетика затухания люминесценции при разных температурах (миллисекундная область, $\lambda_{\text{exc}} = 370$ нм, $\lambda_{\text{em}} = 555$ нм).

Спектр эмиссии HL⁴² ($\lambda_{\text{exc}} = 370$ нм), зарегистрированный с задержкой 100 мкс, совпадает со спектром эмиссии, зарегистрированным в режиме непрерывного облучения. При охлаждении интенсивность полосы в спектре эмиссии, зарегистрированном с задержкой 100 мкс, уменьшается, и ниже 200К спектр не регистрируется (Рис. 170). Температурная зависимость интегральной интенсивности спектра эмиссии (I_{df}), зарегистрированного с задержкой 100 мкс, описывается экспоненциальным уравнением (1)

$$I_{df} = A \times \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)$$

с энергией активации перехода между состояниями, ответственными за появление замедленной флуоресценции, $\Delta E = 21 \pm 3$ кДж моль⁻¹. Интегральная интенсивность замедленной люминесценции соединения HL⁴² пропорциональна первой степени интенсивности источника возбуждения (Рис. 170). Эти наблюдения указывают на реализацию термически активированной замедленной флуоресценции (TADF) в соединении HL⁴².

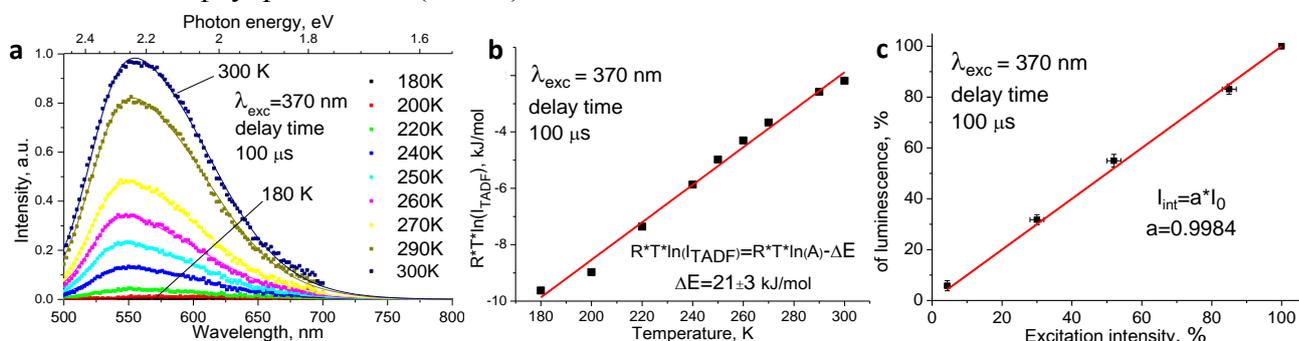


Рис. 170. Люминесценция HL⁴². (a) Спектр эмиссии HL⁴² ($\lambda_{\text{exc}} = 370$ нм), зарегистрированный с задержкой 100 мкс. (b) Температурная зависимость интегральной интенсивности эмиссии ($\lambda_{\text{exc}} = 370$ нм, задержка 100 μs). (c) Зависимость интегральной интенсивности эмиссии от интенсивности источника возбуждения ($\lambda_{\text{exc}} = 370$ нм, задержка 100 мкс).

В отличие от эмиссии соединения HL⁴², эмиссия комплекса $[\text{Zn}(\text{HL}^{42})\text{Cl}_2]$ зависит от длины волны возбуждающего света (Рис. 171). Возбуждение люминесценции светом с длинами волн в диапазоне 240 – 420 нм приводит к возникновению полосы эмиссии с $\lambda_{\text{max}} = 640$ нм и плечом при 565 нм (Рис. 171). Возбуждение люминесценции светом с длинами волн в диапазоне 420 – 480 нм приводит к очень сильному росту компоненты спектра эмиссии при 565 нм и изменению цвета эмиссии с красного на жёлтый (Рис. 171). Абсолютный квантовый выход эмиссии составляет 7.1 % для $\lambda_{\text{exc}} = 480$ нм и 0.02 % для $\lambda_{\text{exc}} = 380$ нм. Сравнение спектров возбуждения полос эмиссии с максимумами при 565 нм и 640 нм показывает, что возбуждение системы высокоэнергетическими квантами в высоколежащие возбуждённые состояния ведёт к заселению состояний, ответственных за эмиссию с максимумом при 640 нм (Рис. 172-174).

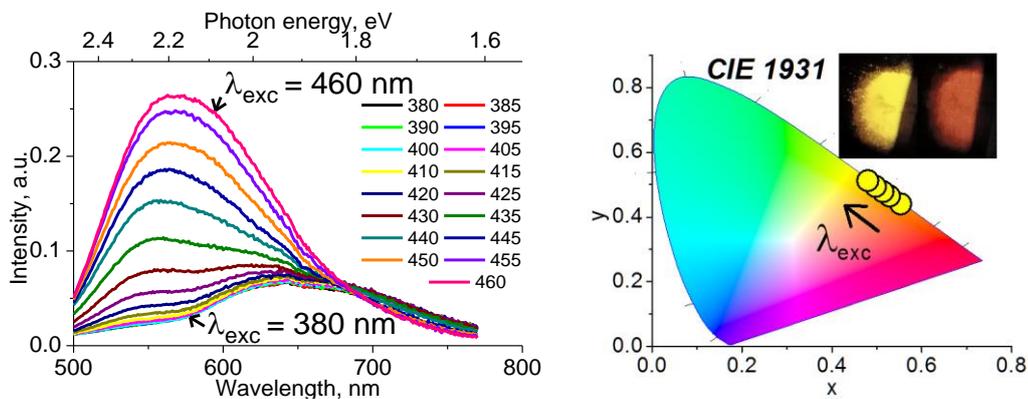


Рис. 171. Эмиссия $[\text{Zn}(\text{HL}^{42})\text{Cl}_2]$ как функция энергии возбуждения.

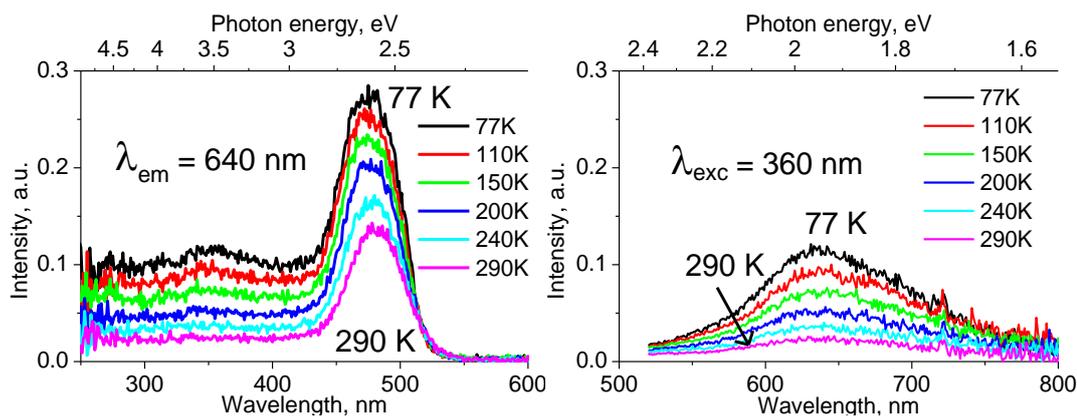


Рис. 172. Термическая зависимость спектров возбуждения и эмиссии $[\text{Zn}(\text{HL}^{42})\text{Cl}_2]$ для компоненты 640 нм.

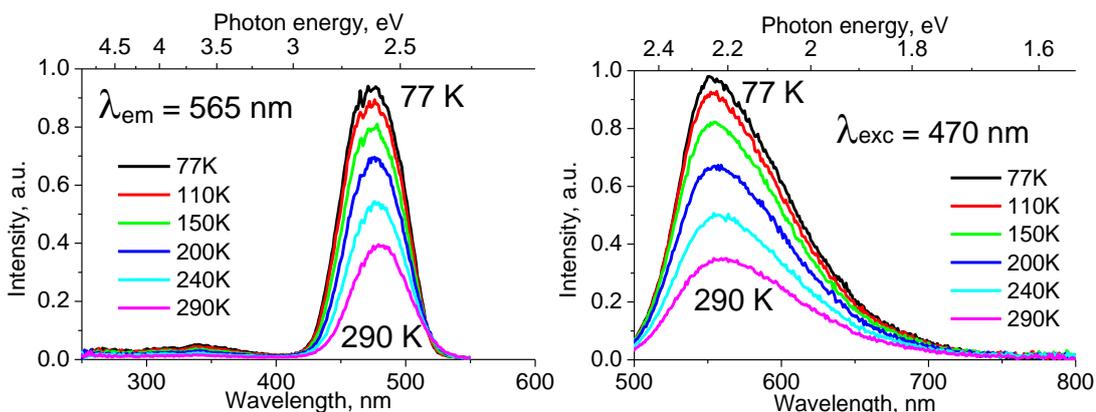


Рис. 173. Термическая зависимость спектров возбуждения и эмиссии $[\text{Zn}(\text{HL}^{42})\text{Cl}_2]$ для компоненты 565 нм.

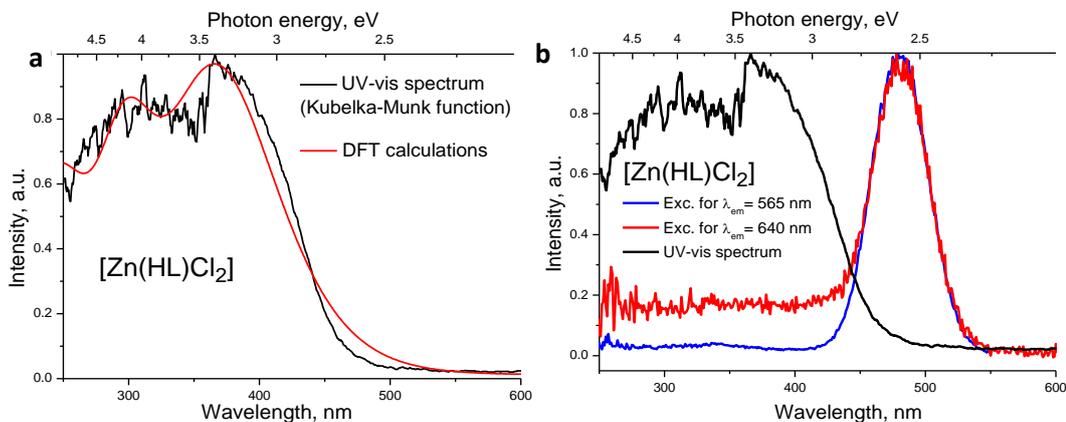


Рис. 174. Спектры диффузного отражения и спектры возбуждения эмиссии $[\text{Zn}(\text{HL}^{42})\text{Cl}_2]$. (a) Сравнение нормализованного спектра диффузного отражения $[\text{Zn}(\text{HL}^{42})\text{Cl}_2]$ и рассчитанного спектра поглощения. (b) Сравнение нормализованного спектра диффузного отражения $[\text{Zn}(\text{HL}^{42})\text{Cl}_2]$ и нормализованных спектров возбуждения.

Мы проанализировали кинетику затухания люминесценции комплекса $[\text{Zn}(\text{HL}^{42})\text{Cl}_2]$ в нано-, микро- и миллисекундном диапазонах (Рис. 175,176). При длине волны возбуждающего света 455 нм для эмиссии с максимумом при 565 нм мы детектируем наносекундные времена жизни возбуждённого состояния ($\tau_1 = 0.1$ нс, 93 % и $\tau_2 = 5.5$ нс, 7 %) и, кроме них, времена, превышающие 10000 нс. При этом ($\lambda_{\text{exc}} = 455$ нм) мы не детектируем наносекундных времён жизни для эмиссии с максимумом при 640 нм. При использовании $\lambda_{\text{exc}} = 390$ нм для эмиссии при 565 нм мы наблюдаем как небольшую долю наносекундных времён жизни, так и субмикро- и микросекундные времена. При использовании той же длины волны возбуждающего света, $\lambda_{\text{exc}} = 390$ нм, для эмиссии при 640 нм мы наблюдаем только субмикро и микросекундные времена жизни. Спектры эмиссии, зарегистрированные при $\lambda_{\text{exc}} = 410$ и 470 нм с задержкой 200 мкс, совпадают друг с другом и не отличаются от спектра, зарегистрированного в режиме непрерывного облучения при $\lambda_{\text{exc}} = 470$ нм (Рис. 177). Интегральная интенсивность эмиссии, регистрируемой с задержкой 100 мкс, пропорциональна первой степени интенсивности источника возбуждения ($\lambda_{\text{exc}} = 470$ нм) (Рис. 177).

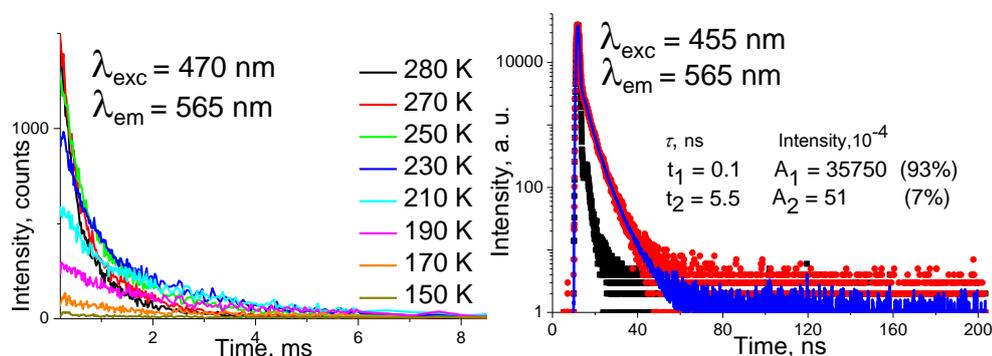


Рис. 175. Кинетика затухания эмиссии комплекса $[\text{Zn}(\text{HL}^{42})\text{Cl}_2]$. Затухание эмиссии как функция температуры, $\lambda_{\text{exc}} = 470$ нм, $\lambda_{\text{em}} = 565$ нм (слева). Затухание эмиссии, $\lambda_{\text{exc}} = 455$ нм, $\lambda_{\text{em}} = 565$ нм (справа).

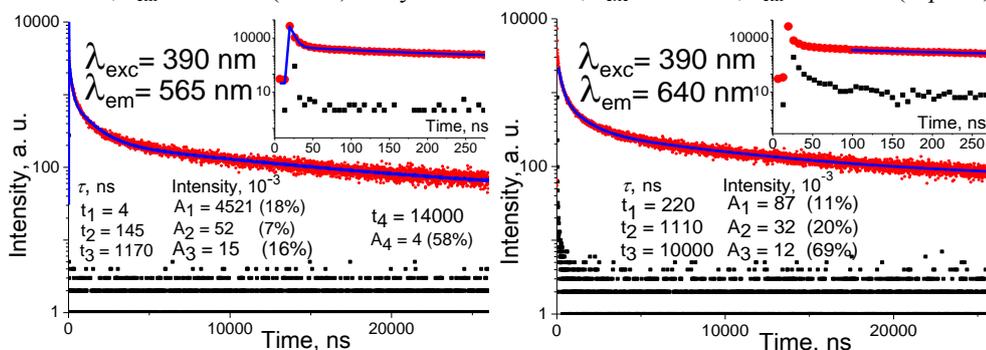


Рис. 176. Кинетика затухания эмиссии комплекса $[\text{Zn}(\text{HL}^{42})\text{Cl}_2]$. Затухание эмиссии, $\lambda_{\text{exc}} = 390$ нм, $\lambda_{\text{em}} = 565$ нм (слева). Затухание эмиссии, $\lambda_{\text{exc}} = 390$ нм, $\lambda_{\text{em}} = 640$ нм (справа).

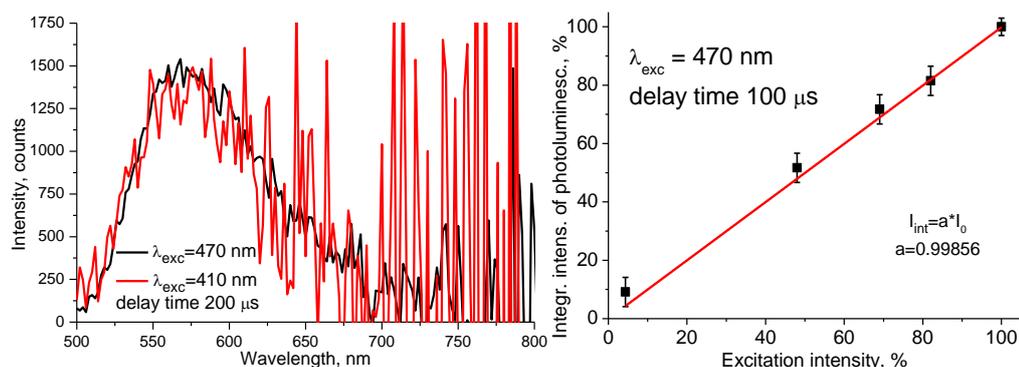


Рис. 177. Эмиссия $[\text{Zn}(\text{HL}^{42})\text{Cl}_2]$ с задержкой 200 мкс при $\lambda_{\text{exc}} = 470$ нм и $\lambda_{\text{exc}} = 410$ нм (слева). Зависимость интегральной интенсивности эмиссии от интенсивности источника возбуждения, $\lambda_{\text{exc}} = 470$ нм, задержка 100 мкс (справа).

Кинетические кривые эмиссии $[\text{Zn}(\text{HL}^{42})\text{Cl}_2]$ при 565 нм ($\lambda_{\text{exc}} = 410$ и 470 нм) могут быть описаны трёхэкспоненциальными кривыми с общим набором времён жизни, $\tau_1 = 45$ мкс, $\tau_2 = 190$ мкс и $\tau_3 = 740$ мкс (Рис. 178). При охлаждении τ_2 и τ_3 удлиняются, тогда, как τ_1 укорачивается (при $T = 170\text{K}$, $\tau_2 \rightarrow 700$ мкс, $\tau_3 \rightarrow 6000$ мкс, τ_1 исчезает). При 170K профили кинетических кривых для полос эмиссии 565 нм и 640 нм ($\lambda_{\text{exc}} = 470$ нм) совпадают друг с другом (Рис. 178).

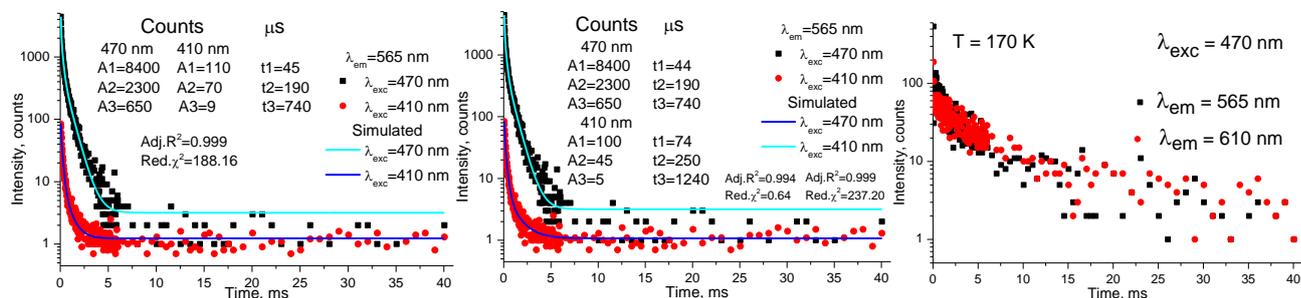


Рис. 178. Кинетические кривые $[\text{Zn}(\text{HL}^{42})\text{Cl}_2]$ ($\lambda_{\text{exc}} = 410$ и 470 нм, $\lambda_{\text{em}} = 565$ нм, $T = 295\text{K}$), моделирование с общим набором времён жизни (слева) и моделирование с независимыми временами жизни (по центру). Кинетические кривые $[\text{Zn}(\text{HL}^{42})\text{Cl}_2]$ ($\lambda_{\text{exc}} = 470$ нм, $\lambda_{\text{em}} = 565$ нм и $\lambda_{\text{em}} = 610$ нм) при 170K (справа).

При охлаждении до 77K интегральная интенсивность эмиссии комплекса $[\text{Zn}(\text{HL}^{42})\text{Cl}_2]$, возбуждаемой в диапазоне $\lambda_{\text{exc}} = 240 - 400$ нм возрастает в 4.5 раза, тогда как возбуждение в диапазоне длин волн 400 - 520 нм ведёт к росту интенсивности эмиссии в 2.9 раза (Рис. 172,173). При этом для спектров эмиссии, возбуждаемой при $\lambda_{\text{exc}} = 470$ нм и детектируемой с задержкой 100 мкс, в интервале температур 300 - 190K мы наблюдаем, главным образом, полосу эмиссии при 565 нм, в интервале 170 - 130K - обе полосы эмиссии при 565 и 640 нм, и ниже 110K - только полосу эмиссии при 640 нм (Рис. 179). Таким образом, эмиссия при 565 нм имеет два канала деактивации. Первый канал имеет наносекундные времена жизни, и интенсивность эмиссии возрастает при охлаждении, для второго канала мы наблюдаем микро- и миллисекундные времена жизни, и интенсивность эмиссии уменьшается при охлаждении. Температурная зависимость отношения интегральных интенсивностей полос эмиссии с максимумами при 565 нм (I_{df}) и 640 нм (I_p) описывается соотношением (2)

$$\frac{I_{df}}{I_p} = A \times \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$

где E - энергия активации для перехода между состояниями, связанными с эмиссией при 565 нм и 640 нм, A - преэкспонента, с параметрами $E = 10 \pm 2$ кДж моль⁻¹ и $A = 520 \pm 200$ (Рис. 179).

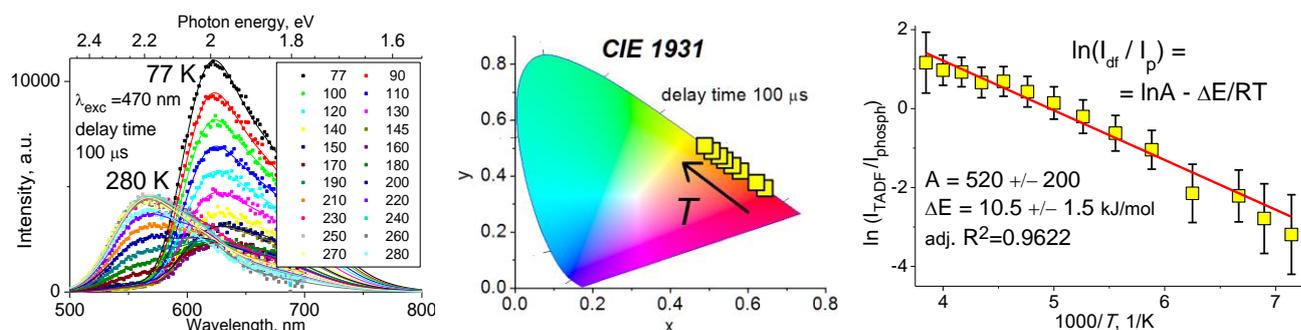


Рис. 179. Спектры эмиссии $[\text{Zn}(\text{HL}^{42})\text{Cl}_2]$ ($\lambda_{\text{exc}} = 470$ нм, задержка 100 мкс) как функция температуры (слева) и изменение цвета эмиссии (по центру). Отношение интегральных интенсивностей полос эмиссии с максимумами при 565 нм (I_{df}) и 640 нм (I_p) (справа).

Изменения температуры и длины волны возбуждающего света приводят к изменению цвета эмиссии комплекса $[\text{Zn}(\text{HL}^{42})\text{Cl}_2]$ (Рис. 171,179). Это позволяет рассматривать комплекс $[\text{Zn}(\text{HL}^{42})\text{Cl}_2]$ как материал, чувствительный к внешним воздействиям (stimuli-responsive material), или «умный» материал (smart material).

Наши наблюдения указывают на быструю флуоресценцию, термически активированную замедленную флуоресценцию (TADF) и фосфоресценцию в комплексе $[\text{Zn}(\text{HL}^{42})\text{Cl}_2]$. Полоса эмиссии при 640 нм связана с быстрой флуоресценцией $S_1 \rightarrow S_0$ и термически активированной замедленной флуоресценцией $T_1 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$, тогда как полоса эмиссии при 420 нм соответствует фосфоресценции $T_1 \rightarrow S_0$. Термически активированная замедленная флуоресценция $T_1 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$ и фосфоресценция $T_1 \rightarrow S_0$ возбуждаются в диапазоне 240 – 530 нм, тогда как быстрая флуоресценция $S_1 \rightarrow S_0$ возбуждается светом гораздо более узкого спектрального диапазона 420 – 530 нм. Поэтому возбуждение в диапазоне длин волн 240 – 420 нм приводит к более высоколежащим возбуждённым состояниям, чем состояние S_1 .

Температурная зависимость времени затухания эмиссии комплекса $[\text{Zn}(\text{HL}^{42})\text{Cl}_2]$ (Рис. 180) может быть промоделирована уравнением (3)

$$\tau(T) = \frac{3 + e\left(\frac{E}{k_B T}\right)}{\frac{3}{\tau(T_1)} + \frac{1}{\tau(S_1)} e\left(\frac{E}{k_B T}\right)},$$

где k_B – константа Больцмана, $\tau(T_1)$ и $\tau(S_1)$ – времена затухания эмиссии возбуждённых состояний T_1 и S_1 , и E – энергия активации между состояниями T_1 и S_1 [78,79], в предположении быстрого достижения термического равновесия между состояниями T_1 и S_1 и температурно-независимых скоростей затухания, с параметрами $\tau(T_1) = 76.7 \pm 2.5$ мс, $\tau(S_1) = 6 \pm 5$ мкс и $E = 10 \pm 1$ кДж моль⁻¹.

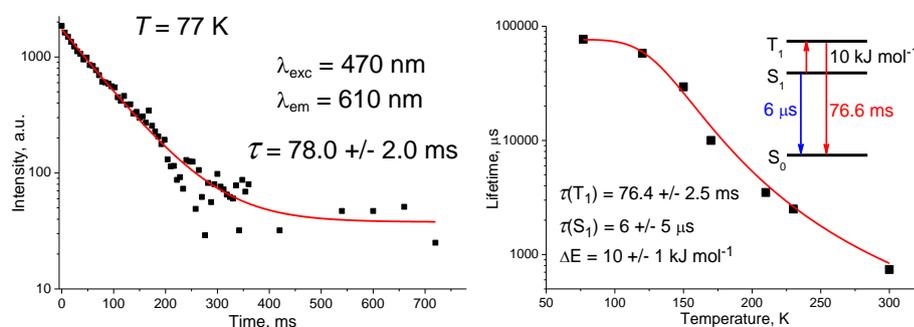


Рис. 180. Затухание эмиссии $[\text{Zn}(\text{HL}^{42})\text{Cl}_2]$ при 77К, $\lambda_{\text{exc}} = 470$ нм, $\lambda_{\text{em}} = 610$ нм (слева). Время затухания эмиссии $[\text{Zn}(\text{HL}^{42})\text{Cl}_2]$ как функция температуры (справа).

Отметим, что оценка значения ΔE , полученная из температурной зависимости времени затухания эмиссии комплекса $[\text{Zn}(\text{HL}^{42})\text{Cl}_2]$ (Рис. 180), согласуется с оценкой, полученной при анализе температурной зависимости отношения интегральных интенсивностей полос эмиссии с максимумами при 565 нм и 640 нм (Рис. 179). Оценив время $\tau(T_1)$, мы можем оценить константу скорости обратной интеркомбинационной конверсии, k_{risc} , используя уравнение (4)

$$A = \varphi_f \frac{k_{\text{risc}}}{k_p},$$

где φ_f – квантовый выход флуоресценции, k_p – константа скорости фосфоресценции и A – пре-экспонента из уравнения, описывающего температурную зависимость отношения интегральных интенсивностей полос эмиссии с максимумами при 565 нм и 640 нм. Принимая во внима-

ние температурную зависимость времени затухания эмиссии полосы при 640 нм (флуоресценция) (Рис. 180) мы получаем $k_{\text{risc}} > 10^4 \text{ с}^{-1}$. Значения A и k_p были получены при анализе фотофизических данных используя уравнения (2) и (3). Чтобы получить оценку k_{risc} снизу, мы приняли $\varphi_f = 1$ (действительное значение φ_f при 300К значительно меньше). Возрастание температуры ведёт к возрастанию константы скорости k_p , что, в свою очередь, приводит к значению k_{risc} около 10^7 с^{-1} . Это может объяснить температурную зависимость спектров, зарегистрированных с задержкой. При низких температурах (77К) значение k_{risc} мало и замедленной флуоресценции не наблюдается, при высоких температурах значение k_{risc} повышается, что приводит к термическому заселению состояния S_1 и возникновению термически активированной замедленной флуоресценции.

Чтобы прояснить некоторые аспекты механизма эмиссии соединения HL^{42} и комплекса $[\text{Zn}(\text{HL}^{42})\text{Cl}_2]$, были выполнены квантовохимические расчёты. Торсионные углы между пиримидиновым кольцом и гидроксифенильной группой соединения HL^{42} и комплекса $[\text{Zn}(\text{HL}^{42})\text{Cl}_2]$ по данным расчётов согласуются с экспериментальными данными и не превышают 8° . Значения этих углов свидетельствуют о геометрии молекулы, благоприятной для ESIPT. Геометрия молекулы $[\text{Zn}(\text{HL}^{42})\text{Cl}_2]$ в основном состоянии S_0 хорошо соответствует структурным данным, подвижный атом Н локализован при атоме О (Рис. 181). В состоянии S_1 подвижный атом Н локализован при атоме N пиримидинового цикла (Рис. 181).

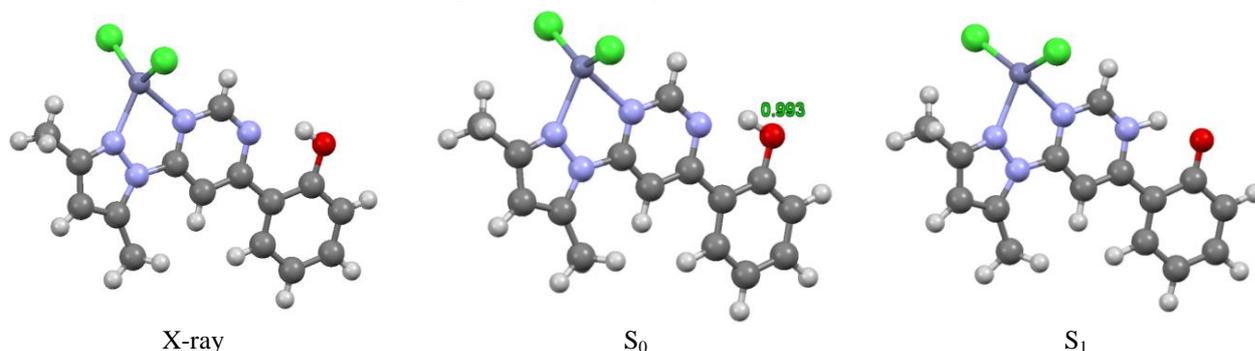


Рис. 181. Молекула $[\text{Zn}(\text{HL}^{42})\text{Cl}_2]$. Молекулярная структура (слева). Оптимизированная геометрия в состоянии S_0 (по центру). Оптимизированная геометрия в состоянии S_1 (справа).

Зависимости уровней энергии основного и возбуждённых состояний от расстояния О–Н показаны на рисунке 182. Для обоих соединений переходы в низколежащее триплетное состояние, которое мы обозначили T_{fm} , практически запрещены и оно практически не участвует в эмиссии.

По данным DFT-расчётов, единственная стабильная геометрия молекулы HL^{42} в основном состоянии S_0 соответствует енольной форме (Рис. 182). Процессы переноса протона $S_1^e \rightarrow S_1^k$ и $S_2^e \rightarrow S_2^k$ являются безбарьерными. Состояние T_1 имеет локальный минимум в енольной форме и глобальный минимум в кето-форме. Глобальный минимум энергии в состоянии T_2 находится в енольной форме. По-видимому, после возбуждения системы в состояния $S_{n \geq 1}^e$, система релаксирует в состояние S_1^e (Рис. 183). Возможный канал дальнейшей релаксации системы – эмиссия $S_1^e \rightarrow S_0^e$ ($\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ нм}$). Другой канал релаксации включает ESIPT $S_1^e \rightarrow S_1^k$ с последующей эмиссией $S_1^k \rightarrow S_0^k$ ($\lambda_{\text{max}} = 570 \text{ нм}$). Квазипересечение уровней $S_1^e - T_2^e$ облегчает интеркомбинационную конверсию $S_1^e \rightarrow T_2^e$, за которой следует внутренняя конверсия $T_2^e \rightarrow T_1^e$. Состояние T_1^e термически активирует синглет S_1^e , что приводит к излучательной релаксации по каналам $S_1^e \rightarrow S_0^e$ и $S_1^e \rightarrow S_1^k \rightarrow S_0^k$. Энергетическая щель $\Delta E(T_1 - T_{\text{fm}})$, 0.56 эВ, в молекуле HL^{42} является более узкой, чем в комплексе $[\text{Zn}(\text{HL}^{42})\text{Cl}_2]$, на 0.15 эВ. Это может приводить к по-

вышению вероятности безызлучательной релаксации HL^{42} через состояние T_{fm} по сравнению с $[Zn(HL^{42})Cl_2]$.

Единственная стабильная геометрия молекулы $[Zn(HL^{42})Cl_2]$ в основном состоянии находится в енольной форме (Рис. 182). Состояния S_1 и T_1 имеют локальный минимум энергии в енольной форме и глобальный минимум в кето форме. Глобальный минимум энергии состояний S_2 и T_2 находится в енольной форме. При возбуждении системы квантами с длинами волн 420 – 530 нм молекула $[Zn(HL^{42})Cl_2]$ переходит в возбужденное состояние в енольной форме, $S_0^e \rightarrow S_1^e$. За переносом протона $S_1^e \rightarrow S_1^k$ следует быстрая флуоресценция $S_1^k \rightarrow S_0^k$. Два квазипересечения уровней S_1 и T_1 (Рис. 182) способствуют заселению состояния T_1^k благодаря интеркомбинационной конверсии $S_1 \rightarrow T_1$. Система в состоянии T_1^k релаксирует по каналу фосфоресценции $T_1^k \rightarrow S_0^k$ и термически активированной замедленной флуоресценции $T_1^k \rightarrow S_1^k \rightarrow S_0^k$ (Рис. 183). Наконец, из состояния S_0^k система переходит в устойчивое состояние S_0^e (внутримолекулярный перенос протона в основном состоянии, ground state intramolecular proton transfer, GSIPT). Если же молекула $[Zn(HL^{42})Cl_2]$ возбуждается в состояние S_2^e ($\lambda_{exc} = 240 - 420$ нм), то, по-видимому, каналы $S_2^e \rightarrow T_1^e$ и $S_2^e \rightarrow T_2^e$ становятся предпочтительными вариантами релаксации по сравнению с переходом $S_2^e \rightarrow S_1^e$ (Рис. 183). Константы скорости процессов $S_2^e \rightarrow T_1^e$ и $S_2^e \rightarrow T_2^e$ оценивались по “золотому правилу” Ферми (5),

$$k = \frac{2\pi}{\hbar} \langle S_i | \hat{H}_{SO} | T_j \rangle >^2 (4\pi\lambda k_B T)^{-\frac{1}{2}} \times \exp\left(-\frac{(\Delta E - \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right),$$

где ΔE – разница энергий $S_i - T_j$, $\langle S_i | \hat{H}_{SO} | T_j \rangle$ – матричный элемент спин-орбитального взаимодействия, λ – энергия реорганизации Маркуса ($\lambda(S_2^e \rightarrow T_1^e) \approx 3.1 \times 10^2$ см⁻¹; $\lambda(S_2^e \rightarrow T_2^e) \approx 2.2 \times 10^2$ см⁻¹). Используя этот подход, мы получили значения $k(S_2^e \rightarrow T_1^e) \approx 3 \times 10^{13}$ с⁻¹ и $k(S_2^e \rightarrow T_2^e) \approx 5 \times 10^{12}$ с⁻¹. Энергии реорганизации Маркуса оценивали из пересечений потенциальных кривых S_2^e , T_1^e и T_2^e (Рис. 182). Оценка констант этих же процессов в рамках теории возмущений ($k \propto \langle S_i | \hat{H}_{SO} | T_j \rangle >^2 / \Delta E^2$) привела нас к сравнимым величинам $k(S_2^e \rightarrow T_1^e) \approx 5.6 \times 10^{12}$ с⁻¹ и $k(S_2^e \rightarrow T_2^e) \approx 1.2 \times 10^{12}$ с⁻¹. Для переходов в кето-форме $S_2^k \rightarrow T_2^k$ и $S_2^k \rightarrow T_1^k$ мы имеем $\lambda \rightarrow 0$ и $k \rightarrow 0$. Поэтому наиболее вероятными путями релаксации системы из состояния S_2^e будут переходы $S_2^e \rightarrow T_1^e$ и $S_2^e \rightarrow T_2^e \rightarrow T_1^e$ в енольной форме. Поскольку глобальный минимум энергии состояния T_1 находится в кето-форме, то система переходит из состояния T_1^e в состояние T_1^k . После этого система релаксирует из состояния T_1^k в состояние S_0^k (фосфоресценция) или переходит в состояние S_1^k благодаря возможности его термического заселения, за чем следует замедленная флуоресценция $S_1^k \rightarrow S_0^k$.

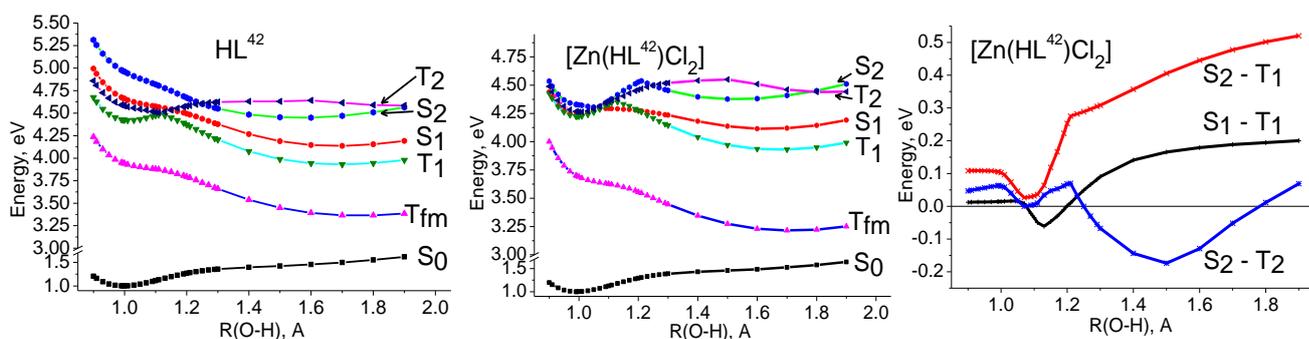


Рис. 182. Зависимость потенциальной энергии соединения HL^{42} и комплекса $[Zn(HL^{42})Cl_2]$ от расстояния О–Н и разность энергий S_2-T_1 , S_1-T_1 , S_2-T_2 для $[Zn(HL^{42})Cl_2]$.

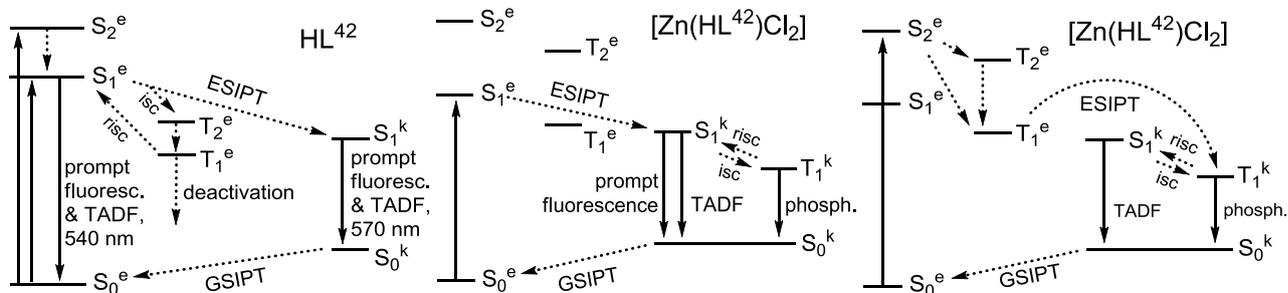


Рис. 183. Предполагаемый механизм люминесценции соединения HL⁴² и комплекса [Zn(HL⁴²)Cl₂].

Люминесцентные свойства соединений HL⁵⁵, HL⁴³, [Zn₂(HL⁵⁵)₂Cl₄] и [Zn(HL⁴³)Cl₂] (Рис. 184-189) обнаруживают значительное сходство со свойствами только что рассмотренных соединений и аналогичные закономерности. Максимум в спектре эмиссии HL⁵⁵ наблюдается при 570 нм, в спектре HL⁴³ – при 590 нм. Коротковолновая люминесценция [Zn₂(HL⁵⁵)₂Cl₄] и [Zn(HL⁴³)Cl₂] более эффективно возбуждается длинноволновыми квантами, длинноволновая – коротковолновыми квантами. Изменение энергии возбуждения приводит к изменению цвета эмиссии комплексов. Видимо, возбуждение комплексов высокоэнергетическими квантами приводит к задействованию канала релаксации, подобного предполагаемому нами для длинноволновой эмиссии комплекса [Zn(HL⁴²)Cl₂], и не связанного с состоянием S₁^e.

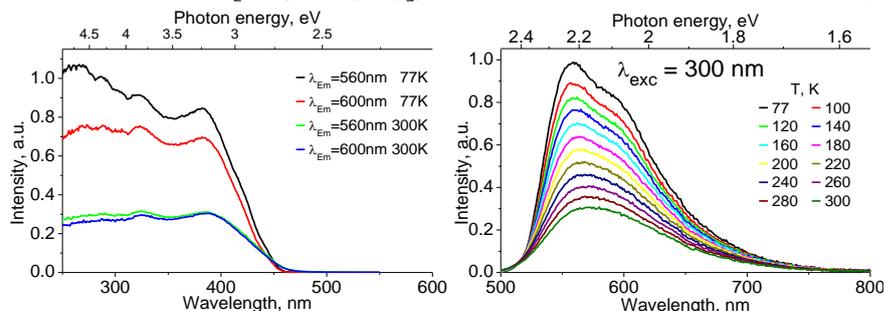


Рис. 184. Спектры возбуждения и эмиссии соединения HL⁵⁵.

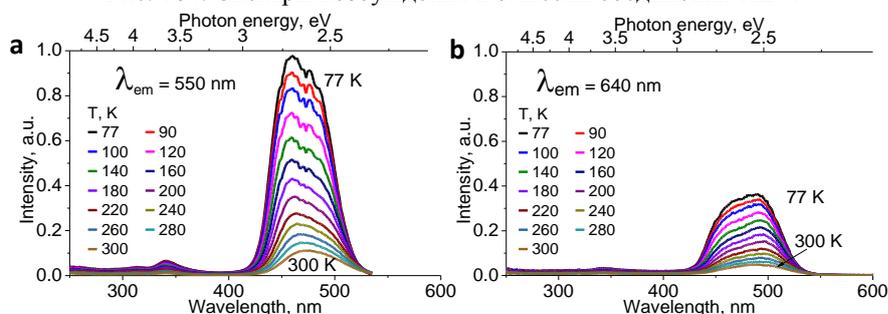


Рис. 185. Люминесценция [Zn₂(HL⁵⁵)₂Cl₄]. (a) Температурная зависимость спектров возбуждения ($\lambda_{em} = 550$ нм). (b) Температурная зависимость спектров возбуждения ($\lambda_{em} = 640$ нм).

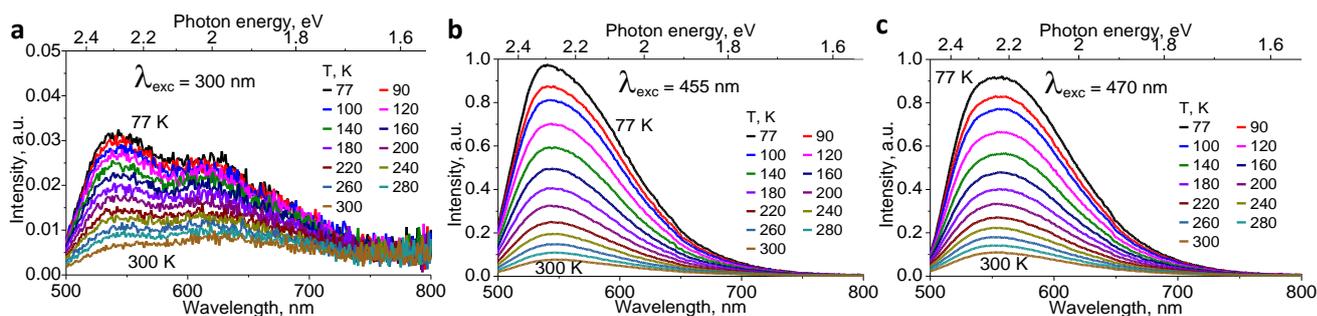


Рис. 186. Люминесценция [Zn₂(HL⁵⁵)₂Cl₄]. (a) Температурная зависимость спектров эмиссии ($\lambda_{exc} = 300$ нм). (b) Температурная зависимость спектров эмиссии ($\lambda_{exc} = 455$ нм). (c) Температурная зависимость спектров эмиссии ($\lambda_{exc} = 470$ нм).

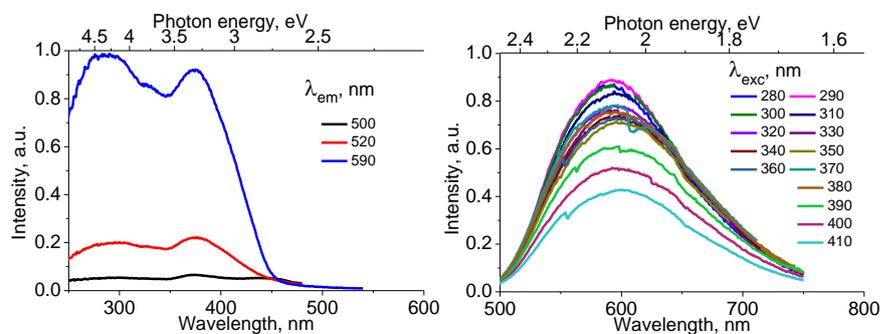


Рис. 187. Спектры возбуждения и эмиссии соединения HL⁴³.

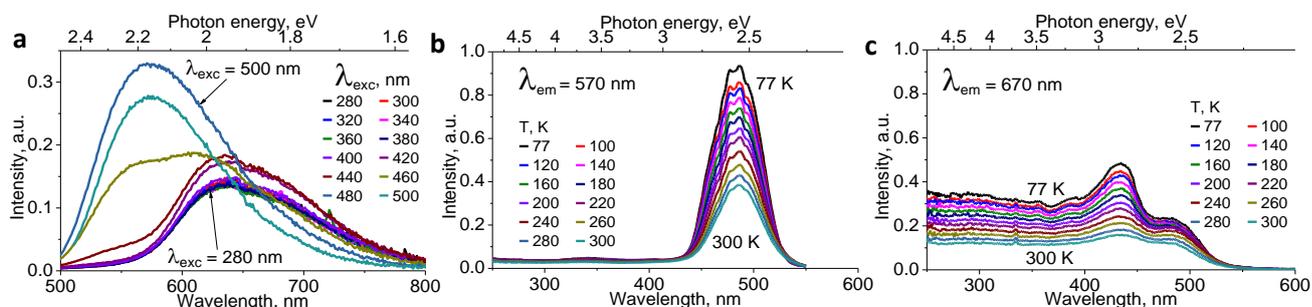


Рис. 188. Люминесценция [Zn(HL⁴³)Cl₂]. (a) Спектры эмиссии как функция энергии возбуждения эмиссии ($\lambda_{\text{exc}} = 280 - 500$ нм). (b) Температурная зависимость спектров возбуждения ($\lambda_{\text{em}} = 570$ нм). (c) Температурная зависимость спектров возбуждения ($\lambda_{\text{em}} = 670$ нм).

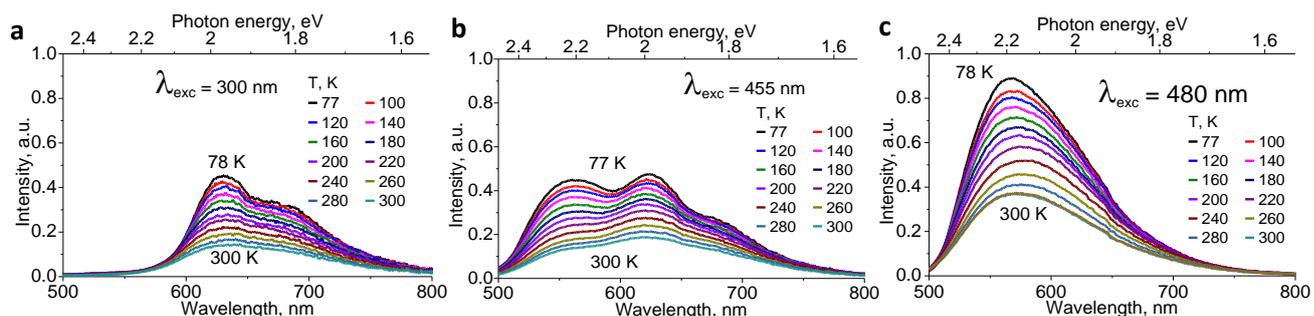


Рис. 189. Люминесценция [Zn(HL⁴³)Cl₂]. (a) Температурная зависимость спектров эмиссии ($\lambda_{\text{exc}} = 300$ нм). (b) Температурная зависимость спектров эмиссии ($\lambda_{\text{exc}} = 455$ нм). (c) Температурная зависимость спектров эмиссии ($\lambda_{\text{exc}} = 480$ нм).

Заметим, что эмиссия, зависящая от длины волны возбуждающего света, может, в принципе, быть связана с примесями. Учитывая этот момент, мы уделили большое внимание воспроизводимости наших результатов. Спектры эмиссии, зависящие от энергии возбуждения, хорошо воспроизводятся от синтеза к синтезу. Спектральная картина не изменяется при перекристаллизации комплексов. Эксперименты по облучению образцов светом УФ-области ($\lambda_{\text{exc}} = 360$ нм) не привели к изменению соотношения полос эмиссии при продолжительной (10 мин) экспозиции. Это позволяет исключить версию о фоторазложении образцов. Кроме этого, ряд дополнительных моментов также свидетельствует в пользу непримесной природы наблюдаемых нами эффектов. Во-первых, отсутствие зависимости спектров эмиссии лигандов от энергии возбуждения и отсутствие эмиссии хлорида цинка(II) позволяет (наряду с перекристаллизацией комплексов) исключить вероятность появления примеси из реагентов. Во-вторых, наблюдение аналогичных эффектов для всей серии соединений [Zn₂(HL⁵⁵)₂Cl₄], [Zn(HL⁴²)Cl₂] и [Zn(HL⁴³)Cl₂] и отсутствие такого поведения для комплексов цинка(II) с подобным лигандом, не содержащим гидроксифенильной группы в положении 6 пиримидинового цикла, [ZnL¹⁴Hal₂] и [ZnL¹⁴₂Cl₂] является доводом в пользу непримесной природы наблюда-

емых эмиссии, зависящей от длины волны возбуждения, в комплексах цинка(II) с 4-(1*H*-пиразол-1-ил)-6-(2-гидроксифенил)пиримидинами.

Таким образом, координация молекул лигандов, содержащих короткую внутримолекулярную водородную связь O–H···N к ионам Zn²⁺ привела к наблюдению эмиссии, зависящей от энергии возбуждения, что нехарактерно для комплексов цинка(II) с N-донорными лигандами. Результаты наших экспериментов (включая наблюдение эмиссии, зависящей от длины волны возбуждающего света и спектров возбуждения люминесценции, зависящих от длины волны эмиссии) могут означать нарушение правила Каши-Вавилова в исследованных нами соединениях. Соединения, нарушающие это правило, используют высоколежащие возбуждённые состояния ($n > 1$) для эмиссии или фотохимических реакций [90-93]. Гипотеза о нарушении правила Каши-Вавилова подтверждается результатами квантовохимических расчётов, согласно которым введение иона Zn²⁺ в структуру лиганда с короткой внутримолекулярной водородной связью облегчает процессы интеркомбинационной конверсии $S_2^e \rightarrow T_2^e \rightarrow T_1^e$ и $S_2^e \rightarrow T_1^e$. Насколько нам известно, наблюдение эмиссии, чувствительной к энергии возбуждения, термически активированной замедленной флуоресценции и внутримолекулярного переноса протона в возбуждённом состоянии наблюдается впервые и открывает новые возможности для создания новых типов эмиттеров и люминесцентных сенсоров.

4. КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА(II) С БИ-, ТРИ- И ПОЛИДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

4.1. Комплексы железа(II) с гекса- и тетрадентатными лигандами

4.1.1. Комплексы железа(II) с гексадентатными лигандами

Поиск факторов, ответственных за предсказуемое изменение характеристик спинового перехода, например его температуры, представляет огромную важность для данной области координационной химии. Обнаружение таких факторов и объяснение причин, лежащих в их основе, имеет значимость не только как шаг в направлении более глубокого понимания природы спинового перехода, но и как шаг в область более предсказуемого дизайна комплексов, демонстрирующих спиновый переход.

Среди факторов, влияющих на спиновый переход, малоисследованным является такой тонкий фактор, как размер металлоцикла. Этот фактор имеет особое значение для синтеза одноподъядерных или олигоядерных комплексов металлов с би- и полидентатными хелатообразующими лигандами. Известно, что размер хелатного цикла оказывает сильное влияние на химические и физико-химические свойства координационных соединений. Так, размер хелатного цикла важен в химии комплексов меди с диоксигеном [297], в химии комплексов железа(III) [298], в электрохимии комплексов марганца [299], в спектроскопии комплексов никеля(II) [300] и кобальта(III) [301-303]. Попытки исследования влияния размера хелатного цикла есть и для комплексов железа(II), обладающих спиновым переходом [304-306]. Однако насколько мы знаем, в литературе нет данных по исследованию этого роли этого фактора в изменении температуры спинового перехода в более-менее больших и представительных сериях комплексов. Известно, что шестичленные циклы являются более гибкими и конформационно-свободными по сравнению с пятичленными циклами. Так, увеличенная степень конформационной свободы шестичленных металлоциклов может быть ответственна за полиморфизм комплекса железа(II) [307] или переходы порядок-беспорядок к координационной сфере комплекса [308,309]. Семейства комплексов железа(II) с полидентатными хелатообразующими лигандами, в которых возможно проследить влияние перехода от пяти- к шестичленным металлоциклам, становятся, таким образом, важным объектом для исследования влияния размера металлоцикла на спиновый переход.

Комплексы железа(II) с лигандами Нр-DEPA, Нр-EPPA, Нру-DEPA и Нру-EPPA синтезировали в спиртовых средах при мольном соотношении $Fe : L = 1 : 1$ (Рис. 190) [310,311]. Лиганды Нр-DEPA, Нр-EPPA отличаются от соответствующих им аналогов двойной связью при двух атомах азота в “лапках” молекул, что способствует стабилизации низкоспинового состояния. В случае, если бы поле лигандов Нру-DEPA и Нру-EPPA оказалось слишком слабым, их аналоги Нр-DEPA и Нр-EPPA позволили бы исправить это.

По данным рентгеноструктурного анализа ($T = 150K$) комплексы $[Fe(Нру-EPPA)](BF_4)_2$ и $[Fe(Нру-DEPA)](BF_4)_2$ имеют одноядерное строение. Координационная сфера комплексных катионов состоит из трёх ароматических и трёх алифатических атомов азота молекул Нру-EPPA и Нру-DEPA. Заметим, что благодаря полидентатной координации лиганда в этих комплексах можно ожидать наличия различных изомеров. Например, три пиридинных атома азота (или три алифатических атома азота) могут занимать граневые или меридиональные позиции октаэдра FeN_6 . Более того, октаэдрическая координация лигандов позволяет ожидать существования двух стереоизомеров (Δ или Λ).

Обе структуры аналогичными друг другу (Рис. 191,192). В обеих структурах лиганды (точнее, пиридилные и алифатические атомы азота) занимают граневые позиции и элементарная ячейка содержит две пары энантиомеров. При координации молекулы гексадентатных лигандов замыкают пять пятичленных металлоциклов в структуре комплекса $[\text{Fe}(\text{Hp-DEPA})](\text{BF}_4)_2$ и четыре пятичленных металлоцикла и один шестичленный металлоцикл в структуре комплекса $[\text{Fe}(\text{Hp-EP-PPA})](\text{BF}_4)_2$.

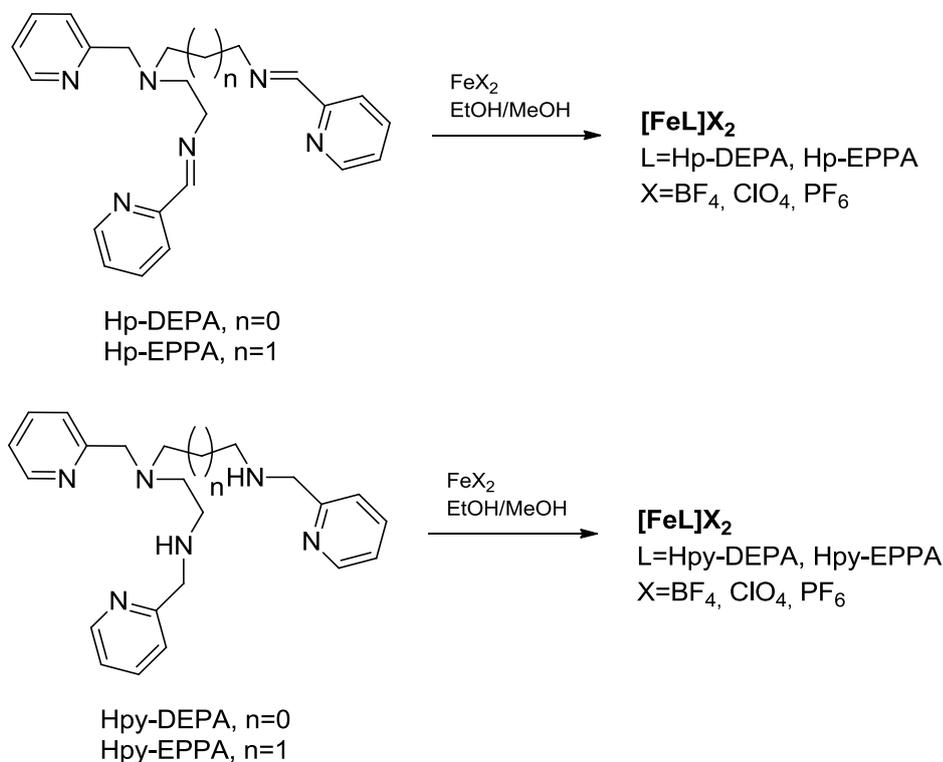


Рис. 190. Синтез комплексов железа(II) с гексадентатными лигандами.

Структурные параметры координационного узла в комплексе $[\text{Fe}(\text{Hp-EP-PPA})](\text{BF}_4)_2$ в целом близки к обычно встречающимся для низкоспиновых комплексов. Длины связей Fe–N составляют 1.964(3)–2.047(3) Å в зависимости от типа атома азота. Так, среднее расстояние Fe–N(пиридил) заметно короче (1.987 Å), чем среднее расстояние Fe–N(амино) (2.012 Å). Уменьшение длины Fe–N для пиридилных атомов азота по сравнению с алифатическими атомами азота по-видимому связано с образованием дативной связи между ионом Fe^{2+} и пиридилными группами. Углы N–Fe–N находятся в интервале 80.3 – 96.1° для соседних атомов азота и 168.8 – 174.4° для атомов азота, занимающих противоположные вершины искажённо-октаэдрического координационного узла. Наибольшие отклонения углов N–Fe–N от 90° (для соседних атомов азота) – 80.3 – 87.5° наблюдаются для четырёх стерически затруднённых пятичленных хелатных циклов. Наличие шестичленного металлоцикла приводит к некоторому ослаблению стерической затруднённости и соответствующий угол N2–Fe–N3 составляет 94.5°. Рассматриваемый шестичленный металлоцикл Fe–N2–C16–C17–C18–N3 имеет конформацию ванны. Супрамолекулярная структура комплекса $[\text{Fe}(\text{Hp-EP-PPA})](\text{BF}_4)_2$ состоит из слоёв ионов, находящихся в плоскости *bc* (Рис. 192). Ионы $[\text{Fe}(\text{Hp-EP-PPA})]^{2+}$ в слое связаны с тетрафтороборат-анионами (B1), находящимися внутри слоёв, водородными связями. Ионы BF_4^- , находящиеся на границах слоёв (B2) в меньшей степени участвуют в образовании водородных связей. Поверхность между слоями состоит из углеводородных фрагментов пиридиновых колец лигандов Hp-EP-PPA. Межмолекулярные контакты C···C, наблюдающиеся между пиридилными группами, сшивают слои в трёхмерную кристаллическую структуру.

Строение комплекса $[\text{Fe}(\text{Нру-DEPA})](\text{BF}_4)_2$ в целом похоже на строение его аналога $[\text{Fe}(\text{Нру-EPRA})](\text{BF}_4)_2$. Строение координационного узла в этом комплексе отклоняется от идеального октаэдра. Значения длин связи Fe–N находятся в пределах 1.973(3)–2.020(2) Å, средняя длина связи составляет 1.991 Å. Как и в случае $[\text{Fe}(\text{Нру-EPRA})](\text{BF}_4)_2$, среднее расстояние Fe–N(пиридил) короче (1.977 Å), чем среднее расстояние Fe–N(амино) (2.004 Å). Углы N–Fe–N находятся в интервале 82.3 – 96.9° для соседних атомов азота и 168.0 – 174.0° для атомов азота, занимающих противоположные вершины координационного узла. Наиболее заметные отклонения от 90° (N–Fe–N 82.3 – 86.58°), а также самые короткие расстояния N···N (2.634 – 2.756 Å), наблюдаются для пятичленных металлоциклов. Кристаллическая структура этого комплекса является слоистой за счёт водородных связей с участием тетрафтороборат-ионов. Слои связаны друг с другом за счёт контактов C···C между пиридилными группами.

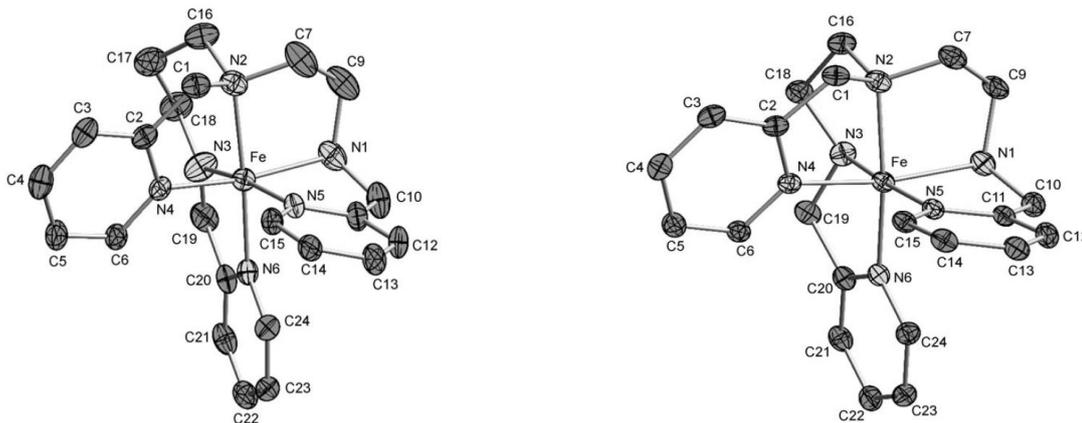


Рис. 191. Молекулярные структуры $[\text{Fe}(\text{Нру-EPRA})](\text{BF}_4)_2$ (слева) и $[\text{Fe}(\text{Нру-DEPA})](\text{BF}_4)_2$ (справа).

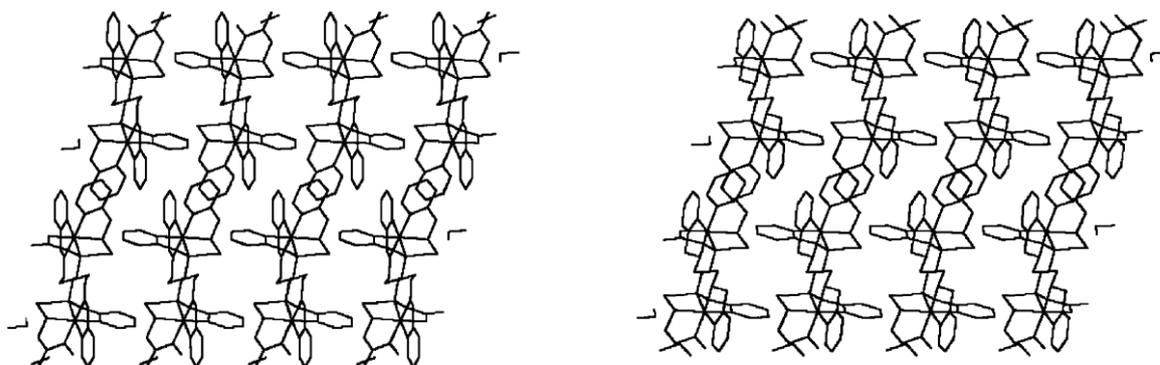


Рис. 192. Упаковка $[\text{Fe}(\text{Нру-EPRA})](\text{BF}_4)_2$ (слева) и $[\text{Fe}(\text{Нру-DEPA})](\text{BF}_4)_2$ (справа).

Магнитные свойства одноядерных комплексов железа(II) с гексадентатными лигандами Нру-EPRA и Нру-DEPA были изучены в широком диапазоне температур – от 15 до 500К (Рис. 193). Для проверки того, насколько общими являются обнаруженные эффекты, мы синтезировали комплексы с тремя анионами – BF_4^- , PF_6^- и ClO_4^- , что позволило нам сравнить их с комплексами $[\text{Fe}(\text{Нру-DAPP})]_2$ (Нру-DAPP = бис[N-(2-пиридилметил)-3-аминопропил](2-пиридилметил)амин, A = BF_4^- , PF_6^- и ClO_4^-), полученными Матузенко. В нижеследующем изложении результаты для удобства сгруппированы по аниону (Рис. 193).

В тетрафтороборатной серии комплекс $[\text{Fe}(\text{Нру-EPRA})](\text{BF}_4)_2$ показывает практически полный постепенный спиновый переход центрированный около 320К. Переход для его аналога – комплекса $[\text{Fe}(\text{Нру-DEPA})](\text{BF}_4)_2$ смещён в область намного более высоких температур. Переход для него совершается очень резко, но без термического гистерезиса. Температура перехода T_c составляет 455К.

В серии комплексов с гексафторфосфат-ионом комплекс $[\text{Fe}(\text{Hpy-EPPA})](\text{PF}_6)_2$ показывает практически полный постепенный спиновый переход, похожий на таковой для его тетрафторборатного аналога. Температура перехода $T_{1/2}$ значительно понизилась по сравнению с $[\text{Fe}(\text{Hpy-EPPA})](\text{BF}_4)_2$ и наблюдается при 255К. Комплекс $[\text{Fe}(\text{Hpy-DEPA})](\text{PF}_6)_2$ является низкоспиновым при комнатной температуре. Он резко переходит в высокоспиновое состояние при 442К. Термический гистерезис, как и для комплекса $[\text{Fe}(\text{Hpy-DEPA})](\text{BF}_4)_2$, отсутствует, несмотря на очень резкий переход.

Третья серия соединений включает перхлоратные комплексы $[\text{Fe}(\text{Hpy-EPPA})](\text{ClO}_4)_2$ и $[\text{Fe}(\text{Hpy-DEPA})](\text{ClO}_4)_2$. Учитывая потенциальную взрывоопасность перхлоратов, при термическом циклировании мы не нагревали эти соединения выше 330К. Комплекс $[\text{Fe}(\text{Hpy-EPPA})](\text{ClO}_4)_2$ подвергается плавному спиновому переходу, однако даже при 330К он далёк от завершения и полнота превращения при этой температуре может быть оценена как несколько превышающая 50 %. Его аналог – комплекс $[\text{Fe}(\text{Hpy-DEPA})](\text{ClO}_4)_2$ находится при комнатной температуре в низкоспиновом состоянии и не демонстрирует заметной тенденции к изменению этого спинового состояния до 330К.

Если сравнивать эти данные с результатами исследования комплексов $[\text{Fe}(\text{Hpy-DAPP})](\text{BF}_4)_2$, $[\text{Fe}(\text{Hpy-DAPP})](\text{PF}_6)_2$ и $[\text{Fe}(\text{Hpy-DAPP})](\text{ClO}_4)_2$, полученными Матузенко, то нельзя не заметить более сложного характера перехода для всех комплексов с Hpy-DAPP и высоких остаточных магнитных моментов в низкотемпературной области для всех них.

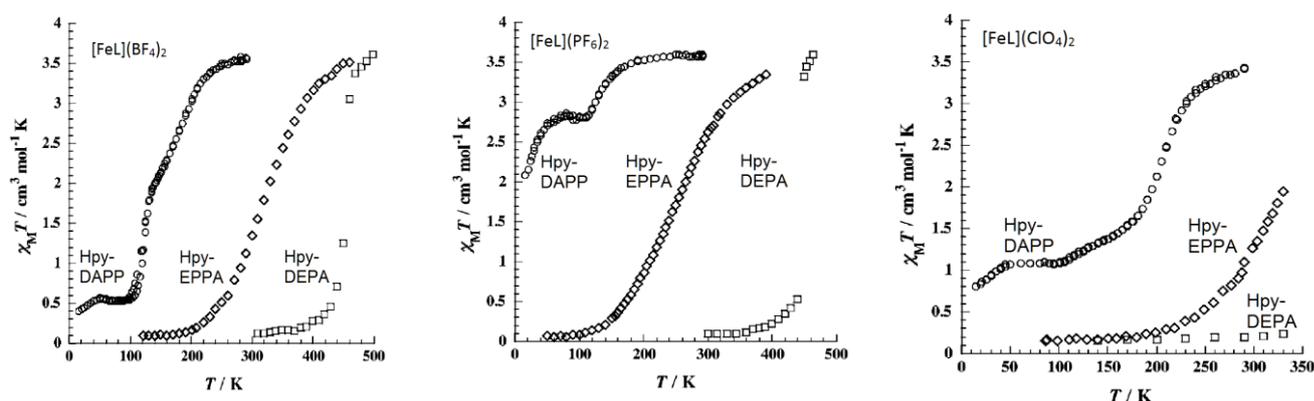


Рис. 193. Спиновый переход в комплексах железа с гексадентатными лигандами: $[\text{FeL}](\text{BF}_4)_2$ (слева), $[\text{FeL}](\text{PF}_6)_2$ (по центру), $[\text{FeL}](\text{ClO}_4)_2$ (справа); L = Hpy-DAPP, Hpy-EPPA, Hpy-DEPA.

Магнитные и структурные данные для серии комплексов $[\text{Fe}(\text{Hpy-DEPA})](\text{BF}_4)_2$, $[\text{Fe}(\text{Hpy-EPPA})](\text{BF}_4)_2$ и $[\text{Fe}(\text{Hpy-DAPP})](\text{BF}_4)_2$ дают нам уникальную возможность проанализировать влияние эффектов, связанных с размером хелатного цикла, на температуру спинового перехода. Важную роль в такой возможности играет тот факт, что все они являются граневыми изомерами – в каждой из этих структур три пиридинильных атома азота занимают одну грань октаэдра, три алифатических атома азота – противоположную. Такая ситуация выгодно отличает рассматриваемую серию комплексов от комплексов с тетрадентатными лигандами DPEA (2-(аминоэтил)бис(2-пиридилметил)амин) и DPPA (3-(аминопропил)бис(2-пиридилметил)амин) [307], поскольку наряду с увеличением одного хелатного цикла при переходе от комплекса $[\text{Fe}(\text{DPEA})(\text{NCS})_2]$ к комплексу $[\text{Fe}(\text{DPPA})(\text{NCS})_2]$ увеличивается не только размер металлоцикла, но, к сожалению, происходит существенное изменение геометрии комплекса: *мер*- $[\text{Fe}(\text{DPEA})(\text{NCS})_2] \rightarrow$ *гран*- $[\text{Fe}(\text{DPPA})(\text{NCS})_2]$. Это делает невозможным адекватное выявление роли только увеличения размера хелатного цикла. К счастью, в отличие от

комплексов *мер*-[Fe(DPEA)(NCS)₂] и *гран*-[Fe(DPPA)(NCS)₂], все комплексы в серии [Fe(Нру-DEPA)](BF₄)₂, [Fe(Нру-EPPA)](BF₄)₂ и [Fe(Нру-DAPP)](BF₄)₂ являются только *гран*-изомерами. При этом в этих комплексах происходит систематическое увеличение длины аминоалифатических цепочек. Эти лиганды способны образовывать пять хелатных циклов. Три из них, содержащие фрагменты –NH–CH₂–Ру, одинаковы во всех комплексах. При этом размер хелатных циклов, образованных только аминоалифатическими фрагментами *трет*-N–(CH₂)_n–NH– (n = 2, 3) и их количество изменяется при переходе от комплекса к комплексу в ряду [Fe(Нру-DEPA)](BF₄)₂ (два пятичленных металлоцикла, (5,5)), [Fe(Нру-EPPA)](BF₄)₂ (один пяти- и один шестичленный металлоциклы (5,6)) и [Fe(Нру-DAPP)](BF₄)₂ (два шестичленных металлоцикла (6,6)).

Примечательно, что для всех серий с разными анионами мы наблюдаем одинаковую зависимость температуры перехода от размера хелатных циклов: вне зависимости от природы противоиона температура перехода всегда увеличивается в ряду (6,6) < (5,6) < (5,5). Таким образом, обнаруженная нами тенденция может быть приписана только влиянию изменению относительного количества пяти- и шестичленных металлоциклов в координационном узле центрального иона Fe²⁺, а не каким-то другим факторам, которые если и играют какую-то роль в изменении температуры перехода, то, конечно, эта роль менее важна, чем роль металлоциклов.

Проанализируем некоторые электронные и структурные параметры, которые могут оказаться ответственными за увеличение температуры спинового перехода в ряду (6,6) < (5,6) < (5,5). Во-первых, согласно литературным данным для комплексов кобальта(III) и никеля(II) [300-303], донорные атомы, входящие в состав пятичленных колец, являются более сильными донорами по сравнению с донорными атомами, входящими в состав шестичленных циклов. Таким образом, при замене шестичленных металлоциклов пятичленными в структуре комплекса можно ожидать увеличения поля лигандов и температуры спинового перехода. Однако, не исключено, действие этого электронного фактора может быть сведено к действию структурных факторов. Так, средняя длина связи Fe–N уменьшается в ряду Fe(Нру-DAPP)](BF₄)₂ (2.061 Å) > [Fe(Нру-EPPA)](BF₄)₂ (2.000 Å) > [Fe(Нру-DEPA)](BF₄)₂ (1.991 Å). Это уменьшение должно давать вклад в увеличение силы поля лигандов в ряду Fe(Нру-DAPP)](BF₄)₂ < [Fe(Нру-EPPA)](BF₄)₂ < [Fe(Нру-DEPA)](BF₄)₂, что должно приводить к росту температуры спинового перехода в ряду (6,6) < (5,6) < (5,5). Расстояние N2–N6 при этом меняется очень сильно по сравнению с расстояниями между другими атомами азота, занимающими противоположные вершины октаэдра. Расстояние N2–N6 составляет 4.179 Å для Fe(Нру-DAPP)](BF₄)₂, 4.039 Å для [Fe(Нру-EPPA)](BF₄)₂ и 3.956 Å для [Fe(Нру-DEPA)](BF₄)₂. Этот фактор способствует более эффективному донированию электронной пары в ряду Fe(Нру-DAPP)](BF₄)₂ < [Fe(Нру-EPPA)](BF₄)₂ < [Fe(Нру-DEPA)](BF₄)₂. Наряду с σ-электронодонорными свойствами лиганда определённую, но, похоже, не главную роль, могут играть и π-электроноакцепторные свойства, поскольку наклон плоскости пиридилных фрагментов к плоскости координации минимален как раз для комплекса с только пятичленными циклами – [Fe(Нру-DEPA)](BF₄)₂ (10.0, 5.8 и 6.18°) (ср. с 10.5, 12.7, 9.98° для Fe(Нру-DAPP)](BF₄)₂ и 10.4, 14.9, 9.08° для [Fe(Нру-EPPA)](BF₄)₂). Таким образом, уменьшение размера металлоцикла приводит к уменьшению длин связи Fe–N в координационном узле, что в свою очередь усиливает поле лигандов и сдвигает спиновый переход к более высоким температурам.

4.1.2. Разнолигандные комплексы железа(II) с тетра- и бидентатными лигандами

Наряду с гексадентными лигандами, рассмотренными выше, соединения DEPA и EPPA, являющиеся исходными реагентами для синтеза гексадентатных лигандов, также могут выступать в качестве лигандов для синтеза комплексов железа(II), демонстрирующих спиновый переход [312]. В этом случае, поскольку в одноядерных комплексах железа(II) соединения DEPA и EPPA могут быть лишь тетрадентатными лигандами, для создания октаэдрического координационного узла FeN_6 необходима координация дополнительных N-донорных лигандов. Мы продемонстрировали возможность синтеза таких разнолигандных комплексов железа(II), демонстрирующих спиновый переход (Рис. 194). При синтезе этих соединений важно соблюдать порядок смешивания реагентов. На первой стадии необходимо получать раствор комплекса железа(II) с тетрадентатным лигандом, на второй стадии прибавлять вспомогательный N,N-хелатообразующий лиганд. Прибавление раствора N,N-хелатообразующего лиганда к раствору соли железа приводит к выпадению в осадок малорастворимых *трис*-хелатных комплексов железа(II) с этими лигандами.

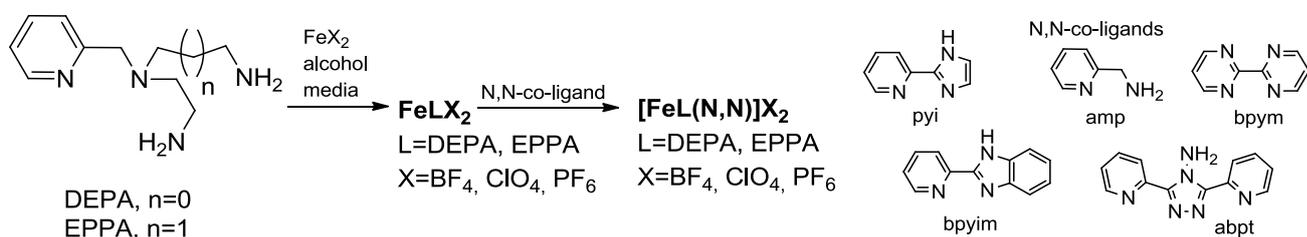


Рис. 194. Синтез разнолигандных комплексов железа(II) с тетрадентатными и бидентатными лигандами.

На рисунке 195 в качестве примера показано строение одноядерных разнолигандных комплексов $[Fe(EPPA)(bpym)](ClO_4)_2$ и $[Fe(DEPA)(abpt)](PF_6)_2$. Подбор подходящих N,N-хелатообразующих вспомогательных лигандов позволяет решить проблему синтеза комплексов, демонстрирующих спиновый переход. Так, серии комплексов $[Fe(EPPA)(abpt)]X_2$ и $[Fe(DEPA)(abpt)]X_2$ ($X = ClO_4, BF_4, PF_6$) являются низкоспиновыми во всей низкотемпературной области вплоть до комнатной температуры. Комплексы $[Fe(DEPA)(pyi)]X_2$ ($X = ClO_4, BF_4$), $[Fe(DEPA)(bpyim)](ClO_4)_2$, $[Fe(DEPA)(bpym)](ClO_4)_2$ в этом же диапазоне температур, напротив, являются высокоспиновыми. Однако комплексы $[Fe(EPPA)(bpym)](ClO_4)_2$ и $[Fe(EPPA)(amp)](ClO_4)_2$, при комнатной температуре являющиеся высокоспиновыми, при понижении температуры демонстрируют спиновый переход (Рис. 196).

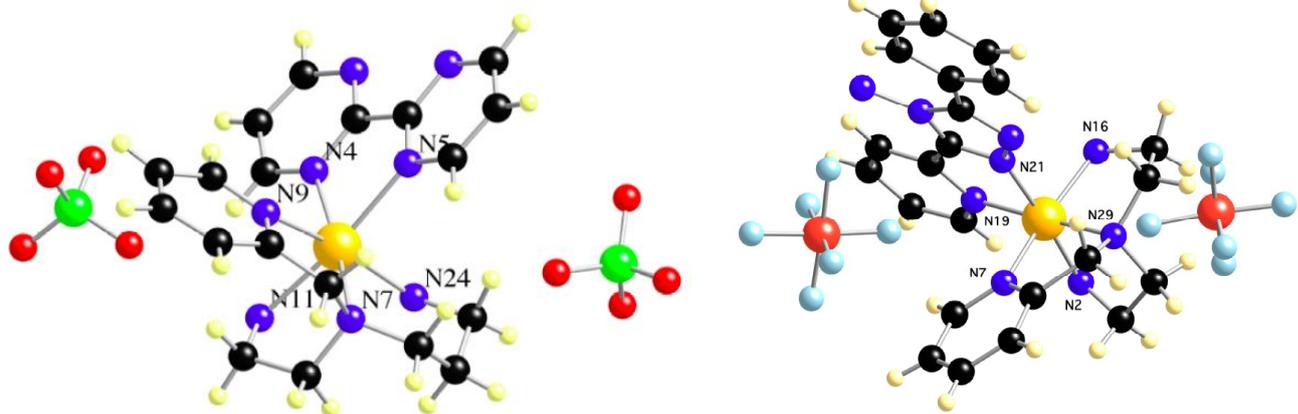


Рис. 195. Структуры $[Fe(EPPA)(bpym)](ClO_4)_2$ (слева) и $[Fe(DEPA)(abpt)](PF_6)_2$ (справа).

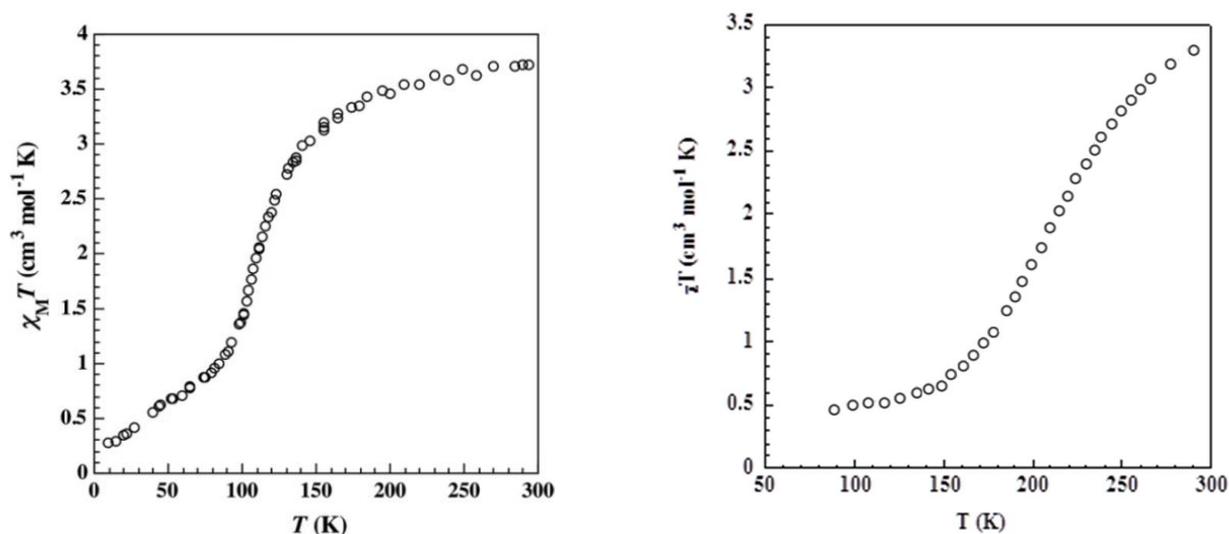


Рис. 196. Спиновый переход в комплексах $[\text{Fe}(\text{EPPA})(\text{bpyr})](\text{ClO}_4)_2$ и $[\text{Fe}(\text{EPPA})(\text{amp})](\text{ClO}_4)_2$.

4.2. Комплексы железа(II) с производными 4*H*-1,2,4-триазола

4.2.1. Комплексы железа(II) с 4-алкил-4*H*-1,2,4-триазолами

Одним из наиболее перспективных классов соединений, демонстрирующих спиновый переход, являются комплексы железа(II) с 4*H*-1,2,4-триазолом и его 4-замещенными производными [101-103,313-315]. Спиновый переход в данных соединениях часто происходит при комнатной температуре и выше, является резким и сопровождается термическим гистерезисом. Кроме этого, при спиновом переходе для них наблюдается и хорошо выраженный термохромизм (переход цвета розовый \leftrightarrow белый). Это значительно расширяет возможности практического применения комплексов этого класса. Комплексы данного класса имеют, как правило, цепочечное строение благодаря мостиковой N,N-бидентатной координации молекул триазольных лигандов к ионам Fe^{2+} . Предполагается, что такое строение является причиной резких спиновых переходов, наблюдающихся в комплексах железа(II) с 1,2,4-триазолами.

Мы преследовали достаточно традиционную цель получения комплексов железа(II), демонстрирующих резкий спиновый переход с термическим гистерезисом, с триазольными лигандами. Хотя к настоящему времени получен представительный ряд комплексов железа(II) с различными 4-R-замещенными производными 1,2,4-триазола, $\text{Fe}(\text{RTrz})_n\text{A}_m \cdot p\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2, 3$; $m = 1, 2$; $p = 0 - 5$) [313-321], в данной области оставались определённые пробелы, например, влияние внешнесферного аниона на спиновый переход в комплексах железа(II) с 4-алкил-4*H*-1,2,4-триазолами [322-326]. В нашем исследовании мы использовали именно эти сравнительно нечасто используемые лиганды, в том числе изомерные (4-пропил-1*H*-1,2,4-триазол и 4-изопропил-4*H*-1,2,4-триазол), что позволило нам сделать выводы о влиянии изомерии лиганда на состав и свойства комплексов железа(II). Другой лакуной оставалось влияние полиморфизма и сольватоморфизма на спиновый переход. Мы весьма подробно исследовали влияние условий синтеза и термического циклирования на образующиеся фазы и спиновый переход в системе $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$. В связи с тем, что полученные результаты представили собой весьма обширный блок материала, мы рассмотрим их ниже в отдельном разделе.

Заметим, что комплексы железа(II) с триазолами содержат в своем составе в основном однозарядные анионы. Вопрос о влиянии двухзарядных анионов на спиновый переход затрагивался лишь в небольшой степени. Было показано, что комплексы с двухзарядными анионами

в качестве противоионов могут демонстрировать спиновый переход (например, $\text{Fe}(\text{ATrz})_3\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{HTrz})_3\text{SiF}_6$ [327], $\text{Fe}(\text{ATrz})_3\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [328]). Сравнительно недавно получены комплексы железа(II) с HTrz и ATrz, содержащие крупный борсодержащий кластерный анион $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ [329]. Этот анион имеет икосаэдрическое строение, все атомы бора в нем эквивалентны. Оказалось, что магнитное поведение этих двух соединений, отличающихся лишь заместителем в положении 4 гетероцикла (H или NH_2 -группа) различается. В соединении $\text{Fe}(\text{HTrz})_3\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ наблюдается спиновый переход, тогда как в $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{Trz})_3\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ он отсутствует. Этот факт привлек наш интерес к синтезу и исследованию комплексов Fe(II), содержащих другие борсодержащие кластерные анионы. В нашем исследовании мы использовали двухзарядный кластерный анион $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$. Этот анион представляет собой замкнутую двухвершинную квадратную архимедовскую антипризму симметрии D_{4d} . В отличие от $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ в анионе $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ имеется два типа атомов B (два вершинных и восемь экваториальных). Данному аниону присуща трёхмерная ароматичность и связанная с ней делокализация электронов по атомам кластера. При этом на вершинных атомах B сосредоточен больший отрицательный заряд, чем на экваториальных. Мы рассматривали этот момент как фактор, способствующий усилению кооперативных взаимодействий в структуре благодаря “сшивке” полимерных цепочек.

Комплексы железа(II) с 4-R-1,2,4-триазолами (L) синтезировали по реакциям соответствующих солей железа(II) с триазольными лигандами в водных или водно-органических (этанол, изопропиловый спирт, ацетонитрил) растворах при $C_{\text{Fe}} \approx 0.1 - 0.2$ М (Рис. 197) [330-333]. В качестве восстановителя и слабо подкисляющего реагента во всех случаях применяли аскорбиновую кислоту. При этом было выделено два типа комплексов – комплексы стехиометрии $\text{Fe} : \text{L} = 1 : 3$ и $\text{Fe} : \text{L} = 1 : 2$. Спектроскопические данные, а также данные исследования магнитной восприимчивости и теплоёмкости полученных комплексов, согласуются с цепочечно-полимерным строением комплексов стехиометрии $\text{Fe} : \text{L} = 1 : 3$. Комплексы стехиометрии $\text{Fe} : \text{L} = 1 : 2$ имеют, по-видимому, трёхъядерное или двухъядерное строение. Синтез некоторых комплексов стехиометрии $\text{Fe} : \text{L} = 1 : 3$ приходится вести при мольных соотношениях реагентов, меньших, чем $\text{Fe} : \text{L} = 1 : 3$ (в присутствии избытка лиганда). Это необходимо для предотвращения выпадения в осадок фаз стехиометрии $\text{Fe} : \text{L} = 1 : 2$. Так, например, получение комплекса перрената железа(II) стехиометрии $\text{Fe} : \text{L} = 1 : 3$ проводили при мольных соотношениях реагентов $\text{Fe} : \text{L} = 1 : 6$. Соотношения $\text{Fe} : \text{L}$, находящиеся в диапазоне от $1 : 3$ до $1 : 6$, не подходят для синтеза комплексов перрената железа(II), поскольку приводят к выделению смесей комплексов железа(II) разной стехиометрии (по-видимому, $1 : 2$ и $1 : 3$), что подтверждается данными элементного анализа. Использование соотношения $\text{Fe} : \text{L} = 1 : 3$ приводит к получению комплекса перрената железа(II) стехиометрии $\text{Fe} : \text{L} = 1 : 2$ (по данным рентгеноструктурного анализа этот комплекс имеет трёхъядерное строение). Комплекс гексафторсилката железа(II) $\text{Fe}(\text{EtTrz})_3\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ получали при мольном соотношении $\text{Fe} : \text{L} = 1 : 6$, комплексы железа(II) с 4H-1,2,4-триазолом и 4-амино-1,2,4-триазолом, содержащие двухзарядные кластерные анионы $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$, синтезировали при мольном соотношении реагентов $\text{Fe} : \text{L} = 1 : 9$.

В качестве исходного вещества во всех синтезах использовали $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Поэтому для синтеза соединений, содержащих в своем составе другие анионы, использовали следующие подходы. Первый состоял в добавлении к раствору $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ соответствующей соли (трёхкратный избыток KNCS, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{K}$, двукратный избыток $\text{K}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$). При синтезе соединения $\text{Fe}(\text{iPrTrz})_2(\text{NCS})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ применялся четырехкратный избыток KNCS, поскольку меньшее соотношение KNCS : Fe(II) приводило к выделению фаз, содержащих некоторое количе-

ство сульфат-иона, что подтверждается данными элементного анализа и ИК-спектроскопии. При синтезе комплекса $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ сначала проводили реакцию получения $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ без выделения из раствора, затем прибавляли трёхкратный мольный избыток KBr . В отличие от этих методик комплексы перрената железа(II) получали без введения избытка NaReO_4 в реакционную смесь во избежание окисления железа(II). Для синтеза комплекса гексафторсилката железа(II) с лигандом EtTrz использовали эквимольные количества $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, поскольку использование избытка $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ приводило к загрязнению им осадка целевого продукта вследствие сравнительно невысокой растворимости данного реагента. По этой же причине нежелательно упаривание раствора. Второй подход применялся при синтезе нитрата железа(II) $\text{Fe}(\text{iPrTrz})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Проводили обменную реакцию между эквивалентными количествами $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, осадок BaSO_4 отделяли от раствора и к полученному раствору прибавляли раствор лиганда.

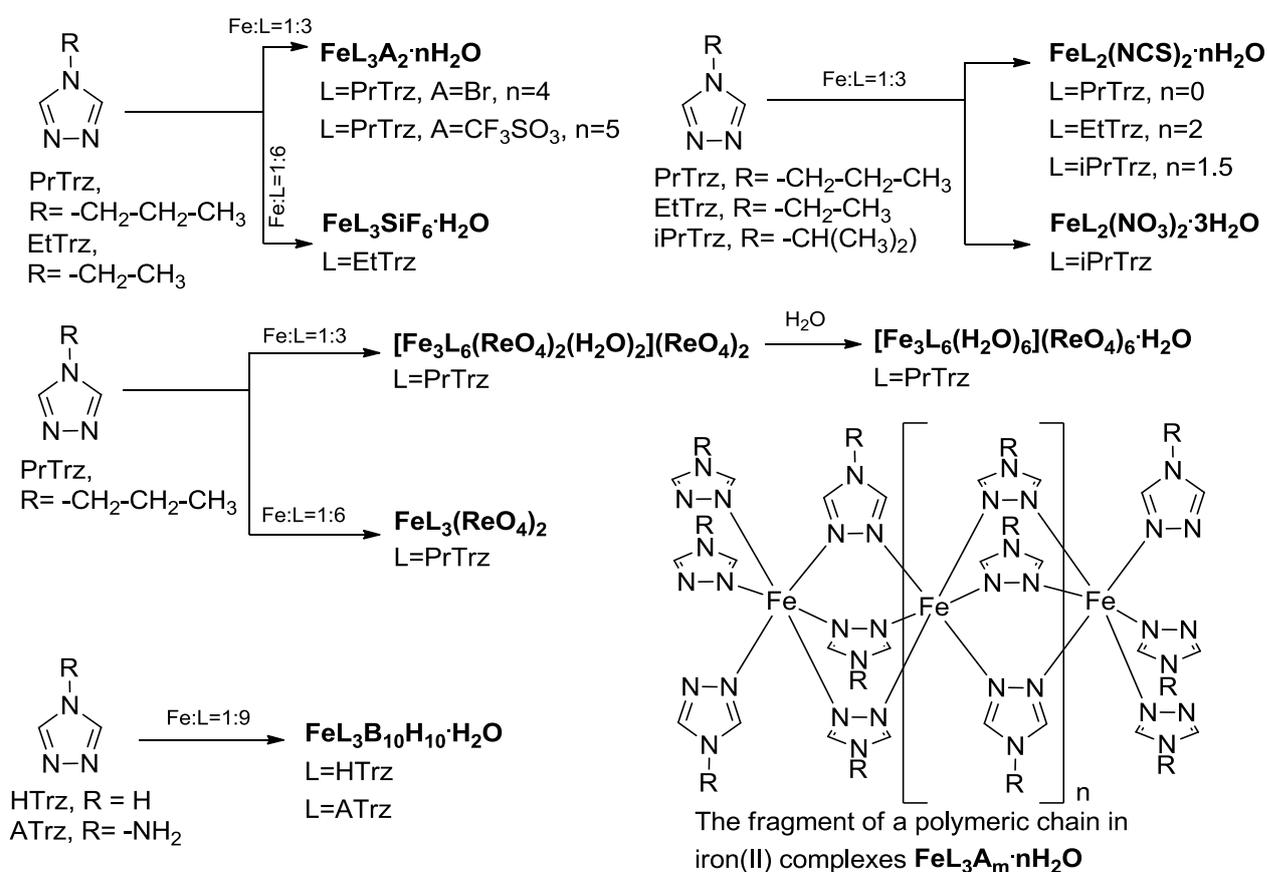


Рис. 197. Синтез комплексов с производными 4H-1,2,4-триазола. Фрагмент цепочки в комплексах $\text{FeL}_3\text{A}_m \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Отметим, что поведение iPrTrz как лиганда значительно отличается от поведения EtTrz и PrTrz , поскольку как полученные в настоящей работе соединения железа(II) с этим лигандом [330], так и ранее синтезированные комплексы [323,324] имеют стехиометрию $\text{Fe} : \text{iPrTrz} = 1 : 2$. Несмотря на использование значительного избытка лиганда при синтезе, комплексы стехиометрии $\text{Fe} : \text{iPrTrz} = 1 : 3$ выделить так и не удалось [330].

Поскольку мы получили соединение $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, представлялось интересным синтезировать его аналог с лигандом EtTrz . С этой целью воспроизводили методику синтеза $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, а также проводили синтезы с использованием мольных соотношений $\text{Fe} : \text{L} = 1 : 9$ и $1 : 15$, однако во всех случаях было выделено описанное в работе [326] соединение $\text{Fe}(\text{EtTrz})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Были предприняты также по-

пытки синтезировать комплексы роданида железа(II) с EtTrz и PrTrz стехиометрии Fe : L = 1 : 3 путем введения в реакционную смесь значительного избытка лиганда (до Fe : L = 1 : 15), однако они приводили к выделению полученных нами комплексов стехиометрии Fe : L = 1 : 2.

Отметим термохромизм раствора комплекса $\text{Fe}(i\text{PrTrz})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. При нагревании сиреневого концентрированного раствора этого соединения этот раствор обесцвечивался. При охлаждении до комнатной температуры раствор вновь приобретал сиреневую окраску. Была зафиксирована воспроизводимость процесса. Можно предположить, что термохромизм этого раствора является следствием спинового перехода в сольватированных комплексных частицах а $[\text{Fe}(i\text{PrTrz})_3]_n^{2n+}$ с октаэдрическим хромофором FeN_6 .

Среди синтезированных нами комплексов железа(II) с 4-R-1,2,4-триазолами (R=Et, Pr, *i*Pr) лишь комплексы $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{EtTrz})_3\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3(\text{ReO}_4)_2$ и $[\text{Fe}_3(\text{PrTrz})_6(\text{ReO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$ демонстрируют обратимый спиновый переход, который сопровождается термохромизмом (изменение цвета розовый \leftrightarrow белый) [330,331]. Для выявления характера влияния кристаллизационной воды на характеристики спинового перехода измерения магнитной восприимчивости комплексов проводили как для исходных гидратов (в запаянных ампулах), так и для дегидратированных комплексов (после откачивания).

В комплексе $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ наблюдается резкий спиновый переход (Рис. 198) с небольшим гистерезисом ($\Delta T_c = 5\text{K}$). Переход является практически полным, значение $\mu_{\text{эф}}$ при 78K составляет 0.8 М.Б., а при 300K близко к чисто спиновому для $S = 2$. При дегидратации характер спинового перехода резко изменяется и он становится размытым, а значения $\mu_{\text{эф}}$ в низкотемпературной области являются весьма высокими, что указывает на неполноту перехода. По-видимому, в силу некоторых структурных изменений, произошедших при дегидратации комплекса, только некоторая часть ионов Fe^{2+} демонстрирует спиновый переход, что может быть связано с аморфизацией образца. Вместе с тем, температура спинового перехода в дегидратированном комплексе смещается в область более высоких значений. Для аналогичного соединения $\text{Fe}(\text{EtTrz})_3\text{Br}_2$, полученного дегидратацией исходного дигидрата, характер зависимости $\mu_{\text{эф}}(T)$ очень схож с описанным в работе [325].

Для комплекса $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ наблюдается менее резкий, чем для $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, но также практически полный спиновый переход (Рис. 198). При дегидратации образца температура прямого перехода температура $T_c \uparrow$ значительно (на 67K) смещается в область низких температур, петля гистерезиса становится несимметричной, а ее ширина увеличивается по сравнению с таковой для исходного образца. При дегидратации также происходит и увеличение остаточного магнитного момента комплекса при низких температурах, хотя и не такое значительное, как в случае комплекса $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Для комплекса $\text{Fe}(\text{EtTrz})_3\text{SiF}_6$ обнаружен очень резкий высокотемпературный спиновый переход с термическим гистерезисом, форма которого приближается к прямоугольной (Рис. 199), что важно для потенциального практического применения. Температуры прямого и обратного переходов составляют 343 и 331K, соответственно, ширина петли гистерезиса – 12K.

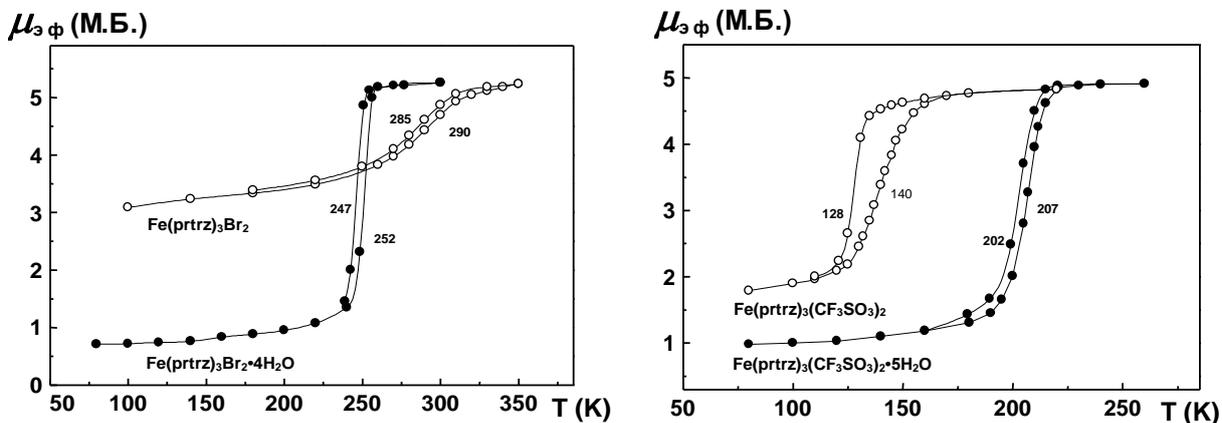


Рис. 198. Спиновый переход в комплексах $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3\text{Br}_2$ и $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

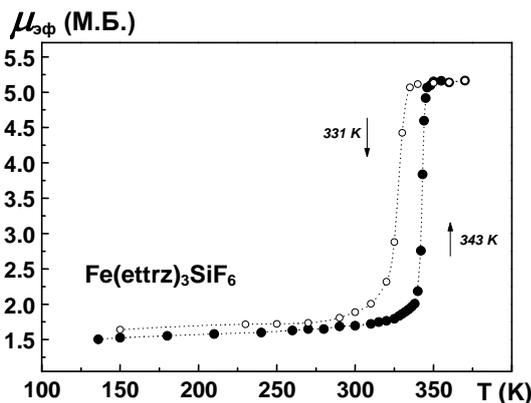


Рис. 199. Спиновый переход в комплексе $\text{Fe}(\text{EtTrz})_3\text{SiF}_6$.

Для комплекса $[\text{Fe}_3(\text{PrTrz})_6(\text{ReO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$ в области комнатных температур величина $\mu_{\text{эф}}$ равна 9.11 М.Б., что близко к теоретическому пределу 8.48 М.Б. для системы из трех практически не взаимодействующих ионов со спинами $S = 2$ и g -фактором равным 2. При понижении температуры зависимость $\mu_{\text{эф}}(T)$ стремится к величине ≈ 7 М.Б., что близко к чисто спиновому значению $\mu_{\text{эф}} = 6.93$ М.Б. для двух не взаимодействующих ионов со спинами $S = 2$ и $g = 2$. Дальнейшее понижение $\mu_{\text{эф}}(T)$ в области гелиевых температур обусловлено проявлением межмолекулярных обменных взаимодействий антиферромагнитного характера. Отметим, что экспериментальные кривые $\mu_{\text{эф}}(T)$, полученные как при охлаждении, так и при нагревании, совпадают в пределах погрешности эксперимента (Рис. 200). Полученная зависимость $\mu_{\text{эф}}(T)$ указывает на то, что в данном соединении реализуется полный обратимый спиновый переход без гистерезиса при 185К. Как и для ранее изученных трехъядерных комплексов железа(II) с 1,2,4-триазолами, спиновый переход претерпевает только 1/3 всех ионов Fe^{2+} , т.е. только центральные ионы Fe^{2+} трёхъядерного фрагмента, имеющие координационный полиэдр FeN_6 .

В поляднерном комплексе $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3(\text{ReO}_4)_2$ спиновый переход (Рис. 200) является менее резким, чем в соединении перрената железа(II) с незамещенным 1,2,4-триазолом и близок по форме к переходу в комплексе $\text{Fe}(\text{ReO}_4)_2$ с 4-амино-1,2,4-триазолом [329], однако по сравнению с последним переход в комплексе $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3(\text{ReO}_4)_2$ имеет более высокую температуру перехода. В отличие от рассмотренных комплексов, спиновый переход в комплексе $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3(\text{ReO}_4)_2$ является неполным, что, видимо, связано с тем, что этот комплекс очень плохо окристаллизован. Температуры прямого и обратного переходов равны 250 и 244К соответственно, ширина петли гистерезиса равна 6К.

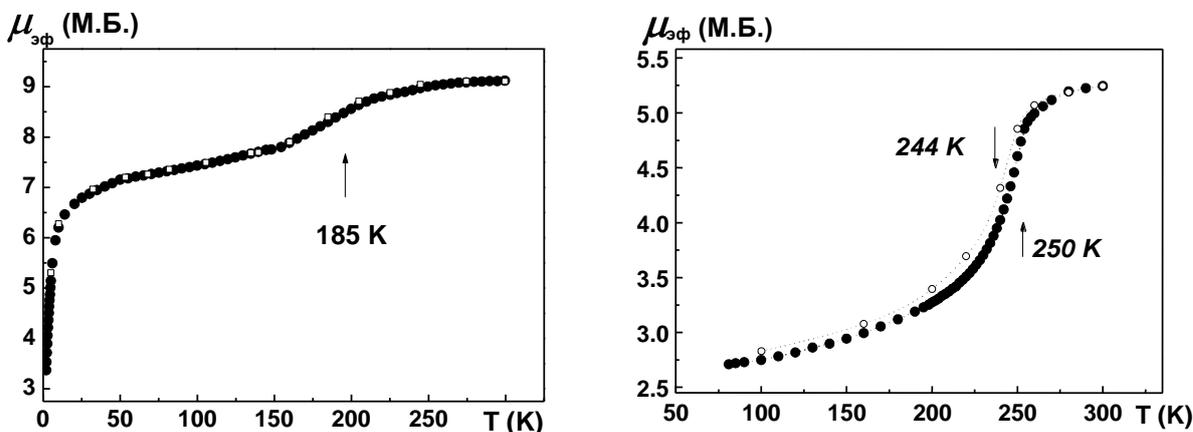


Рис. 200. Спиновый переход в комплексах $[\text{Fe}_3(\text{PrTrz})_6(\text{ReO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$ (слева) и $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3(\text{ReO}_4)_2$ (справа).

При комнатной температуре соединения $\text{Fe}(\text{HTrz})_3\text{V}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{ATrz})_3\text{V}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ являются высокоспиновыми [332]. При низких температурах магнитные свойства $\text{Fe}(\text{HTrz})_3\text{V}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{ATrz})_3\text{V}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ резко отличаются. Комплекс $\text{Fe}(\text{HTrz})_3\text{V}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ демонстрирует спиновый переход с гистерезисом, температуры $T_c\uparrow$ и $T_c\downarrow$ составляют соответственно 246 и 233 К, ширина петли гистерезиса равна 13 К (Рис. 201). Спиновый переход сопровождается термохромизмом (изменение цвета – белый (LS) \Leftrightarrow розовый (HS)). Для комплекса $\text{Fe}(\text{ATrz})_3\text{V}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ спиновый переход отсутствует, при понижении температуры для него наблюдается вначале слабое, затем при $T < 78\text{K}$ резкое понижение $\mu_{\text{эф}}$ примерно до 1.5 М.Б. (Рис. 201). При охлаждении до $T = 78\text{K}$ термохромный эффект для $\text{Fe}(\text{ATrz})_3\text{V}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ отсутствует. По нашему мнению, понижение $\mu_{\text{эф}}$ при охлаждении обусловлено проявлением антиферромагнитных обменных взаимодействий между ионами Fe^{2+} . Данный результат свидетельствует, что для высокоспиновых комплексов Fe(II) с 1,2,4-триазолами при понижении температуры может осуществляться переход не только в низкоспиновое, но и в антиферромагнитное состояние. Возможно, факторы, обуславливающие осуществление этих переходов при достаточно низких (<78К) температурах, являются конкурирующими по отношению друг к другу. При этом переход в антиферромагнитное состояние может происходить при довольно низких температурах, если при достижении этих температур комплекс еще не перешел в низкоспиновое состояние.

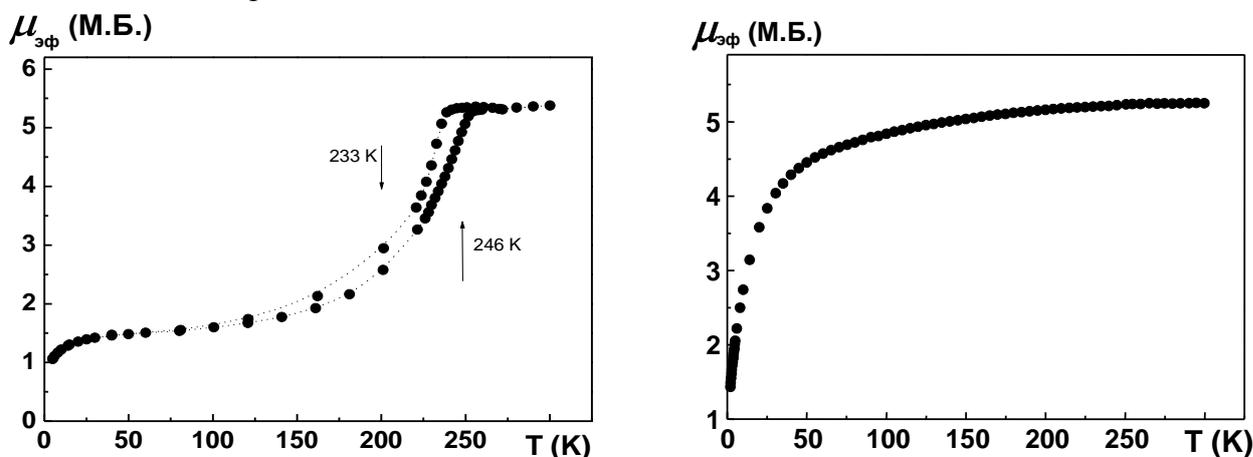


Рис. 201. Зависимости $\mu_{\text{эф}}(T)$ комплексов $\text{Fe}(\text{HTrz})_3\text{V}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (слева) и $\text{Fe}(\text{ATrz})_3\text{V}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (справа).

Остальные комплексы железа(II), имеющие стехиометрию $\text{Fe} : \text{L} = 1 : 2$, находятся в высокоспиновом состоянии. Понижение магнитного момента с понижением температуры начинается лишь ниже 150 К (Рис. 202).

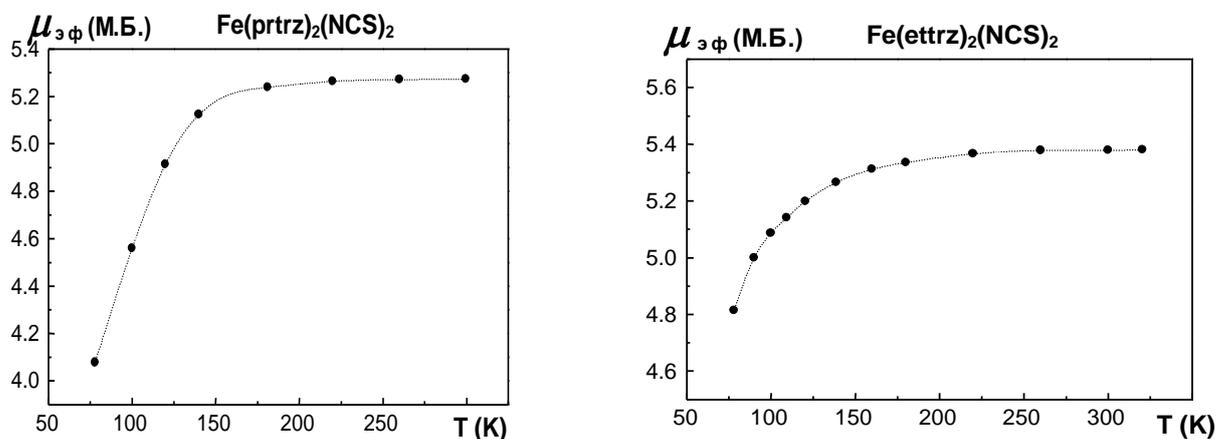


Рис. 202. Зависимости $\mu_{эф}(T)$ комплексов $\text{Fe}(\text{PrTrz})_2(\text{NCS})_2$ (слева) и $\text{Fe}(\text{EtTrz})_2(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (справа).

Прямых структурных данных для комплексов железа стехиометрии $\text{Fe} : \text{L} = 1 : 3$ получить не удалось (к сожалению, это довольно типичная ситуация для комплексов железа(II) с 1,2,4-триазолами). Монокристаллы, приемлемые для проведения рентгеноструктурного анализа, были получены только для комплекса $[\text{Fe}_3(\text{PrTrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ReO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [331]. Кристаллическая структура $[\text{Fe}_3(\text{PrTrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ReO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ состоит из линейных трехъядерных катионов $[\text{Fe}_3\text{L}_6(\text{H}_2\text{O})_6]^{6+}$ и внешнесферных перренат-ионов (Рис. 203). В структуре имеется молекула кристаллизационной воды. Центральный атом железа комплексного катиона занимает в кристалле позицию с точечной симметрией $\bar{3} (C_{3i})$, при этом два других атома железа и все шесть молекул PrTrz связаны между собой инверсионной осью третьего порядка. Молекулы PrTrz выполняют функцию бидентатно-мостикового лиганда (N(1), N(2) координация). К концевым атомам железа координированы по три молекулы воды. В итоге все три иона Fe^{2+} железа входят в октаэдрические полиэдры. Узел центрального иона – FeN_6 , концевых – FeN_3O_3 . Основные длины связей (Å): Fe1–N1, 2.191(10), Fe2–N2 2.157(10), Fe2–O1 2.117(10), N1–N2, 1.418(13), N1–C5, 1.265(17), N2–C3, 1.283(17), N4–C3, 1.328(17), N4–C5, 1.340(17), N4–C6, 1.473(17). Расстояния между ионами Fe^{2+} составляют 3.862(3) Å.

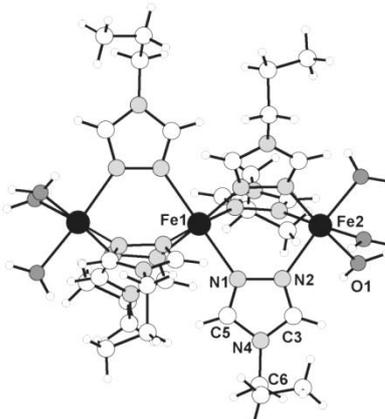


Рис. 203. Структура катиона $[\text{Fe}_3(\text{PrTrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6]^{6+}$.

На основании анализа косвенных данных мы предполагаем, что комплексы стехиометрии $\text{Fe} : \text{L} = 1 : 3$ имеют цепочно-полимерное строение.

Для вывода о координации 1,2,4-триазолов при использовании ИК-спектроскопии информативным является анализ положения полос валентно-деформационных колебаний кольца в области $1500 - 1550 \text{ см}^{-1}$ ($\nu + \delta_{\text{кольца}}$), а о способе координации – положения полос торсионных колебаний кольца ($600 - 700 \text{ см}^{-1}$).

В ИК-спектрах лигандов EtTrz, PrTrz и *i*PrTrz (табл. 13) полоса при 1530 см⁻¹ соответствует валентно-деформационным колебаниям триазольного цикла. В спектрах комплексов эта полоса смещается в высокочастотную область спектра на 5 – 25 см⁻¹, что свидетельствует о координации атомов азота цикла к металлу. В области торсионных колебаний триазольного цикла (650 – 680 см⁻¹) присутствует интенсивная нерасщепленная полоса торсионных колебаний τ_2 , что свидетельствует о бидентатно-мостиковой координации молекул лигандов атомами N(1), N(2) цикла.

В области валентных колебаний Fe–L (200 – 400 см⁻¹) комплексов Fe(PrTrz)₃Br₂·4H₂O, Fe(PrTrz)₃(CF₃SO₃)₂·5H₂O, Fe(PrTrz)₃(ReO₄)₂ и [Fe₃(PrTrz)₆(ReO₄)₄(H₂O)₂](ReO₄)₂, обладающих спиновым переходом, наблюдаются интенсивные нерасщепленные полосы в диапазоне 246 – 256 см⁻¹, обусловленные, по-видимому, валентными колебаниями $\nu(\text{Fe}_{\text{HS}}-\text{N})$.

Таблица 13. Основные колебательные частоты в ИК-спектрах комплексов железа(II) с 4*H*-1,2,4-триазолами, см⁻¹.

Соединение	$\nu+\delta$ кольца	колебания анионов
EtTrz	1530	
Fe(EtTrz) ₃ SiF ₆ ·H ₂ O	1550	717 $\nu_3(\text{SiF})$, 470 $\nu_4(\text{SiF})$
Fe(EtTrz) ₂ (NCS) ₂ ·2H ₂ O	1545	2080 $\nu(\text{CN})$, 790 $\nu(\text{CS})$
PrTrz	1530	
Fe(PrTrz) ₃ Br ₂ ·4H ₂ O	1555	
Fe(PrTrz) ₃ (CF ₃ SO ₃) ₂ ·5H ₂ O	1555	
Fe(PrTrz) ₃ (ReO ₄) ₂	1550	910 $\nu_3(\text{ReO})$, 323 $\nu_4(\text{ReO})$
[Fe ₃ (PrTrz) ₆ (ReO ₄) ₄ (H ₂ O) ₂](ReO ₄) ₂	1550	915, 885 $\nu_3(\text{ReO})$, 331, 319, 308 $\nu_4(\text{ReO})$
Fe(PrTrz) ₂ (NCS) ₂	1550	2100 $\nu(\text{CN})$, 770 $\nu(\text{CS})$
<i>i</i> PrTrz	1530	
Fe(<i>i</i> PrTrz) ₂ (NCS) ₂ ·1.5H ₂ O	1535	2080, 2090 $\nu(\text{CN})$, 780 $\nu(\text{CS})$
Fe(<i>i</i> PrTrz) ₂ (NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1550	1390, 1335 $\nu_3(\text{NO}_3)$

В спектре комплекса Fe(*i*PrTrz)₂(NO₃)₂·3H₂O присутствует интенсивная полоса нитратогруппы, расщепленная на две компоненты при 1390 см⁻¹ и 1335 см⁻¹ (ν_3). Небольшая величина расщепления, в частности, отсутствие в спектре компоненты в области 1460 см⁻¹, дает основания полагать, что ионы NO₃⁻, по-видимому, являются внешнесферными, а расщепление полосы обусловлено их искажением за счет образования водородных связей. В спектрах комплексов Fe(PrTrz)₂(NCS)₂, Fe(EtTrz)₂(NCS)₂·2H₂O и Fe(*i*PrTrz)₂(NCS)₂·1.5H₂O, содержащих в своем составе анион NCS⁻, в области 2080 – 2100 см⁻¹ наблюдается интенсивная полоса $\nu(\text{NC})$, смещенная в высокочастотную область по сравнению с ее положением в спектре KNCS (2053 см⁻¹). Малоинтенсивная полоса $\nu(\text{CS})$ в спектрах комплексов смещена в высокочастотную область (770–790 см⁻¹). Это позволяет предположить, что в составе этих комплексов анион NCS⁻ координирован к металлу атомом азота. В ИК-спектре комплекса [Fe₃(PrTrz)₆(ReO₄)₄(H₂O)₂](ReO₄)₂ полосы $\nu_3(\text{ReO}_4^-)$ и $\nu_4(\text{ReO}_4^-)$ расщеплены на две (915, 885 см⁻¹) и три (331, 319, 308 см⁻¹) компоненты, соответственно, что свидетельствует об искажении перренат-ионов вследствие их координации к металлу или (и) образования водородных связей. Присутствие в спектре Fe(PrTrz)₃(ReO₄)₂ двух нерасщепленных полос при 910 см⁻¹ ($\nu_3(\text{ReO}_4^-)$) и 323 см⁻¹ ($\nu_4(\text{ReO}_4^-)$) указывает на отсутствие сильного искажения анионов и их внешнесферное положение в данном комплексе. В ИК-спектре комплекса Fe(EtTrz)₃SiF₆·H₂O полосы колебаний $\nu_3(\text{SiF})$ и $\nu_4(\text{SiF})$ не расщеплены, что указывает на отсутствие заметного искажения аниона SiF₆²⁻.

В высокочастотной области спектров комплексов, содержащих в своем составе молекулы H_2O , присутствуют полосы $\nu(\text{H}_2\text{O})$ ($3400\text{--}3700\text{ см}^{-1}$), уширенные вследствие участия молекул воды в образовании водородных связей. В высокочастотной области спектра $[\text{Fe}_3(\text{PrTrz})_6(\text{ReO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$ присутствует полоса, соответствующая, по-видимому, валентным колебаниям координированной молекулы H_2O с максимумом при 3350 см^{-1} .

Полосы валентно-деформационных колебаний колец в спектрах комплексов $\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{B}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{ATrz})_3\text{B}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ смещены по сравнению с их положением в спектрах лигандов на $5\text{--}30\text{ см}^{-1}$ в низкочастотную (для $\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{B}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$) или высокочастотную (для $\text{Fe}(\text{ATrz})_3\text{B}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$) область (табл. 14). Это указывает на координацию атомов азота циклов обоих лигандов к иону Fe^{2+} . В области торсионных колебаний кольца в спектрах комплексов $\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{B}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{ATrz})_3\text{B}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ наблюдается по одной полосе τ_2 при 623 см^{-1} (HTrz) и 620 см^{-1} (ATrz), что свидетельствует о бидентатно-мостиковом типе координации этих лигандов к ионам Fe^{2+} атомами N^1, N^2 цикла (симметрия C_{2v}) [334]. В интервале $2400\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ в спектрах обоих комплексов наблюдаются полосы валентных колебаний связи В–Н (табл. 14). В спектре ATrz чувствительной к координации атомов N^1, N^2 является полоса валентного колебания экзоциклической связи $\text{N}^4\text{--NH}_2$. Данная полоса в спектре комплекса $\text{Fe}(\text{ATrz})_3\text{B}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1208 см^{-1}) смещена по сравнению с полосой в спектре некоординированного ATrz (дублет $1190, 1205\text{ см}^{-1}$) в высокочастотную область. Это подтверждает бидентатно-мостиковый способ координации триазольного цикла к иону Fe^{2+} [335]. В области колебаний связей металл-лиганд ($200\text{--}400\text{ см}^{-1}$) в спектрах комплексов $\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{B}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{ATrz})_3\text{B}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ присутствуют интенсивные полосы при $276, 262\text{ см}^{-1}$ ($\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{B}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$) и $258, 251, 242\text{ см}^{-1}$ ($\text{Fe}(\text{ATrz})_3\text{B}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$) (табл. 14), которые относятся к $\nu(\text{Fe}_{\text{HS}}\text{--N})$. Такое положение данных полос в ИК-спектрах является типичным для высокоспиновых соединений $\text{Fe}(\text{II})$ с 1,2,4-триазолами.

Таблица 14 Основные колебательные частоты в ИК-спектрах $\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{B}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{ATrz})_3\text{B}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$, см^{-1}

Соединение	$\nu+\delta$ кольца	$\nu(\text{N}^4\text{--NH}_2)$	$\nu(\text{BH})$	$\nu(\text{NH})+\nu(\text{OH})$	τ_2	$\nu(\text{FeN})$
HTrz	1530, 1540	-	-	-	640	
$\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{B}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$	1500, 1535	-	2427, 2509	3119, 3351, 3553	623	276, 262
ATrz	1520, 1530	1190, 1205	-	-	610	
$\text{Fe}(\text{ATrz})_3\text{B}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$	1535	1208	2400(пл), 2458	3109, 3321, 3517	620	258, 251, 242

Мессбауэровские спектры комплексов $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3\text{Br}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{PrTrz})_2(\text{NCS})_2$, $\text{Fe}(\text{EtTrz})_2(\text{NCS})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ даны на рисунке 204; в табл. 15 приведены их параметры – химический сдвиг δ и квадрупольное расщепление ε .

Таблица 15. Параметры мессбауэровских спектров комплексов железа(II) с триазолами.

Соединение	δ , мм/с	ε , мм/с
$\text{Fe}(\text{PrTrz})_3\text{Br}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1.05	2.57
$\text{Fe}(\text{PrTrz})_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1.05	2.61
$\text{Fe}(\text{PrTrz})_2(\text{NCS})_2$	1.04	2.10
$\text{Fe}(\text{EtTrz})_2(\text{NCS})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.07; 1.11	2.13, 1.52
$\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{B}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$	1.04 ± 0.01	2.69 ± 0.02
$\text{Fe}(\text{ATrz})_3\text{B}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$	1.05 ± 0.01	2.70 ± 0.02

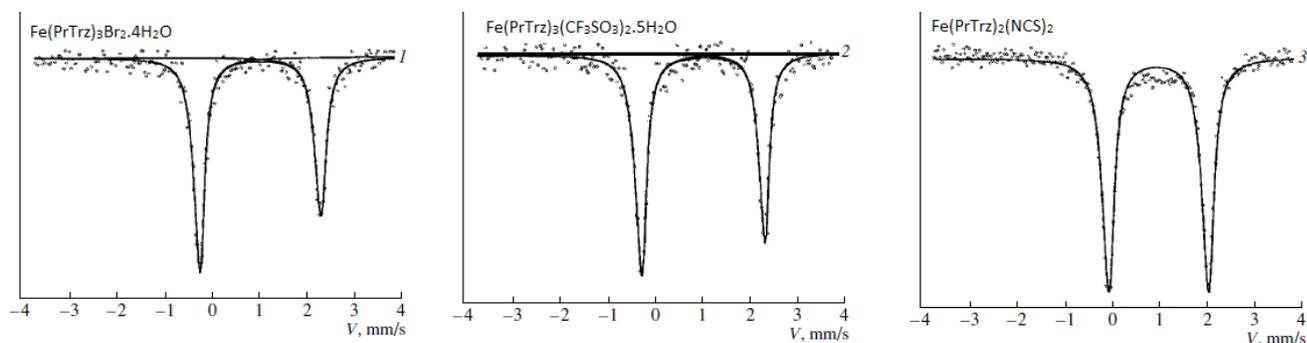


Рис. 204. Мёссбауэровские спектры комплексов $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{PrTrz})_2(\text{NCS})_2$.

Спектр комплекса $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ является квадрупольным дублетом с большой асимметрией компонент, при этом значения δ и ε характерны для высокоспиновых форм комплексов Fe(II) с 1,2,4-триазолами. Асимметрию дублета следует связывать с эффектом Гольданского-Карягина (отношение интегральных интенсивностей $R = I_1/I_2 = 1.27 \pm 0.03$). Происхождение эффекта Гольданского-Карягина можно связывать с различием амплитуд колебаний атомов железа вдоль полимерных цепочек и в перпендикулярном направлении. Спектр $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ также является асимметричным квадрупольным дублетом и характеризуется практически теми же значениями δ , ε и R , как и спектр $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Мёссбауэровские спектры комплексов $\text{Fe}(\text{PrTrz})_2(\text{NCS})_2$ и $\text{Fe}(\text{PrTrz})_2(\text{NCS})_2$, в которых спиновый переход не наблюдается, имеют отличительные особенности по сравнению со спектрами комплексов $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, а также других комплексов Fe(II) с 1,2,4-триазолами, обладающих спиновым переходом. Так, спектр $\text{Fe}(\text{PrTrz})_2(\text{NCS})_2$ характеризуется заметно меньшим значением ε и отсутствием асимметрии – признака полимерного строения. Спектр комплекса $\text{Fe}(\text{EtTrz})_2(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ является суперпозицией двух квадрупольных дублетов, один из которых имеет практически те же самые параметры, что и спектр $\text{Fe}(\text{PrTrz})_2(\text{NCS})_2$, а другой характеризуется сравнительно небольшим расщеплением ($\varepsilon = 1.52$ мм/с). Отмеченные особенности спектров указывают на то, что строение комплексов $\text{Fe}(\text{PrTrz})_2(\text{NCS})_2$ и $\text{Fe}(\text{EtTrz})_2(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ отличается от строения соединений $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Их отличительной чертой является, по-видимому, вхождение роданогрупп в первую координационную сферу.

Мёссбауэровские спектры $\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{B}_{10}\text{H}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{ATrz})_3\text{B}_{10}\text{H}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ являются квадрупольными дублетами с параметрами, типичными для комплексов исследуемого класса. Значения химического сдвига δ и квадрупольного расщепления ε свидетельствуют, что при 295K оба комплекса являются высокоспиновыми, что согласуется с магнетохимическими данными, а ближайшее окружение атомов Fe в них одинаково. Небольшую асимметрию дублетов (отношение интегральных интенсивностей $R = I_1/I_2 = 1.17 \pm 0.03$ для $\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{B}_{10}\text{H}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $R = I_1/I_2 = 1.08 \pm 0.03$ для $\text{Fe}(\text{ATrz})_3\text{B}_{10}\text{H}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$) можно объяснить проявлением эффекта Гольданского-Карягина, что является одним из признаков цепочечно-полимерного строения комплексов.

В спектрах диффузного отражения комплексов $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3(\text{ReO}_4)_2$, $\text{Fe}(\text{ATrz})_3\text{B}_{10}\text{H}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{ATrz})_3\text{B}_{10}\text{H}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ наблюдается полоса поглощения в области $11100 - 11800 \text{ см}^{-1}$ (табл. 16). Сравнение с литературными данными позволяет отнести эти полосы к $d-d$ -переходу ${}^5\text{T}_2 \rightarrow {}^5\text{E}$ в слабом искаженно-октаэдрическом поле лигандов (координационный узел FeN_6). Сдвиг полосы в спектре комплекса $\text{Fe}(\text{ATrz})_3\text{B}_{10}\text{H}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в длинноволновую область по сравнению с положением таковой в

спектре $\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{B}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ свидетельствует о более слабом поле лигандов ATrz в $\text{Fe}(\text{ATrz})_3\text{B}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Это согласуется с взаимным расположением HTrz и ATrz в спектрохимическом ряду, а также с тем, что, в отличие от $\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{B}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ комплекс $\text{Fe}(\text{ATrz})_3\text{B}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ является высокоспиновым во всем диапазоне температур.

Таблица 16. Характеристики спектров диффузного отражения комплексов железа(II) с 1,2,4-триазолами.

Соединение	$\nu_{\text{max}}, \text{cm}^{-1}$	Переход
$\text{Fe}(\text{PrTrz})_3\text{Br}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	11800	${}^5\text{T}_2 \rightarrow {}^5\text{E}$
$\text{Fe}(\text{PrTrz})_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	11400	${}^5\text{T}_2 \rightarrow {}^5\text{E}$
$\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{B}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$	11630	${}^5\text{T}_2 \rightarrow {}^5\text{E}$
$\text{Fe}(\text{ATrz})_3\text{B}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$	11110	${}^5\text{T}_2 \rightarrow {}^5\text{E}$
$\text{Fe}(\text{PrTrz})_2(\text{NCS})_2$	21300, 11000 (ш)	${}^5\text{T}_2 \rightarrow {}^5\text{E}$
$\text{Fe}(\text{EtTrz})_2(\text{NCS})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	23200 10400 (ш)	${}^5\text{T}_2 \rightarrow {}^5\text{E}$
$\text{Fe}(\text{iPrTrz})_2(\text{NCS})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	17725 10000 (ш)	${}^5\text{T}_2 \rightarrow {}^5\text{E}$
$\text{Fe}(\text{iPrTrz})_2(\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10100 (ш)	${}^5\text{T}_2 \rightarrow {}^5\text{E}$
$\text{Fe}(\text{PrTrz})_3(\text{ReO}_4)_2$	11200	${}^5\text{T}_2 \rightarrow {}^5\text{E}$
$[\text{Fe}_3(\text{PrTrz})_6(\text{ReO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$	10405	${}^5\text{T}_2 \rightarrow {}^5\text{E}$
$\text{Fe}(\text{EtTrz})_3\text{SiF}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$	17500	${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{T}_1$

Слабая окраска комплексов, содержащих в своем составе роданогруппу, обусловлена полосой в интервале $17725 - 23200 \text{ cm}^{-1}$. В спектрах $\text{Fe}(\text{PrTrz})_2(\text{NCS})_2$, $\text{Fe}(\text{EtTrz})_2(\text{NCS})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{iPrTrz})_2(\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Fe}_3(\text{PrTrz})_6(\text{ReO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$ в области $10000 - 11000 \text{ cm}^{-1}$ находится одна очень уширенная полоса, которую можно отнести к $d-d$ -переходу ${}^5\text{T}_2 \rightarrow {}^5\text{E}$ в слабом октаэдрическом поле лигандов. Уширение полосы по сравнению с полосой в спектрах комплексов стехиометрии $\text{Fe} : \text{L} = 1 : 3$ можно объяснить тем, что она возникла из-за перекрытия двух или более полос. По-видимому, это свидетельствует о наличии двух (или более) типов хромофоров в этих комплексах.

Полоса в видимой области спектра $\text{Fe}(\text{EtTrz})_3\text{SiF}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ при 17500 cm^{-1} $d-d$ -переходу ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{T}_1$ и указывает на низкоспиновое состояние комплекса, что согласуется с результатами измерения его магнитной восприимчивости.

Ценную информацию о природе спинового перехода дают термодинамические методы исследования, наиболее распространенными из которых являются метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и метод адиабатической калориметрии. Последний позволяет проводить измерения C_p с более высокой точностью и в большем диапазоне температур, чем ДСК.

С целью исследования природы спинового перехода в данной работе было изучено поведение теплоемкости комплексов $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3\text{Br}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{B}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Fe}_3(\text{PrTrz})_6(\text{ReO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$ в широком интервале температур, включающем область спинового перехода [336-338]. В этой серии характер спинового перехода меняется от очень резкого в комплексе $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3\text{Br}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ до крайне размытого в комплексе $[\text{Fe}_3(\text{PrTrz})_6(\text{ReO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$.

Теплоемкость комплекса $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3\text{Br}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ была исследована в интервале температур 87–330К. На зависимости $C_p(T)$ наблюдается аномалия теплоемкости с максимумом при 254К,

который соответствует спиновому переходу $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ (Рис. 205). В калориметрических опытах, снятых вблизи максимума аномалии, время достижения термического равновесия сильно возрастает, что характерно для фазовых переходов первого рода. При этом в точке перехода наблюдается скачок регулярной части теплоемкости ($\Delta C_p = 144$ Дж/(моль·К)). Теплоемкость вещества в максимуме аномалии превышает 6300 Дж/(моль·К). Энтальпия перехода определена в специальном опыте. Параметры фазового перехода для $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ приведены в табл. 17.

Результаты измерения теплоемкости комплекса $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ приведены на рисунке 205. В отличие от $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, черты, характерные для фазового перехода первого рода, в области аномалии теплоемкости выражены слабее. Время достижения равновесия вблизи максимума перехода ($T_{tr} = 198.0 \pm 0.5\text{K}$) возрастает в два-три раза, наблюдается небольшой скачок регулярной части теплоёмкости. Термодинамические параметры превращения приведены в табл. 17. Энтальпия и энтропия перехода были рассчитаны интегрированием избыточной части теплоемкости от 175 до 230К. Поскольку скачок регулярной части C_p в точке перехода мал, регулярная часть теплоемкости была оценена путем линейной интерполяции. Теплоемкость в максимуме аномалии ~ 1900 Дж/(моль·К).

Таблица 17. Параметры фазовых переходов в комплексах железа(II).

Комплекс	T_{tr} , К	$\Delta_{tr}H$, кДж/моль	$\Delta_{tr}S$, Дж/(моль К)
$\text{Fe}(\text{PrTrz})_3\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	253.90 ± 0.05	18.8 ± 0.2	73.9 ± 0.7
$\text{Fe}(\text{PrTrz})_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	198.0 ± 0.5	11.2 ± 0.1	56.5 ± 0.5
$\text{Fe}(\text{HTrz})_3\text{B}_{10}\text{H}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$	234.5 ± 0.5	10.1 ± 0.2	43.0 ± 0.8
$[\text{Fe}_3(\text{PrTrz})_6(\text{ReO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$	150 – 230	2.5 ± 0.25	13.6 ± 1.4

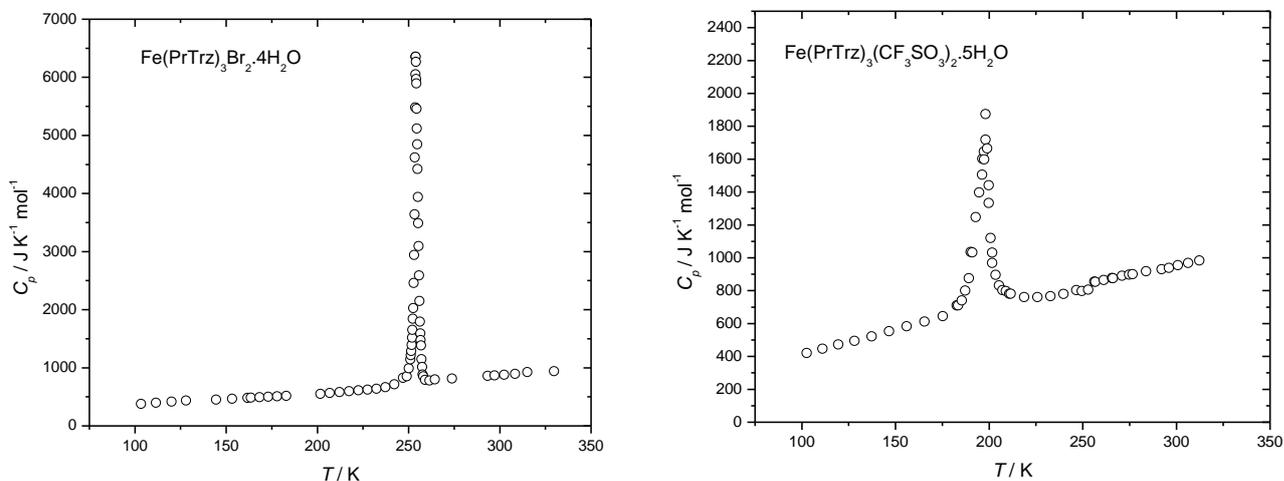


Рис. 205. Зависимость $C_p(T)$ комплексов $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Теплоёмкость комплекса $\text{Fe}(\text{HTrz})_3\text{B}_{10}\text{H}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ измеряли в диапазоне температур 85 – 300К (Рис. 206). Максимум аномалии ($T_{trs} = 234.5\text{K}$) хорошо соответствует спиновому переходу в этом комплексе ($T_{c\uparrow} = 246\text{K}$, $T_{c\downarrow} = 233\text{K}$). Теплоемкость в максимуме аномалии ~ 1900 Дж/(моль·К). В отличие от рассмотренных комплексов область аномалии простирается на заметно больший температурный диапазон, что соответствует более размытому спиновому переходу. В точке перехода наблюдается скачок регулярной части теплоемкости ($\Delta C_p \sim 100$ Дж/(моль·К)). Энтальпию перехода оценивали по площади аномалии, превышающей регулярную часть теплоёмкости в диапазоне температур 180 и 250К, $\Delta H = 10.1 \pm 0.2$ кДж моль $^{-1}$. Энтропию перехода рассчитывали как $\Delta_{tr}S = \sum(\Delta C_p \Delta T) / T_{middle} = 43.0 \pm 0.8$ Дж моль $^{-1}$.

Теплоёмкость комплекса $[\text{Fe}_3(\text{PrTrz})_6(\text{ReO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$ определяли в интервале 83–300К (Рис. 206). Наблюдаемая аномалия теплоёмкости имеет крайне размытый характер и находится между 150 и 300К, скачок регулярной части теплоёмкости отсутствует. Энтальпия и энтропия перехода, определённые из зависимости $\Delta C_p = C_p(\text{exp.}) - C_p(\text{reg.})$, невелики и составляют 2.5 ± 0.25 кДж моль⁻¹ и 13.6 ± 1.4 Дж К⁻¹ моль⁻¹.

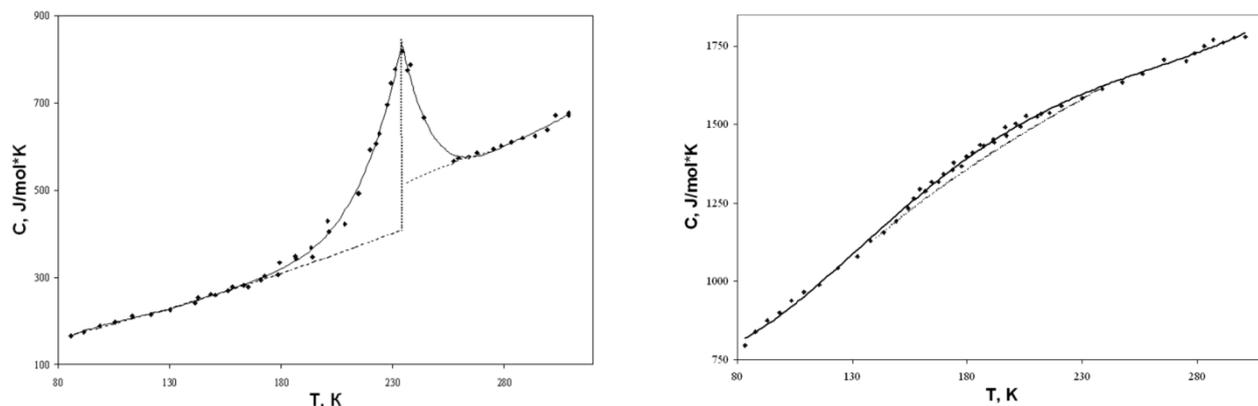


Рис. 206. Зависимость $C_p(T)$ комплексов $\text{Fe}(\text{HTrz})_3\text{B}_{10}\text{H}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (слева) и $[\text{Fe}_3(\text{PrTrz})_6(\text{ReO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$ (справа).

Одной из целей проведенного исследования было определение энтропии перехода, $\Delta_{\text{tr}}S$, и получение информации о порядке перехода. Для полимерных комплексов $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{HTrz})_3\text{B}_{10}\text{H}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ значения $\Delta_{\text{tr}}S$ в несколько раз превышает электронную составляющую энтропии, обусловленную изменением спина ($\Delta S_{\text{эл}} = R \ln 5 = 13.4$ Дж/(моль·К)). Это расхождение, по-видимому, объясняется наличием вклада, обусловленного изменением структуры комплексов при спиновом переходе. При этом черты фазового перехода первого рода проявлялись наиболее сильно для комплекса $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Вместе с тем, следует отметить довольно узкий температурный интервал аномалии C_p для комплекса $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – примерно такой же, как для $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Учитывая все сказанное, а также наличие термического гистерезиса $\mu_{\text{эф}}$ как для комплекса $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, так и для $\text{Fe}(\text{PrTrz})_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, можно достаточно уверенно отнести наблюдаемые переходы как в том, так и в другом комплексах к резким спиновым переходам с чертами фазового перехода первого рода. К резким спиновым переходам с чертами фазового перехода первого рода можно отнести и переход в комплексе $\text{Fe}(\text{HTrz})_3\text{B}_{10}\text{H}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$, поскольку, несмотря на сильное размывание области аномалии, на температурной зависимости теплоёмкости наблюдается скачок, а на зависимости $\mu_{\text{эф}}(T)$ наблюдается небольшой гистерезис. Энтропия спинового перехода в комплексе $[\text{Fe}_3(\text{PrTrz})_6(\text{ReO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$ очень близка чисто электронному вкладу в неё, связанному с изменением спина лишь на одном из трёх атомов трёхъядерного фрагмента. Этот результат прекрасно согласуется с результатами измерения магнитной восприимчивости и указывает на отсутствие какого-либо заметного структурного вклада в рассматриваемый процесс.

Состав и магнитные свойства полученных нами комплексов железа(II) с 1,2,4-триазолами обнаруживают сильную зависимость от природы лиганда. В этом смысле особенно показательны комплексы с изомерными лигандами, 4-пропил-4*H*-1,2,4-триазолом и 4-изопропил-4*H*-1,2,4-триазолом. Комплексы железа(II) с 4-пропил-4*H*-1,2,4-триазолом имеют стехиометрию металл-лиганд 1 : 3 и являются цепочечно-полимерными. Эти соединения демонстрируют очень резкий спиновый переход с термическим гистерезисом, который имеет черты фазового перехода первого рода. Комплексы с изомерным аналогом, 4-изопропил-4*H*-

1,2,4-триазолом, имеют стехиометрию металл-лиганд 1 : 2 и являются высокоспиновыми. Причиной такого резкого отличия состава и свойств кроется, вероятно, в том, что изопропильная группа препятствует росту полимерных цепочек и комплексы с этим лигандом имеют, вероятно, трёхъядерное или двухъядерное строение.

В табл. 18 представлены температура $T_c \uparrow$ для синтезированных нами комплексов и, для сравнения, литературные данные по некоторым подобным комплексам [325,327-329]. Если для комплексов $Fe(ATrz)_3A_2$ температура перехода уменьшается при увеличении радиуса аниона в ряду NO_3^- , Br^- , ClO_4^- , то для $Fe(Rtrz)_3A_2$ ($R =$ этил, пропил) $T_c \uparrow$ увеличивается при переходе от NO_3^- к Br^- и уменьшается от Br^- к ClO_4^- . Переход от ClO_4^- к ReO_4^- сопровождается увеличением $T_c \uparrow$. Изменение $T_c \uparrow$ в ряду соединений $Fe(RTrz)_3Br_2$ ($R = NH_2$, этил, пропил) зависит от заместителя в положении 4 триазола. Так, в этом ряду $T_c \uparrow$ уменьшается при переходе от $ATrz$ к $EtTrz$ и увеличивается к $PrTrz$, тогда как в рядах $Fe(RTrz)_3(NO_3)_2$ и $Fe(RTrz)_3(ClO_4)_2$ ($R = H$, NH_2 , этил, пропил) происходит постепенное уменьшение $T_c \uparrow$ при увеличении длины заместителя. Для соединений $Fe(Rtrz)_3(ReO_4)_2$ зависимость $T_c \uparrow$ от заместителя также неоднозначна. Таким образом, характер зависимости $T_c \uparrow$ от аниона неодинаков для 1,2,4-триазолов, имеющих разные заместители в положении 4. Еще более сложная зависимость от состава соединения наблюдается для сольватов $Fe(RTrz)_3A_2 \cdot nH_2O$. Это обусловлено участием молекул воды в кооперативных взаимодействиях в структуре, в частности, за счет образования водородных связей.

Таблица 18. Значения $T_c \uparrow$ комплексов железа(II) с 1,2,4-триазолами, К.

	HTrz	ATrz	EtTrz	PrTrz
Cl^-	337	355		
NO_3^-	355	342	232	220
Br^-	-	312	275	290
ClO_4^-	266	210	155	149
BF_4^-	397	335		
$CF_3SO_3^-$				140
ReO_4^-	342	228		250
SiF_6^{2-}	≥ 380	255	343**	
$B_{12}H_{12}^{2-}$	263	HS		
$B_{10}H_{10}^{2-*}$	246	HS		

* Комплексы $Fe(RTrz)_3B_{10}H_{10} \cdot H_2O$

** Комплекс $Fe(EtTrz)_3SiF_6 \cdot H_2O$

Если сравнивать комплексы с HTrz и ATrz, содержащие однозарядные анионы, то значения $T_c \uparrow$ понижаются при увеличении размера цепочечного комплексного катиона вследствие введения аминогруппы в положение 4 триазольного цикла (на 13 – 62К; в случае перренат-иона понижение температуры, однако, намного больше – 114К). Лишь для комплексов состава FeL_3Cl_2 значение $T_c \uparrow$ увеличивается при переходе от HTrz к ATrz (на 18К). Для комплексов, содержащих двухзарядный анион SiF_6^{2-} , при замене HTrz на NH_2Trz происходит гораздо большее понижение $T_c \uparrow$ (на 130К), чем в случае комплексов с однозарядными анионами. Комплексы $Fe(HTrz)_3B_{12}H_{12}$ и $Fe(HTrz)_3B_{10}H_{10} \cdot H_2O$ имеют более низкие температуры $T_c \uparrow$, чем комплекс $Fe(HTrz)_3SiF_6$. Подобно ситуации с комплексами FeL_3A_2 ($L = HTrz$, $ATrz$; $A = Cl, Br, I$) это понижение можно объяснить тем, что анионы $B_{12}H_{12}^{2-}$ и $B_{10}H_{10}^{2-}$ имеют большие размеры, чем анион SiF_6^{2-} . По аналогии с комплексами FeL_3SiF_6 , в случае комплек-

сов $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{Trz})_3\text{V}_{12}\text{H}_{12}$ и $\text{Fe}(\text{ATrz})_3\text{V}_{10}\text{H}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ можно было бы ожидать реализации спинового перехода при еще более низких температурах. Однако перехода в этих соединениях не наблюдается, что можно объяснить конкурирующим антиферромагнитным обменным взаимодействием при низких температурах. Эти результаты свидетельствуют о значительно более сильном влиянии двухзарядных внешнесферных анионов на магнитные свойства соединений FeL_3A , по сравнению с однозарядными в соединениях FeL_3A_2 . Полученные данные позволяют предположить, что в комплексах $\text{Fe}(\text{HTrz})_3\text{A}$, содержащих большие двухзарядные анионы, достичь высоких температур $T_c \uparrow$, по-видимому, не удастся, а аналогичные комплексы $\text{Fe}(\text{ATrz})_3\text{A}$ будут высокоспиновыми во всем диапазоне температур.

4.2.2. Комплекс нитрата железа(II) с 4-амино-1,2,4-триазолом

Начиная этот раздел, напомним, что 1D полимерный комплекс $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ATrz = 4-амино-1,2,4-триазол) является одним из самых известных комплексов в истории исследования спинового перехода. Впервые он был синтезирован и исследован в 1986 Лавреновой и коллегами [197] и с тех пор стал одним из самых популярных комплексов, обладающих спиновым переходом и термохромизмом [339-352]. Более того, благодаря своим выдающимся свойствам он послужил прототипом для целого класса полимерных комплексов железа(II) с триазольными лигандами. При измерении магнитной восприимчивости в вакууме этот комплекс показывает петлю гистерезиса шириной 30 – 35К недалеко от комнатной температуры [197,346].

Насколько нам известно, различные авторы по-разному оценивают содержание внешнесферных молекул воды в данном комплексе. В исходной статье он трактуется как безводный, хотя аналитические данные всё же, надо сказать, ближе к составу $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вопрос о наличии и содержании молекул воды в составе этого комплекса мог бы показаться праздным, если бы не было известно, что наличие внешнесферных молекул растворителей в составе комплексов оказывает сильное влияние на спиновый переход. Однако, насколько нам известно, магнитные свойства этого комплекса всегда изучались только в вакууме, снижая, таким образом, вопрос о влиянии молекул воды на спиновый переход, поскольку в этих условиях молекулы H_2O удаляются из образца. Таким образом, несмотря на многочисленные исследования свойств этого комплекса, вопрос о влиянии внешнесферных молекул воды на спиновый переход в этом прототипическом комплексе оставался до нашего исследования открытым. Заметим, что, хотя факт влияния внешнесферных молекул растворителей на магнитные свойства комплексов, обладающих спиновым переходом, хорошо известен, доля публикаций, имеющих отношение к глубокому исследованию такого влияния, в целом, невелика. Известно, например, что включение или удаление молекул растворителей в состав комплексов может индуцировать, модифицировать и подавлять спиновый переход [353-372]. Что же касается полимерных аналогов комплекса $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с триазольными лигандами, то, если не принимать во внимание те работы, в которых отмечается просто сам факт влияния внешнесферных молекул на переход (например, [321]), детальные исследования влияния молекул H_2O на спиновый переход были выполнены только для бромидного комплекса $\text{Fe}(\text{ATrz})_3\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [373]. Влияние некоординированных молекул воды изучалось также методом ДСК для некоторых соединений [374]. Было обнаружено некоторое различие между первым и последующими циклами, которое авторы приписали каким-то структурным изменениям [374]

Учитывая вышеизложенное, мы поставили целью исследовать влияние молекул воды на спиновый переход в комплексе $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Чтобы ответить на вопрос о возможных структурных изменениях после термического циклирования, мы проводили дифрактометрическое исследование образцов комплекса до и после циклирования. Кроме вопроса о влиянии молекул воды в составе комплекса важным является и вопрос о кинетике переключения спинового состояния в этом комплексе. Этот вопрос становится тем более важным, если мы заметим, что до наших исследований в литературе полностью отсутствовали данные о кинетике спиновых переходов из низкоспинового состояния в высокоспиновое. Если же говорить в более узком смысле, то кинетика переходов $\text{LS} \rightarrow \text{HS}$ и $\text{HS} \rightarrow \text{LS}$ в области петли гистерезиса в полимерных комплексах железа(II) до нашей работы исследована не была.

В данном разделе мы сначала уделим внимание исследованию влияния внешнесферных молекул воды на спиновый переход в системе $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$, а также исследованию кинетики перехода. После этого мы рассмотрим вопросы, связанные с полиморфизмом и полиморфными превращениями в данной системе.

Обычная процедура синтеза комплекса $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ включает осаждение BaSO_4 по реакции $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в разбавленном растворе HNO_3 , за которым следует довольно долгое старение осадка сульфата бария при нагревании. Эта процедура является весьма общей для синтеза комплексов железа(II) с триазолами и применяется, в том числе, для синтеза комплексов и некоторыми другими анионами. Мы показали, что продолжительная стадия старения осадка BaSO_4 (около 3 ч.) не является необходимой и осадок BaSO_4 может быть отфильтрован практически сразу после осаждения на плотном стеклянном фильтре или на плотном бумажном фильтре “зелёная лента” [375]. Прибавление раствора лиганда ATrz в EtOH приводит к образованию белого (высокоспинового) осадка комплекса, который быстро розовеет (переходит в низкоспиновое состояние) и его оставляют в контакте с маточным раствором на 1 ч для старения (Экспериментальная часть, Метод 1:3 – $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{HNO}_3 - T_{\text{комн}}$ 1 ч). Аналитические данные указывают на образование комплекса $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Присутствие внешнесферных молекул воды в составе комплекса подтверждается наличием полос валентных колебаний $\text{O}-\text{H}$ в ИК-спектре при 3500 см^{-1} . Данные рентгенофазового анализа для свежеприготовленного образца $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ хорошо согласуются с ранее опубликованными данными [346]. В то же время дифрактограмма нашего комплекса не совпадает с расчётной для комплекса $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [198]. Данные элементного анализа для образца комплекса, полученные через год после синтеза, соответствуют составу $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Дифрактограмма этого образца комплекса неплохо совпадает с исходной дифрактограммой, однако рефлексы сдвинуты на $0.1 - 0.2$ градуса в область больших углов по шкале 2θ . Это отражает некоторое сжатие ячейки, связанное с частичным удалением молекул растворителя. При этом полоса колебаний $\text{O}-\text{H}$ при 3500 см^{-1} сохраняется в ИК-спектре.

Морфология свежеприготовленного комплекса $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ была изучена сканирующей электронной микроскопией. Наш метод синтеза [375] позволил получить этот комплекс в виде микросфер, похожих на цветы (flower-like microspheres) диаметром $6 - 8$ мкм. Эти микросферы состоят из субмикроструктур толщиной $500 - 700$ нм (Рис. 207).

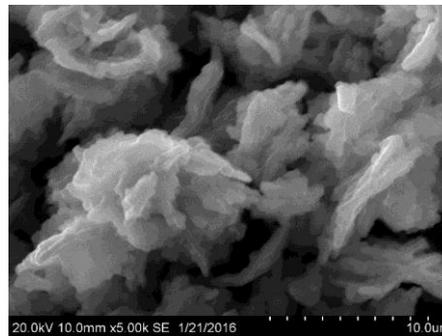
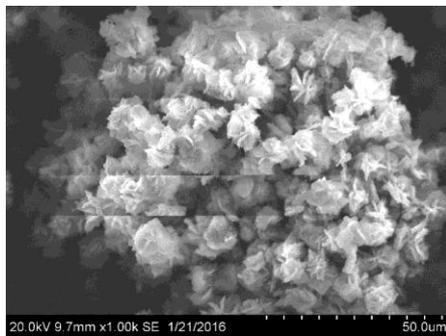


Рис. 207. Морфология комплекса $\text{Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Магнитные свойства девяти образцов комплекса $\text{Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученного по нашей методике, были исследованы как в вакууме (образец 1, $\text{Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2$) так и в запаянных ампулах (образцы 2 – 8, $\text{Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) [375-378]. Детальная информация о термическом циклировании этих образцов представлена в Табл. 19.

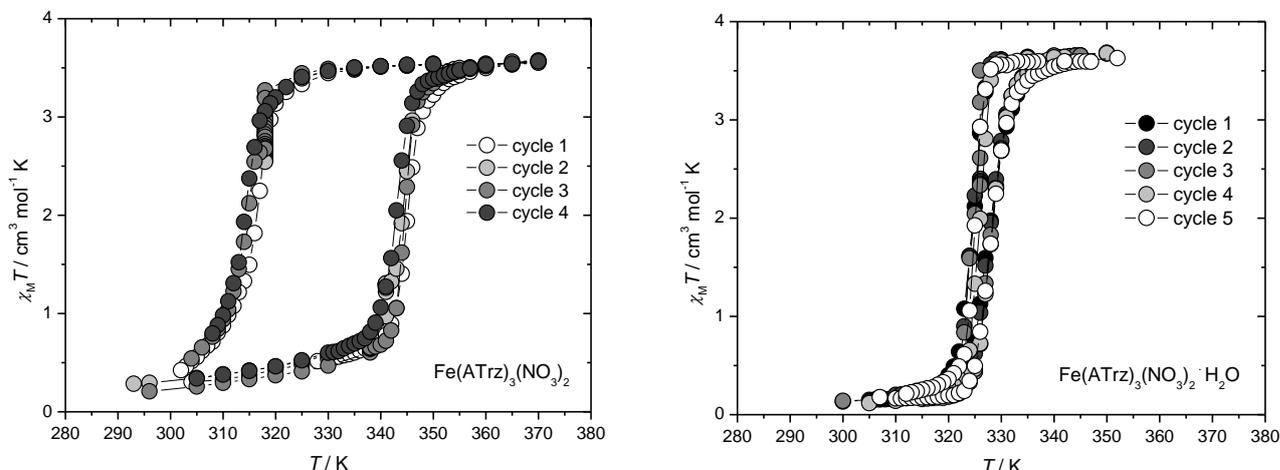


Рис. 208. Режимы спинового перехода $\text{Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2$ (образец 1) и $\text{Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (образец 2).

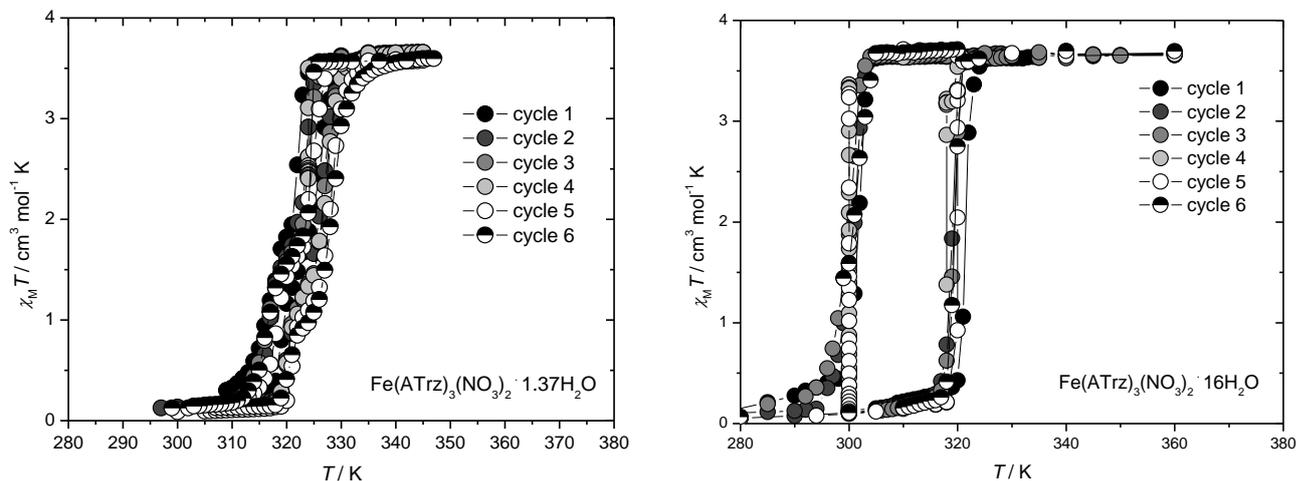


Рис. 209. Режимы спинового перехода $\text{Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 1.37\text{H}_2\text{O}$ (образец 3) и $\text{Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (образец 6).

Образец 1 показывает гистерезис шириной примерно 30К, который хорошо воспроизводим при термическом циклировании. При 300К значения $\chi_M T$ составляют около $0.2 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}$, что указывает на доминирующее низкоспиновое состояние при этой температуре. Резкий спиновый переход начинается в области 337 – 342К в зависимости от термического цикла (Рис. 208). Значения $T_c \uparrow$ изменяются при циклировании с 343К до 345К. Полное переключение в высокоспиновое состояние достигается при температурах выше 360К. При 370К значения $\chi_M T$ составляют около $3.5 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}$. Обратный переход $\text{HS} \rightarrow \text{LS}$ начинается ни-

же 320К. Значения $T_c \uparrow$ меняются при циклировании с 317К до 314К (и, как будто, проявляют тенденцию к снижению при циклировании). Изотермические измерения были проведены при 338К и 341К для ветви LS \rightarrow HS и при 318К для ветви HS \rightarrow LS. К нашему удивлению, во всех случаях мы наблюдали замедляющуюся экспоненциальную кинетику, а не сигмоидальную, которая характерна для систем с сильными кооперативными взаимодействиями. Она может быть аппроксимирована экспоненциальными уравнениями. После измерений магнитной восприимчивости в вакууме мы фиксировали потерю массы, соответствующую удалению 1 молекулы воды на формульную единицу (найдено: 4.0 %; вычислено 4.0 %). Тем не менее, при хранении образца на воздухе мы заметили выраженную тенденцию к реабсорбции молекул воды.

Таблица 19. Магнетохимические данные для образцов 1 – 9.

Образец	Условия / формула	Цикл	День	$T_c \uparrow$, К	$T_c \downarrow$, К	ΔT
1	Вакуум, $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2$	1	1	345	317	28
		2	1	(341 кин.), 345	(318 кин.)	
		3	3	(338 кин.), 345	(318 кин.), 315	30
		4	3	343	314	29
2	Запаянная ампула, $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1	1	326	325	1
		2	1	327	324	3
		3	1	(323 кин.), 327	(326 кин.), 324	3
		4	7	328	326	2
		5	363	328	325	3
3	Запаянная ампула, $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 1.37\text{H}_2\text{O}$	1	1	319/326	317/322	2/4
		2	1	320/327	317/324	3/3
		3	1	320/327	317/324	3/3
		4	1	(319 кин.), 320/327	(324 кин.)	
		5	15	321/328	318/324	3/4
		6	375	321/329	316/324	5/5
4	Запаянная ампула, $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 3.6\text{H}_2\text{O}$	1	1	322	315	7
		2	1	319	315	4
		3	1	319	(313 кин.)	
5	Запаянная ампула, $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 5.8\text{H}_2\text{O}$	1	1	321	305	16
		2	1	318	304	14
6	Запаянная ампула, $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	1	1	321	302	19
		2	1	319	301	18
		3	1	319	301	18
		4	1	(318 кин.)	(300 кин.)	
		5	15	(316, 318, 320 кин.)	(300 кин.)	
		6	15	320	301	19
7	Запаянная ампула, $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 16.6\text{H}_2\text{O}$	1	1	321	304	17
		2	1	318	300	18
8	Запаянная ампула, $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	1	1	335	325	10
		2	1	328	326	2
		3	1	329	325	4
9	Вакуум, $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2$	1	1	345	316	29
	Запаянная ампула, $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	2	2	334	324	10
		3	2	327	325	2
		4	2	327	325	2
	Вакуум, $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2$	5	2	345	313	32
	Запаянная ампула, $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 10.6\text{H}_2\text{O}$	1	9	321	303	18
		2	9	318	302	16
		3	9	(316, 318 кин.), 320	(302, 300 кин.)	

Температуры, при которых выполнялись изотермические эксперименты, отмечены аббревиатурой “кин.”.

Образец 2 был запаян в ампулу ($\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). При 300К образец является низкоспиновым с χ_{MT} порядка $0.1 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}$. При термическом циклировании он показывает воспроизводимый спиновый переход, однако ширина петли гистерезиса намного меньше, чем в образце 1 (Рис. 208). Кинетика переходов $\text{LS} \rightarrow \text{HS}$ и $\text{HS} \rightarrow \text{LS}$ имеет замедляющийся экспоненциальный характер.

Образец 3 был выдержан в парах воды в течение 20 ч. и сорбировал 0.37 эквив. H_2O (формула $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 1.37\text{H}_2\text{O}$). После этого ампула была запаяна. При 300К значение χ_{MT} составило $0.1 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}$. Этот образец продемонстрировал необычную магнитную кривую с двухступенчатым спиновым переходом (Рис. 209). Как и в предыдущих случаях, кинетики переходов $\text{LS} \rightarrow \text{HS}$ и $\text{HS} \rightarrow \text{LS}$ оказались замедляющимися. При термическом циклировании переходы $\text{LS} \rightarrow \text{HS}$ и $\text{HS} \rightarrow \text{LS}$ обнаружили тенденцию к смещению в область более высоких температур. При этом более высокотемпературная часть перехода становилась более полной.

Магнитные свойства образцов 2 и 3 практически не изменились через год после начала циклирования.

Образец 4, $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 3.6\text{H}_2\text{O}$, приготовленный, как и образец 3, выдерживанием в парах воды, продемонстрировал магнитное поведение, сильно отличающееся от такового для образца 3, с одноступенчатым резким спиновым переходом и петлёй гистерезиса между 320К и 315К. Кинетика перехода $\text{HS} \rightarrow \text{LS}$ является замедляющейся. Образцы 5 – 7, $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 5.8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 16.6\text{H}_2\text{O}$, соответственно, были приготовлены добавлением воды к исходному свежеприготовленному комплексу (образец 6) или состаренному комплексу (образцы 5 и 7). При термическом циклировании эти образцы показали переход $\text{LS} \rightarrow \text{HS}$ при 318 – 321К и переход $\text{HS} \rightarrow \text{LS}$ при 300 – 305К. Кинетика перехода $\text{HS} \rightarrow \text{LS}$ для них является замедляющейся. Важно, что дифрактограмма образца 4, зарегистрированная после термического циклирования, идентична дифрактограмме образца 7 и отличается от дифрактограммы исходного комплекса. Переход $\text{LS} \rightarrow \text{HS}$ в этих образцах очень резкий, он занимает 2–3К несмотря на тот факт, что кинетика перехода $\text{LS} \rightarrow \text{HS}$ является замедляющейся, а не сигмоидальной (образец 6, Рис. 209,210). Попытка мониторинга кинетики перехода $\text{LS} \rightarrow \text{HS}$ в образце 6 при 316 и 318К не увенчалась успехом, поскольку при этих температурах магнитный момент не проявил тенденции к изменению. Однако после быстрого нагревания до 320К мы наблюдали очень быстрый (хотя и замедляющийся во времени) рост магнитного момента. Для образца 6 мы исследовали также кинетику обратного перехода, $\text{HS} \rightarrow \text{LS}$. Оказалось, что кинетическая кривая имеет сигмоидальный вид (Рис. 210).

Приведённые данные свидетельствуют об очень сильном влиянии молекул воды на спиновый переход. Учитывая это, мы сравнили магнитное поведение свежеприготовленного образца $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и состаренного образца $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ при циклировании в запаянных ампулах. Хотя в первом термическом цикле образец 8 ($\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) продемонстрировал уширенный гистерезис между $T_c \uparrow = 336\text{К}$ и $T_c \downarrow = 325\text{К}$, во втором и третьем циклах его магнитное поведение оказалось практически идентичным поведению свежеприготовленного комплекса $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – мы наблюдали резкий переход практически без гистерезиса, $T_c \uparrow = 328\text{К}$ и $T_c \downarrow = 325\text{К}$.

Напомним, что дегидратированный комплекс $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2$ при хранении на воздухе сорбирует воду. Поэтому на образце 9 мы проверили возможность переключения между следующими режимами спинового перехода: (а) с широким гистерезисом, типичным для

$\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2$, (б) с узким гистерезисом, типичным для $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (образец 8) или $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (образец 2) и (в) широким гистерезисом, обнаруженным для систем с большим содержанием воды. В первом термическом цикле в вакууме мы наблюдали термический гистерезис между $T_c \uparrow = 345\text{K}$ и $T_c \downarrow = 316\text{K}$, типичный для безводного комплекса $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2$ (Рис. 210). Была зафиксирована потеря массы, соответствующая удалению 0.5 молекулы H_2O на формульную единицу (найдено: 2.0 %; вычислено 2.0 %). После стояния на воздухе в течение ночи образец ресорбировал 0.5 молекул воды. При циклировании в запаянной ампуле этот образец продемонстрировал магнитное поведение, аналогичное поведению образца 8 с $T_c \uparrow = 336\text{K}$ и $T_c \downarrow = 325\text{K}$ для второго цикла и $T_c \uparrow = 328\text{K}$ и $T_c \downarrow = 324 - 325\text{K}$ для третьего и четвёртого циклов (Рис. 210). В пятом цикле, выполненном в вакууме, мы снова наблюдали широкий гистерезис, характерный для безводного комплекса $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2$. После добавления воды (состав $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$) при циклировании в запаянной ампуле этот же образец продемонстрировал резкий спиновый переход между $T_c \uparrow = 318 - 321\text{K}$ и $T_c \downarrow = 302 - 303\text{K}$, типичный для систем с высоким содержанием воды (Рис. 210). При этом была обнаружена замедляющая кинетика перехода $\text{LS} \rightarrow \text{HS}$ и сигмоидальная кинетика обратного перехода $\text{HS} \rightarrow \text{LS}$.

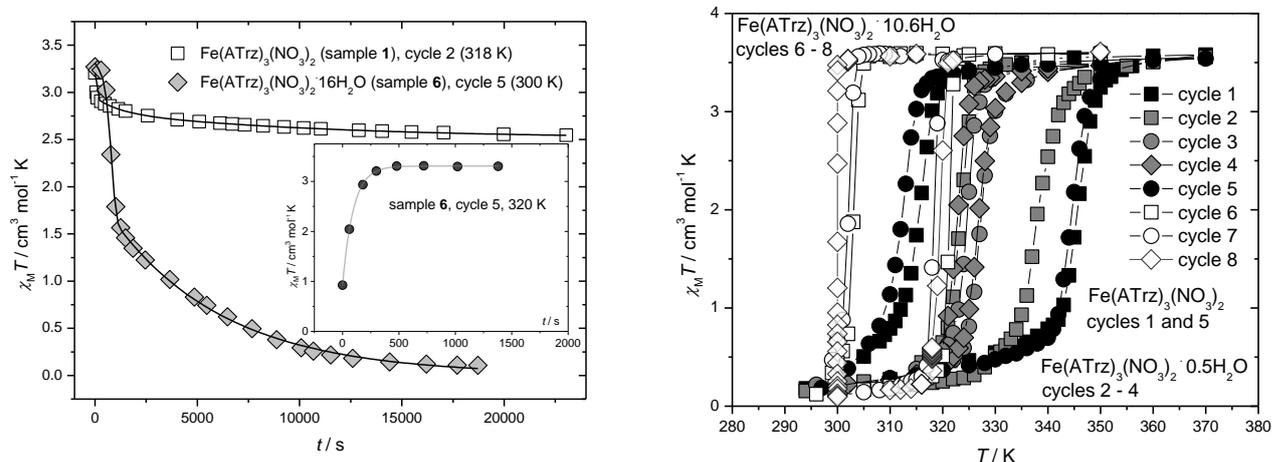


Рис. 210. Типичные кинетические кривые (слева) и переключение режимов спинового перехода при изменении содержания молекул воды в системе (справа).

Мы проверили воспроизводимость наблюдаемых нами режимов спинового перехода методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

В этих экспериментах мы исследовали свойства (i) безводного комплекса $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2$ (в открытых тиглях, образцы 10 – 13), (ii) комплекса $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (в закрытых тиглях, образцы 14 и 15) и (iii) образцов $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1.25, 1.60, 6.43, 9.96$ и 14.2 , в закрытых тиглях, образцы 16, 17, 18, 19 и 20, соответственно).

Измерения в открытых тиглях приводят к дегидратации соединений (образцы 10 – 13). Температуры начала перехода $\text{LS} \rightarrow \text{HS}$ находятся в диапазоне $337 - 344\text{K}$ и несколько изменяются при термическом циклировании (Рис. 211). Температуры начала обратного перехода ($\text{HS} \rightarrow \text{LS}$) детектируются в области $316 - 317\text{K}$. Диапазоны температур переходов $\text{LS} \rightarrow \text{HS}$ и $\text{HS} \rightarrow \text{LS}$ совпадают с диапазонами, определёнными по магнетохимическим данным для $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2$. Значения энтальпии и энтропии перехода показывают определённое изменение при термическом циклировании и составляют $18.8 - 22.8 \text{ кДж моль}^{-1}$ и $54 - 65 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$, соответственно.

Образцы $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, циклируемые в закрытых тиглях (образцы 14 и 15) продемонстрировали иное поведение. Температуры начала перехода $\text{LS} \rightarrow \text{HS}$ составляют 325 – 329К (Рис. 211), температуры начала обратного перехода практически совпадают с этими значениями. Такое практически полное отсутствие гистерезиса хорошо соответствует результатам исследования спинового перехода в образцах $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Энтальпии и энтропии перехода $\text{LS} \rightarrow \text{HS}$ оцениваются как 19.9 – 25.5 кДж моль⁻¹ и 60 – 76 Дж К⁻¹ моль⁻¹, соответственно.

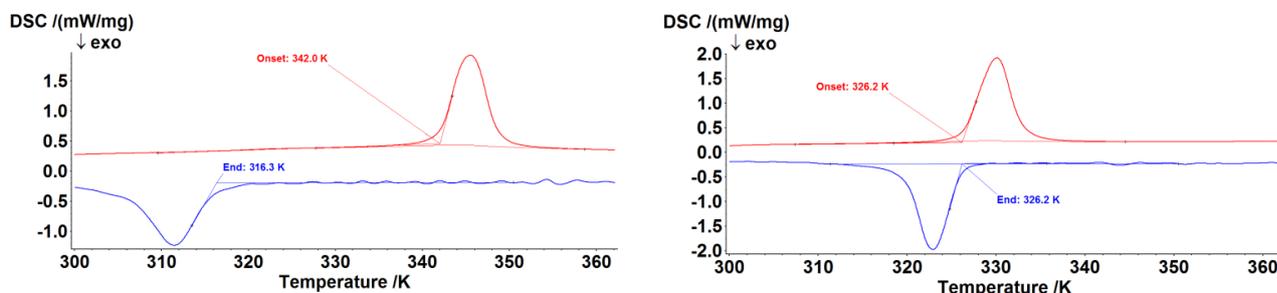


Рис. 211. Кривые ДСК для образцов $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2$ (слева) и $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (справа).

При выдерживании образцов $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ во влажной атмосфере в открытых тиглях они легко сорбируют воду. Таким образом мы приготовили пять образцов $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $n = 1.25, 1.60, 6.43, 9.96$ и 14.2 , $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ (образец 16), $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 1.60\text{H}_2\text{O}$ (образец 17), $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 6.43\text{H}_2\text{O}$ (образец 18), $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 9.96\text{H}_2\text{O}$ (образец 19) и $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 14.2\text{H}_2\text{O}$ (образец 20). Образцы $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 1.60\text{H}_2\text{O}$ (16 и 17) продемонстрировали двухступенчатые аномалии при температурах, близким к наблюдавшимся в аналогичных магнетохимических экспериментах для $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 1.37\text{H}_2\text{O}$ (образец 3) (Рис. 212). Энтальпия и энтропия этих переходов оцениваются, как 25 – 27 кДж моль⁻¹ и 76 – 82 Дж К⁻¹ моль⁻¹, соответственно.

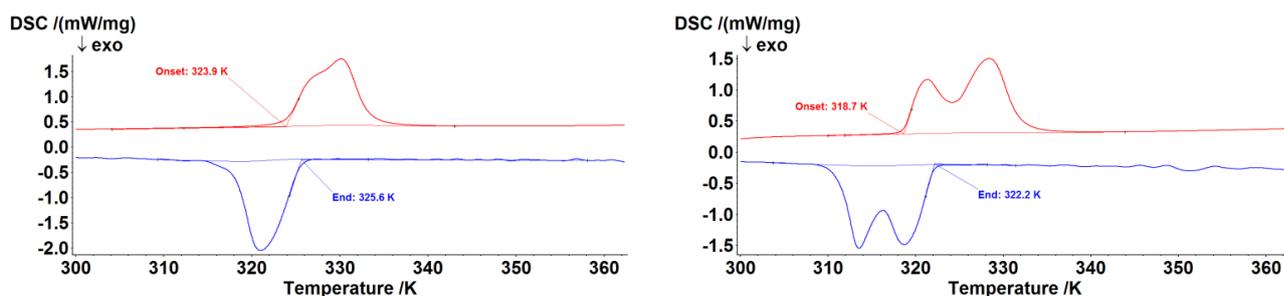


Рис. 212. Кривые ДСК для образцов $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ (слева) и $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 1.60\text{H}_2\text{O}$ (справа).

Образцы $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 6.43\text{H}_2\text{O}$ (образец 18) $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 9.96\text{H}_2\text{O}$ (образец 19) и $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 14.2\text{H}_2\text{O}$ (образец 20) показали при термическом циклировании хорошо воспроизводимое поведение с термическим гистерезисом между 318 – 321К и 301 – 305К (Рис. 213). Такое поведение полностью аналогично наблюдавшемуся в магнетохимических экспериментах для образцов 5 – 7. Значения энтальпии и энтропии для перехода $\text{LS} \rightarrow \text{HS}$ при этом возросли до 26 – 29 кДж моль⁻¹ и 82 – 90 Дж К⁻¹ моль⁻¹ по сравнению с системами с меньшим содержанием молекул H_2O .

Поскольку значения теплоёмкости C_p для комплекса $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2$ представляют интерес как справочные данные, мы провели исследование зависимости $C_p(T)$.

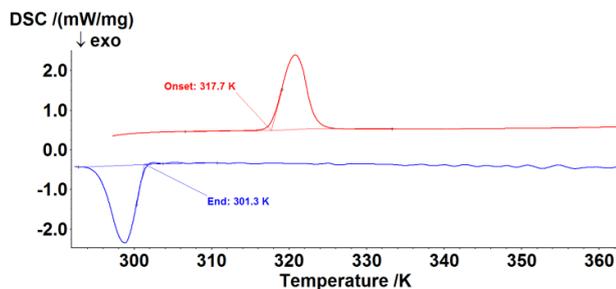


Рис. 213. Кривая ДСК для образца $\text{Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 9.96\text{H}_2\text{O}$.

Впервые эта зависимость была исследована в 1997 [379]. Однако при её анализе возникают два вопроса. Первый вопрос: какова природа плохо воспроизводимой аномалии в области 300 – 330К [379]? По нашим данным, эта аномалия связана с удалением молекул H_2O из комплекса $\text{Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и его превращением в безводный $\text{Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2$. Это подтверждается (i) фактами потери массы после термического циклирования в открытых ампулах/тиглях, (ii) тем фактом, что при последующем циклировании эта аномалия исчезает (если образец не извлекается из установки после первого цикла) (Рис. 214). Второй вопрос: какова природа аномалии C_p в области 349 – 355, т.е. после завершения перехода $\text{LS} \rightarrow \text{HS}$ [379]? На наш взгляд эта аномалия не имеет какого-либо содержательного значения и связана, скорее всего, с экспериментальными сложностями при получении значений C_p в области высоких температур методом вакуумной адиабатической калориметрии, поскольку в наших многократных экспериментах на $\text{Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2$ мы не наблюдали никаких аномалий выше 350К. Учитывая изложенное, мы сделали несколько термических циклов перед измерением теплоёмкости (Рис. 215), чтобы обеспечить дегидратацию образца.

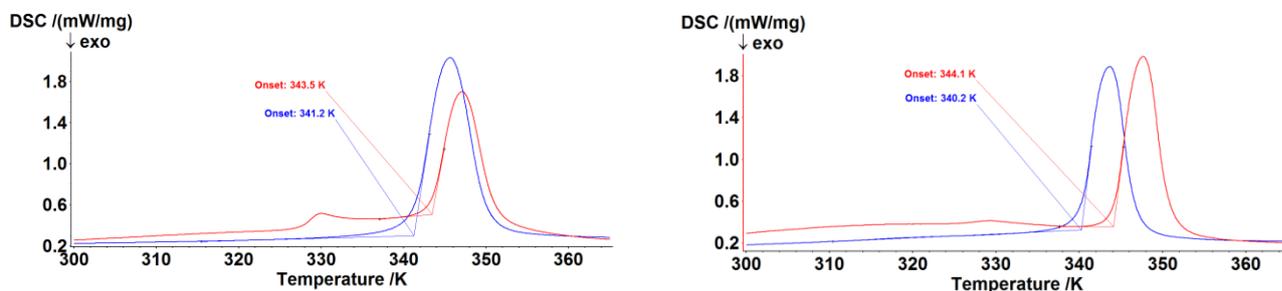


Рис. 214. Аномалии, наблюдающиеся в первом цикле, и типичные аномалии, наблюдающейся при последующем циклировании.

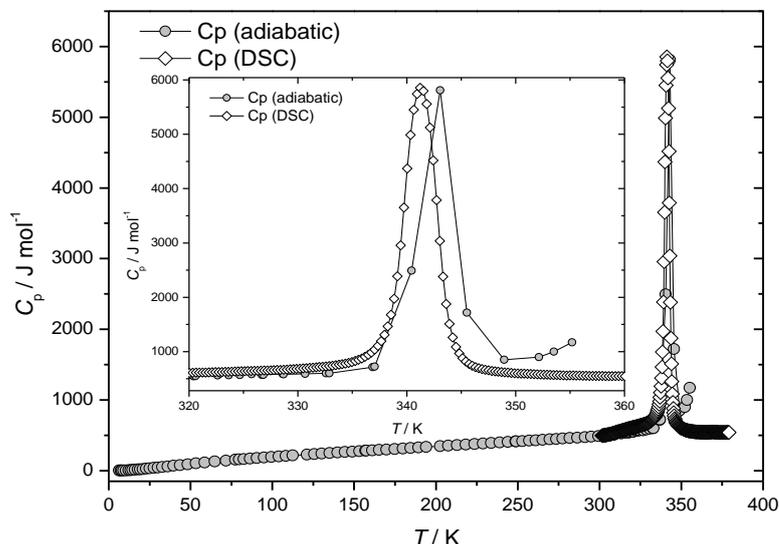


Рис. 215. Теплоёмкость $\text{Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2$ (данные ДСК и вакуумной адиабатической калориметрии [379]).

Далее мы рассмотрим аспекты, связанные с фазовым составом исследованных нами образцов. На рисунке 216 показаны дифрактограммы свежеприготовленного комплекса $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, состаренного комплекса $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и образцов 1, 2, 3 и 7 после термического циклирования.

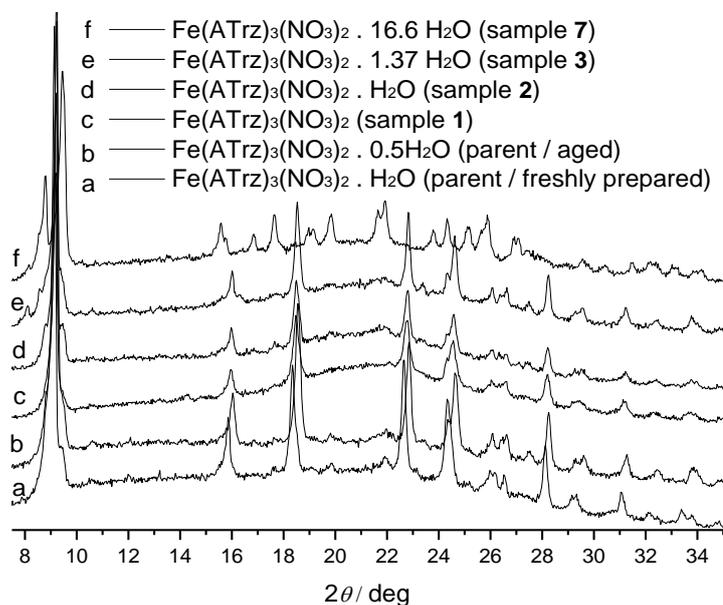


Рис. 216. Дифрактограммы ряда образцов $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

На дифрактограмме безводного комплекса $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2$ (1) все рефлексы смещены на $0.1 - 0.3$ градуса в сторону больших углов по сравнению с положениями рефлексов на дифрактограмме свежеприготовленного $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Это указывает на некоторое сжатие параметров ячейки комплекса после термического циклирования и удаления молекул воды по сравнению с исходным комплексом $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Хотя наблюдаются некоторые различия между дифрактограммами исходного комплекса $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и образцов $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n < 3.6$) (которые можно приписать некоторой реорганизации структуры после термического циклирования), в целом эта серия дифрактограмм демонстрирует значительное сходство. Дифрактограммы всех водосодержащих образцов проявляют рефлексы при $2\theta = 8.8$ и 9.4° . При этом интенсивный рефлекс при 9.1 градусах, наблюдаемый для исходного комплекса $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, безводного образца $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2$ и водосодержащих образцов $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0.5 - 1.60$) совершенно исчезает для фаз $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n > 3.6$). Дифрактограммы образцов с высоким содержанием воды в ампуле (например, образцы 4, 7 и 15, $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n > 3.6$)) демонстрируют одинаковую диффракционную картину, которая отличается от таковой для исходного $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Заметим, что это отличие возникает только после термического циклирования, просто же выдерживание комплекса $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в парах воды или добавление воды к образцу этого комплекса не приводит к таким изменениям. Эти наблюдения приводят нас к заключению, что в основе получения образцов с большим содержанием молекул воды лежит адсорбция H_2O на (весьма развитой) поверхности частиц комплекса – микросфер. Только последующее термическое циклирование таких образцов с большим содержанием H_2O приводит к изменению дифракционной картины. Эти данные свидетельствуют о получении нами новой фазы в системе $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$, которая подвергается очень резкому переходу с гистерезисом около комнатной температуры.

Подведём промежуточный итог рассмотрению магнитных и термодинамических свойств образцов в системе $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ и проанализируем основные тенденции. На рисунке 217 приведены все данные по значениям $T_{\text{onset}}^{\uparrow}$ для безводного комплекса $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2$ и гидратированных образцов $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и значениям энтальпии перехода $\text{LS} \rightarrow \text{HS}$. Эти данные показывают, что чем выше содержание воды, тем ниже значения $T_{\text{onset}}^{\uparrow}$ (Рис. 217). Безводные образцы демонстрируют термический гистерезис между примерно 340 и 315К, но для образцов, содержащих 0.5 – 1.0 молекул H_2O на ион Fe^{2+} гистерезис практически исчезает. Образцы с более высоким содержанием H_2O (1.25 – 1.60 молекул H_2O на ион Fe^{2+}) показывают двухступенчатый спиновый переход. Наконец, если комплекс содержит более 3.6 молекул H_2O на ион Fe^{2+} , то он показывает очень резкий спиновый переход около комнатной температуры. При этом ветвь кривой, соответствующая переходу $\text{HS} \rightarrow \text{LS}$, сильно зависит от содержания воды в системе.

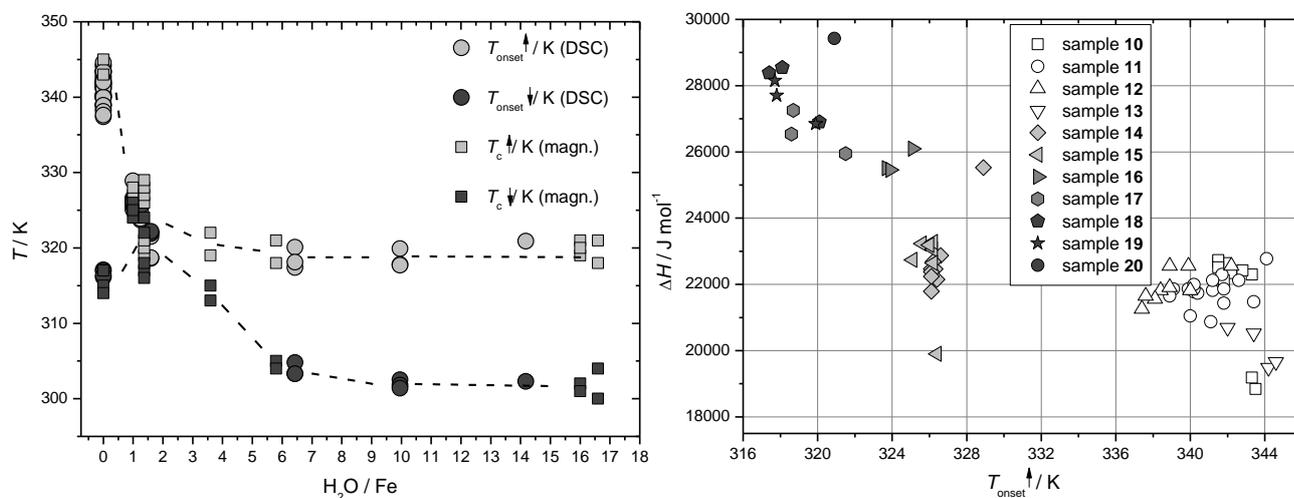


Рис. 217. Температуры прямого и обратного спиновых переходов в системе $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ (слева). Зависимость энтальпии спинового перехода в образцах $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ от величины $T_{\text{onset}}^{\uparrow}$ (справа).

Другой важный результат касается корреляции между энтальпией перехода и содержанием H_2O в исследуемой системе – более высокие значения ΔH соответствуют более высоким содержаниям H_2O . По-видимому, в этом случае теплота расходуется не только на переключение спинового состояния, но и на какое-то изменение состояния H_2O . При этом, поскольку наличие H_2O в системе способствует сдвигу спинового перехода в область более низких температур, энтальпия увеличивается при уменьшении температуры перехода.

Ни одна из дифрактограмм исследованных нами образцов не совпадает с расчётной дифрактограммой кристалла $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Рис. 218) [198]. При этом дифрактограмма фазы $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученной нами, хорошо согласуется с дифрактограммами образцов, полученных Лавреновой с соавторами и Гарсией с соавторами [346,380]. Новая и хорошо воспроизводимая дифракционная картина, зарегистрированная после термического циклирования образцов $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $n > 3.6$ соответствует новой фазе в системе $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$. Для удобства обозначим фазу, полученную Лавреновой, $\alpha\text{-Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, новую фазу, впервые обнаруженную нами, – $\beta\text{-Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и фазу, охарактеризованную данными рентгеноструктурного анализа – $\gamma\text{-Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Таким образом, полимерный комплекс $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ может существовать в виде как минимум трёх полиморфных модификаций, и только одна из них оха-

рактирована методом рентгеноструктурного анализа – $\gamma\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – но, в отличие от других фаз, для неё отсутствуют данные по исследованию спинового перехода.

В вышеописанных экспериментах в системах $\text{Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $n > 3.6$ мы наблюдали хорошо воспроизводимое образование новой полиморфной модификации комплекса $\text{Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – фазы $\beta\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, обладающей резким спиновым переходом около комнатной температуры. В свете этих результатов нам было интересно ответить на вопрос о том, можно ли получить эту фазу в рамках обычных синтетических процедур, а не только термического циклирования в запаянных ампулах/тиглях. Второй вопрос, который напрашивается, заключается в том, как фаза $\alpha\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ связана с фазой $\beta\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и возможны ли между ними переходы? На первую часть этого вопроса мы уже получили ответ, показав, что фаза $\alpha\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ может быть превращена в фазу $\beta\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в условиях определённого избытка воды в системе и только при термическом циклировании. Но возможен ли переход $\beta\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \alpha\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$? Третий вопрос – каковы магнитные свойства фазы $\beta\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в вакууме и в присутствии лишь её “собственных” внешнесферных молекул воды без избытка H_2O в исследуемой системе?

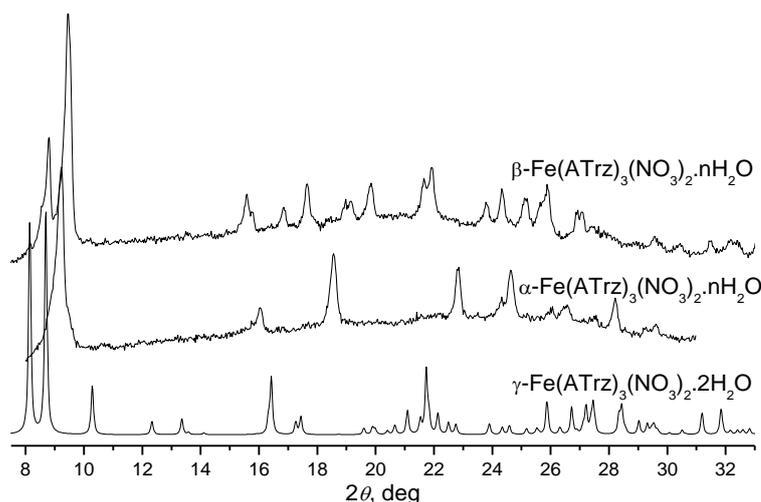


Рис. 218. Дифрактограммы фаз $\alpha\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\beta\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\gamma\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Проведённые нами эксперименты подтвердили возможность получения фазы $\beta\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ в рамках обычных синтетических процедур (Экспериментальная часть: Метод 1:3 – $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{NaNO}_3$ – $T \uparrow$ 2.5 ч; Метод 1:3 – $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{HNO}_3$ – $T \uparrow$ 3 ч), а не только при термическом циклировании. Результаты этих экспериментов позволяют нам сказать, что фактором, ответственным за образование фазы $\beta\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, является продолжительное нагревание реакционной смеси. Визуально необходимая для получения фазы $\beta\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ степень нагревания легко контролируется при синтезе и соответствует наблюдению белого (высокоспинового) осадка. Использование HNO_3 при синтезе $\beta\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ приводит к получению игольчатых кристаллов (Рис. 219), морфология которых заметно отличается от морфологии частиц $\beta\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, получаемых в присутствии NaNO_3 . Без нагревания или при умеренном нагревании выделяющийся на первом этапе белый осадок розовеет (т.е. переходит в низкоспиновое состояние), что ведёт к выделению фазы $\alpha\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Мы проверили также влияние такого фактора, как время, на синтез комплекса $\text{Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Мы пытались выяснить при этом, не будет

ли образовываться фаза $\beta\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ при продолжительном старении розового осадка фазы $\alpha\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в контакте с маточным раствором при комнатной температуре. Оказалось, что продолжительное старение розового осадка в течение от нескольких часов до нескольких дней приводит только к получению фазы $\alpha\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Метод 1:3 – $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH} - T_{\text{комн}}$ 5 ч; Метод 1:3 – $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH} - T_{\text{комн}}$ 4 сут). Увеличение концентрации лиганда ATrz в растворе и продолжительное старение осадка в течение 4 дней приводит к получению фазы $\alpha\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Метод 1:6 – $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH} - T_{\text{комн}}$ 4 сут). Проведение синтеза комплекса при охлаждении и непродолжительном старении осадка в течение 0.5 ч (Метод 1:3 – $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{NaNO}_3 - T \downarrow 0.5$ ч) приводит к выделению фазы $\alpha\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

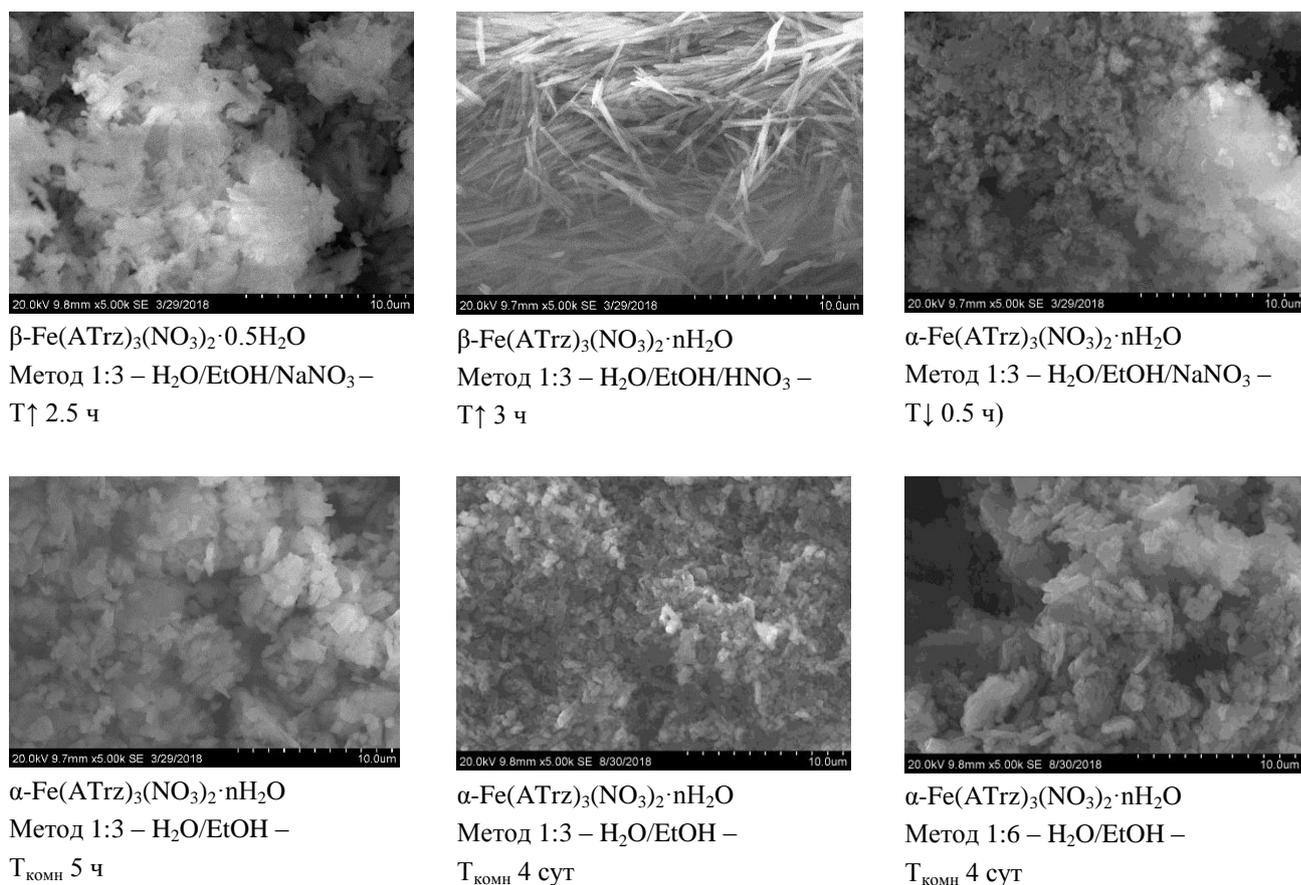


Рис. 219. Морфология различных образцов фаз $\alpha\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\beta\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

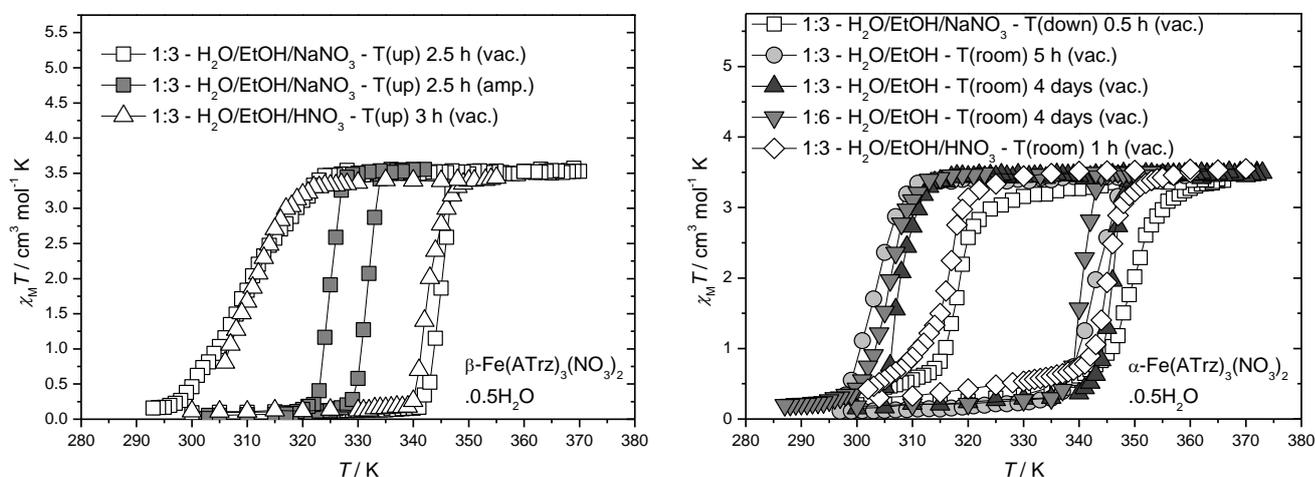


Рис. 220. Влияние условий синтеза на спиновый переход (исходные фазы $\beta\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\alpha\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Магнитные свойства фазы $\beta\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ исследовали при термическом циклировании как в вакууме, так и в запаянных ампулах. Магнитное поведение, исследованное в условиях вакуума, характеризуется широким гистерезисом, напоминающим таковой для фазы $\alpha\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2$. Переход $\text{LS} \rightarrow \text{HS}$ является очень резким и происходит в диапазоне между 342К и 350К. Обратный переход, $\text{HS} \rightarrow \text{LS}$, является заметно более размытым (в частности, заметно более размытым и по сравнению с теми случаями, когда исходной фазой для термического циклирования была фаза $\alpha\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) и происходит в интервале 320 – 290К. Было найдено, что циклирование в вакууме приводит к дегидратации образцов. По завершении термического циклирования по данным рентгенофазового анализа детектируется фаза $\alpha\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Мы сравнили магнитное поведение различных образцов фазы $\alpha\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при термическом циклировании в вакууме (Рис. 220). Образец, полученный при охлаждении реакционной смеси в условиях, практически, отсутствия старения (Метод 1 : 3 – $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{NaNO}_3 - T \downarrow 0.5$ ч), демонстрирует весьма размытый переход с гистерезисом, обе ветви которого смещены в высокотемпературную область по сравнению с другими образцами $\alpha\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Старение образца в течение 1 ч при комнатной температуре (Метод 1:3 – $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{HNO}_3 - T_{\text{комн}} 1$ ч) несколько смещает ветви магнитной кривой в низкотемпературную область. Образцы, получаемые при продолжительном старении (от часов до нескольких дней), демонстрируют заметное уширение петли гистерезиса за счёт смещения ветви перехода $\text{HS} \rightarrow \text{LS}$ к более низким температурам. При этом увеличение концентрации лиганда ATrz в растворе во время синтеза и увеличение времени старения от 4 ч до 4 дней не приводит к заметному изменению ширины петли гистерезиса.

Отметим, что остаточные значения $\chi_{\text{MT}} (< 0.1 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К})$ в низкоспиновом состоянии для образцов фазы $\beta\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, полученных после нагревания в контакте с маточным раствором в течение около 3 ч, и образцов фазы $\alpha\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, получаемых после старения осадка, меньше таковых для образцов фазы $\alpha\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ получаемых лишь с небольшим выдерживанием осадка в контакте с маточным раствором или при охлаждении. Видимо, продолжительное старение комплекса $\text{Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2$ при постоянном нагревании способствует уменьшению числа высокоспиновых дефектов (например, уменьшению концентрации концевых атомов железа в полимерных цепочках), что и ведёт к заметному понижению остаточных значений χ_{MT} в области низких температур.

Для получения ответа на вопрос о том, на какой стадии термического циклирования происходит превращение $\beta \rightarrow \alpha$, мы использовали данные дифференциальной сканирующей калориметрии, полученные при циклировании фазы $\beta\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ в открытом тигле в токе инертного газа. По этим данным, при нагревании в первом цикле детектируется чёткая аномалия (эндо-эффект) с температурой начала перехода около 327К, за которой следует менее интенсивная аномалия между 340 и 355К. При охлаждении между 305 и 290К мы наблюдаем экзотермический эффект. При последующем термическом циклировании при нагревании мы всегда детектируем эндотермический эффект с температурой начала перехода около 342К, а при охлаждении – более размытый экзо-эффект между 320К и 290К. Совместный анализ этих данных с данными по исследованию магнитной восприимчивости приводит к получению следующей картины фазовых (и спиновых) превращений для фазы $\beta\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ в вакууме или токе инертного газа. В первом термическом цикле при нагревании около 327К мы наблюдаем какой-то фазовый переход. Этот фазовый переход, воз-

можно, связан с дегидратацией образца: $\beta\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 + 0.5\text{H}_2\text{O}$. При этом эта новая фаза по данным ИК-спектроскопии, которые оказались весьма информативными в данном случае, не является фазой $\alpha\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2$ (см. ниже). Кроме того, этот переход не связан с изменением спинового состояния комплекса, поскольку, по магнитным данным, в первом цикле спиновый переход наблюдается выше 342К. Таким образом, этому переходу с изменением спинового состояния может соответствовать только эндоэффект в области 340 – 355К. Весьма резкий характер аномалии для первого охлаждения образца и её более узкий по сравнению с переходом HS \rightarrow LS (детектируемым по магнитным данным) температурный диапазон могут значить, что в первом термическом цикле при охлаждении реорганизация высокотемпературной фазы в низкотемпературную может несколько запаздывать по отношению к начавшемуся спиновому переходу HS \rightarrow LS. При дальнейшем циклировании области всех аномалий хорошо совпадают с областями (и характером) переходов, наблюдаемых по данным магнетохимии.

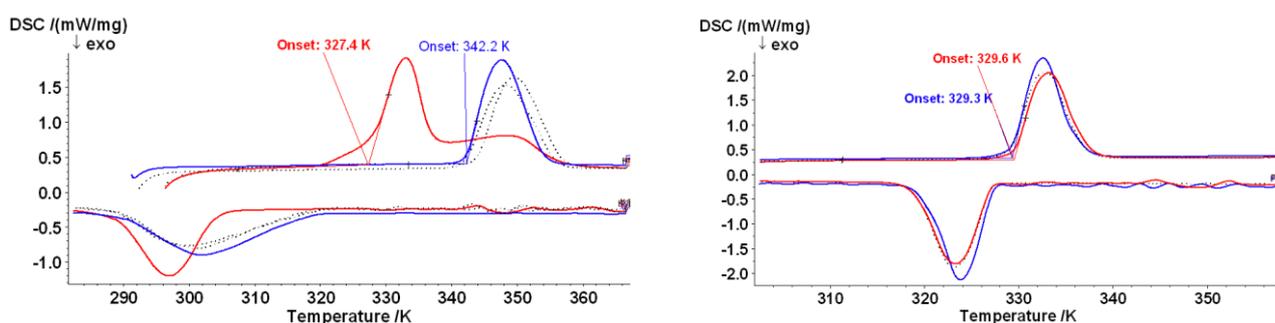


Рис. 221. Кривые ДСК фазы $\beta\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ в открытом тигле (слева) и в закрытом тигле (справа).

При термическом циклировании фазы $\beta\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ в запаянной ампуле мы наблюдаем резкий обратимый спиновый переход между 330К при нагревании и 325К при охлаждении. Такое поведение хорошо согласуется с данными калориметрии, полученными для этой фазы при циклировании в закрытом тигле – в этом случае мы практически не детектируем гистерезиса, поскольку температуры начала прямого и обратного переходов практически совпадают и составляют 329К. После термического циклирования в этих условиях по данным рентгенофазового анализа сохраняется фаза $\beta\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Интересный аспект полиморфизма в системе $\text{Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ касается ИК-спектров фаз $\alpha\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0.5 - 1$) и $\beta\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Хотя, как правило, ИК-спектры полиморфных модификаций одного и того же соединения практически не отличаются, в случае полиморфов $\alpha\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\beta\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ это, к счастью, оказалось не так. Хотя в целом спектральные картины обеих фаз, действительно, очень похожи, в спектре фазы $\alpha\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ наблюдается полоса при 475 см^{-1} , отсутствующая в спектре фазы $\beta\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. На рисунках 222 и 223 представлены изменения в низкочастотной области ИК-спектров фаз $\alpha\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\beta\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ при термическом циклировании. Если исходным полиморфом для термического циклирования является $\beta\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, то данная полоса при 475 см^{-1} в ИК-спектре появляется только после охлаждения. Эта характерная для фазы $\alpha\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ полоса наблюдается в ИК-спектре до 343К и исчезает только при дальнейшем нагревании. При этом в первом термическом цикле для фазы $\beta\text{-Fe(ATrz)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ при первом нагреве данная полоса не проявляется совершенно, что

указывает на то, что эндотермическая аномалия в первом нагреве фазы β - $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ с температурой начала процесса около 327К не связана с переходом $\beta \rightarrow \alpha$, что заставляет нас предполагать существование некоей промежуточной низкоспиновой фазы, необратимо переходящей в высокоспиновую фазу α - $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2$ при дальнейшем нагревании.

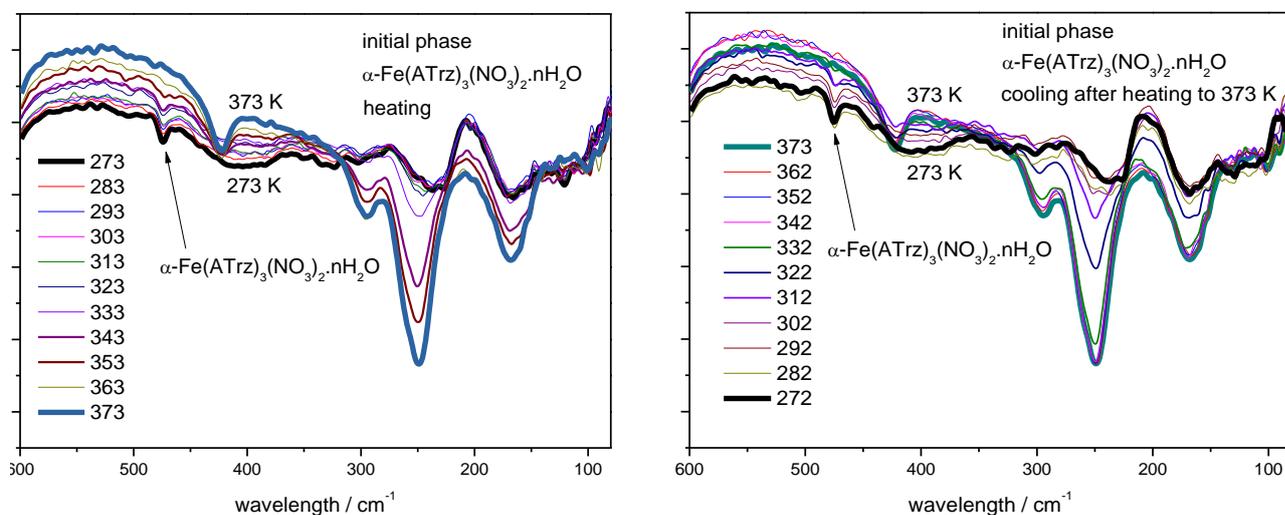


Рис. 222. Изменение ИК-спектров фазы α - $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при термическом циклировании. Нагревание от 273 до 373К (слева) и последующее охлаждение с 373 до 272К (справа).

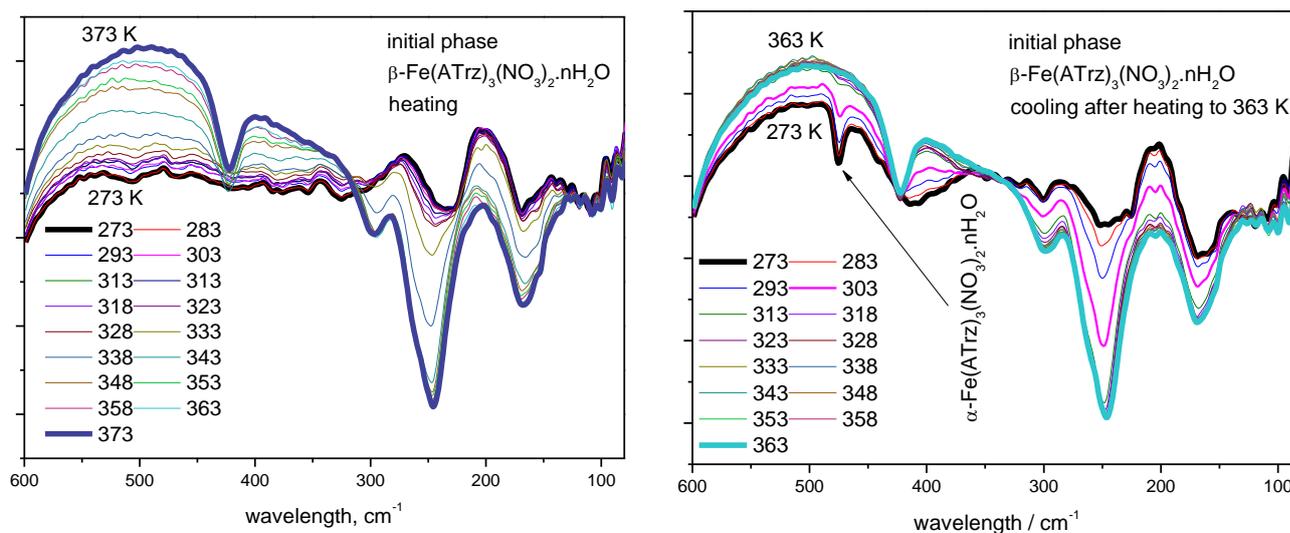


Рис. 223. Изменение ИК-спектров фазы β - $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при термическом циклировании. Нагревание от 273 до 373К (слева) и последующее охлаждение с 373 до 273К (справа).

Результаты наших исследований системы $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ показали, что, несмотря на многочисленные более ранние исследования отечественных и зарубежных исследователей, она таила в себе намного больше, чем это казалось на первый взгляд. Так, мы смогли обнаружить и разработать метод синтеза новой фазы в этой системе, β - $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Магнитные свойства образцов $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ оказались сильно зависящими от наличия и содержания молекул H_2O . Основные фазовые и спиновые превращения (с их условиями и температурами) в системе $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ суммируются следующей схемой (Рис. 224).

плёнки. Минимальная толщина плёнок составляет около 10 – 20 мкм. При необходимости она может быть легко увеличена нанесением новых порций суспензий комплекса в растворах полистирола в CH_2Cl_2 .

По данным рентгенофазового анализа тонких плёнок, в них детектируется фаза α - $[\text{Fe}(\text{ATrz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Рис. 225). Исследование морфологии полученных плёнок методом сканирующей электронной микроскопии подтверждает включение частиц комплекса α - $[\text{Fe}(\text{ATrz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ размерами 1 – 3 мкм в полимерную матрицу (Рис. 225).

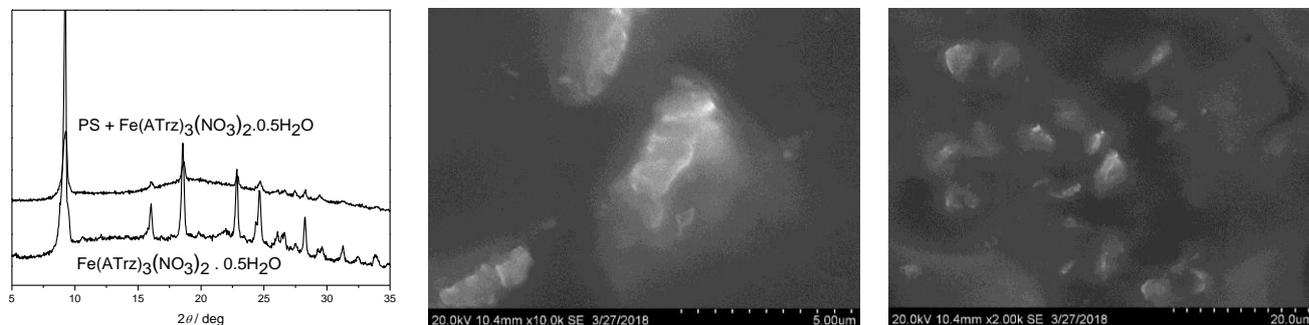


Рис. 225. Дифрактограмма плёнки ПС – Fe (слева) и частицы комплекса α - $[\text{Fe}(\text{ATrz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ в полистироле (по центру и справа).

Плёнки композита демонстрируют изменение цвета с розового на белый при нагревании (Рис. 226). При охлаждении исходная розовая окраска возвращается.

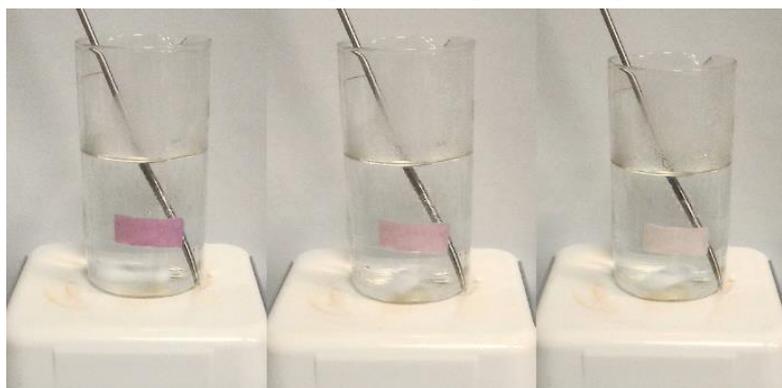


Рис. 226. Термохромный эффект плёнок ПС – Fe.

Исследование магнитного поведения плёнок показало, что при комнатной температуре образцы плёнок диамагнитны (Рис. 227). При термическом циклировании в вакууме пленки переходят в парамагнитное состояние в области 340К, полный переход в высокоспиновое состояние завершается около 350К. Обратный переход HS \rightarrow LS происходит между 320 и 300К. Вид магнитной кривой в целом аналогичен виду кривых для комплекса α - $[\text{Fe}(\text{ATrz})_3](\text{NO}_3)_2$, циклируемого в вакууме. Магнитное поведение образцов плёнок в запаянных ампулах показало переход в высокоспиновое состояние между 325 и 335К, в низкоспиновое – между 330 и 320К (Рис. 227). В первом термическом цикле узкий, в целом, гистерезис, всё же шире, чем в последующих термических циклах. Поведение образца плёнки в запаянной ампуле полностью аналогично поведению комплекса α - $[\text{Fe}(\text{ATrz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (включая несколько уширенный первый цикл). Интересно, что мы смогли осуществить переключение между двумя режимами спинового перехода (с гистерезисом в вакууме и практически без гистерезиса в запаянной ампуле), аналогичное осуществленному нами для комплекса $[\text{Fe}(\text{ATrz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (см. выше). Образец плёнки после циклирования в вакууме, где он показывает широкий гистерезис, запаивается в ампулу и при термическом циклировании показывает спиновый переход с

узким гистерезисом. Абсолютно аналогичные эффекты и переключение между режимами спинового перехода хорошо воспроизводятся при термическом циклировании в калориметрических экспериментах в открытых и закрытых тиглях. Отметим, что для переключения режима перехода с широким гистерезисом на практически безгистерезисный режим образец пленки после циклирования в вакууме может быть выдержан на воздухе в течение 15 мин – этого достаточно, чтобы при термическом циклировании в запаянной ампуле/закрытом тигле гистерезис практически исчез.

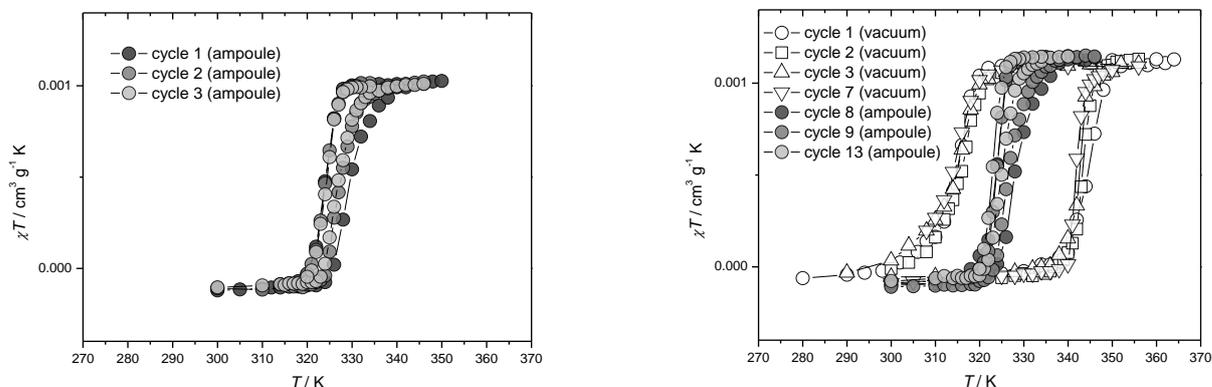


Рис. 227. Магнитные свойства плёнок ПС – Fe в запаянной ампуле (слева). Переключение режимов спинового перехода плёнок ПС – Fe (справа).

Эти данные показывают, что плёнки композитов ПС – Fe, так же, как и исходный комплекс, очень чувствительны к условиям термического циклирования и, видимо, в том числе, к сорбции паров воды (хотя в данном случае, в отличие от образцов комплексов, прирост массы при хранении образцов на воздухе после циклирования в вакууме определить невозможно, общая с образцами комплекса картина переключения режимов перехода делает такую версию предпочтительной).

Плёнки обладают высокой термической стабильностью. Исследование плёнок методом термогравиметрического анализа показало, что при их нагревании наблюдается эндо-эффект с максимумом при 346К, соответствующий спиновому переходу. Начало потери массы, связанное с экзотермическим эффектом, указывает на разложение комплекса при температурах выше 475К. Степень потери массы, связанная с разложением полимера, начинается с 650К и сопровождается эндо-эффектом.

Полученные пленки ПС – Fe оказались чувствительны к парам летучих кислот и аммиака. При выдерживании плёнок в парах HCl плёнки желтеют, при выдерживании в парах HBr, HNO₃ и NH₃ – окрашиваются в разные оттенки коричневого цвета. Визуально заметные изменения быстрее всего происходят в случае паров NH₃ – практически полное изменение окраски завершается в течение 10 мин. При выдерживании в парах HCl заметное изменение цвета с жёлтого на жёлто-розовый детектируется через 0.5 ч, при дальнейшем выдерживании происходит полное исчезновение розового оттенка, в результате чего плёнка желтеет. В случае выдерживания в парах HNO₃ заметное изменение окраски с розовой на светлую розово-коричневую фиксируется примерно через час наблюдений, в дальнейшем окраска становится светло-коричневой. Изменение окраски является самым долгим при выдерживании плёнки в парах HBr – это занимает около 2 ч. Плёнка становится розовато-коричневой, в дальнейшем она приобретает тёмно-коричневую окраску.

Завершая этот раздел, отметим, что предложенный нами метод пригоден для получения термохромных плёнок композита полистирол – [Fe(ATrz)₃](NO₃)₂·nH₂O. Хотя в данном случае

мы ограничились приготовлением и исследованием свойств плёнок, содержащих около 80 % полистирола и 20 % комплекса $[\text{Fe}(\text{ATrz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, предложенный нами метод легко распространить на приготовление плёнок и с другими содержаниями активного компонента – комплекса $[\text{Fe}(\text{ATrz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Исследования магнитных свойств плёнок показало их чувствительность к условиям эксперимента и обнаружило возможность обратимого переключения между режимами спинового перехода с гистерезисом и без него. Эти плёнки обнаружили чувствительность к парам летучих кислот и аммиака и выраженное вапохромное поведение (Рис. 228).

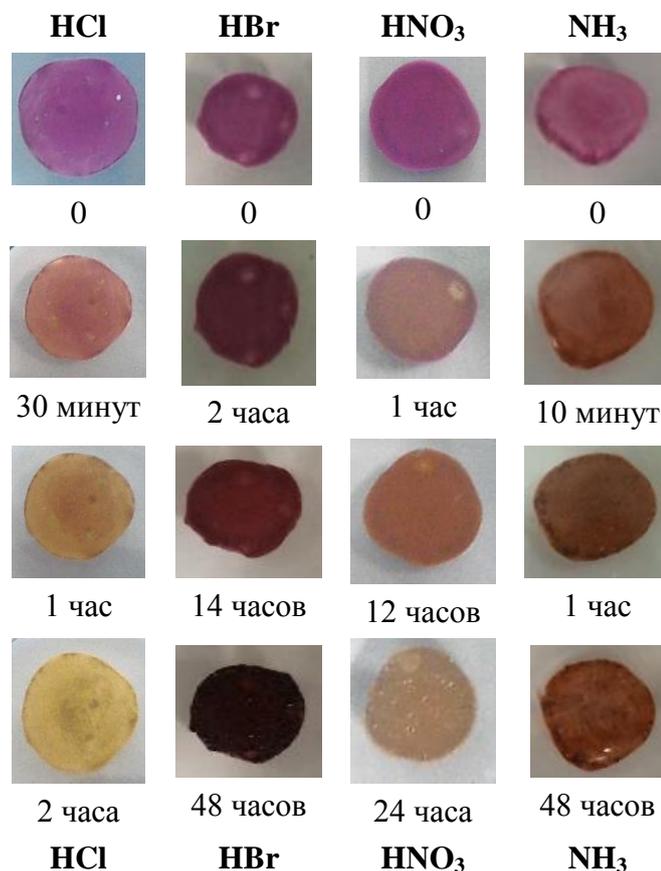


Рис. 228. Изменение цвета плёнок ПС – Fe при выдерживании в парах HCl, HBr, HNO₃ и NH₃.

4.2.4. Высокоспиновый комплекс железа(II) с 3,5-бис(пиримидин-2-ил)-4H-1,2,4-триазол-4-амином

В одном из предыдущих разделов, анализируя влияние, оказываемое заместителями в положениях 3 и 5 1,2,4-триазольного цикла на способ координации лиганда, мы отметили, что введение 2-пиридинильных групп в эти положения молекулы 4-амино-1,2,4-триазола приводит к изменению бидентатно-мостиковой координации на бидентатно-циклическую. Комплексы железа(II) с лигандом abpt и его аналогами весьма интенсивно исследовались различными группами исследователей как соединения, способные демонстрировать спиновый переход [383,384]. В свете этого нам было чрезвычайно интересно увидеть, как скажется переход от 2-пиридинильных групп в положениях 3 и 5 триазольного цикла к 2-пиримидинильным. Хотя пиримидин является более слабым σ -донором по сравнению с пиридином (что способствует стабилизации высокоспинового состояния), его более выраженные π -электроноакцепторные свойства способствуют стабилизации низкоспинового состояния. Кроме этого, поскольку при координации лиганда L^{20} , в отличие от abpt, возможно образование металлоцикла при одновременном сохранении внутримолекулярной водородной связи, мы полагали, что этот фак-

тор, способствующий уменьшению торсионного угла между донорными группами лиганда, будет благоприятствовать стабилизации низкоспинового состояния в комплексах железа(II).

Комплекс $[\text{FeL}^{20}_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ синтезировали по реакции тиоцианата железа(II) с лигандом L^{20} в метанольных растворах (Рис. 229) [385,386]. Принимая во внимание вероятную хелатирующую лигандную функцию L^{20} , а также возможность образования комплексов стехиометрии $\text{Fe} : \text{L}^{20} = 1 : 2$ либо, что менее вероятно в данных условиях в присутствии роданид-ионов, $1 : 3$, при синтезе использовали мольные соотношения $\text{Fe} : \text{L}^{20} = 1 : 4$ и $1 : 2$. Для образцов, полученных по этим методам, состав продукта отвечает формуле $\text{FeL}^{20}_2(\text{NCS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Комплекс устойчив на воздухе, малорастворим в органических растворителях – MeOH, EtOH, MeCN и их смесях.

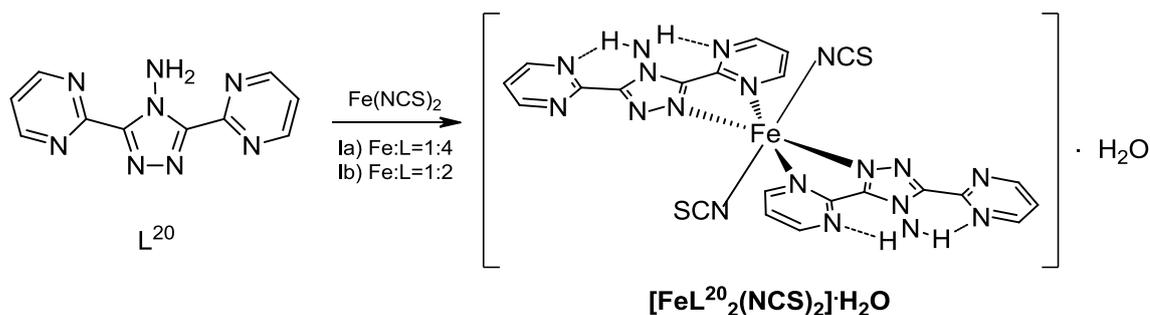


Рис. 229. Синтез и предполагаемое строение комплекса $[\text{FeL}^{20}_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Совокупность данных ИК-, электронной и мессбауэровской спектроскопии свидетельствует о том, что координационный узел атома железа в комплексе $[\text{FeL}^{20}_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ – искаженный октаэдр FeN_6 , а молекулы H_2O являются внешнесферными. Эти результаты дают основание для предположения об одноядерном строении комплекса $[\text{FeL}^{20}_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, подобном строению $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCS})_2]$ и других комплексов $[\text{Fe}(\text{abpt})_2\text{A}_2] \cdot n\text{Solv}$ (A = анион) [383,384].

По данным метода магнитной восприимчивости в интервале 80–300К комплекс $[\text{FeL}^{20}_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ является высокоспиновым. Значение $\mu_{\text{эф}}$ практически не меняется при изменении температуры и составляет ~ 5.3 М.Б. Дегидратация комплекса не приводит к изменению характера зависимости $\mu_{\text{эф}}(T)$.

В ИК-спектрах $[\text{FeL}^{20}_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и L^{20} наблюдаются полосы валентно-деформационных колебаний гетероциклических колец. Их положение в спектре $[\text{FeL}^{20}_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1580(пл), 1559, 1510(пл), 1491 cm^{-1}) изменилось по сравнению с их положением в спектре L^{20} (1560, 1550(пл), 1500(пл), 1466 cm^{-1}). Это указывает на координацию атомов N лиганда L^{20} к иону Fe^{2+} . В области колебаний связей металл-лиганд в спектре комплекса присутствуют интенсивные полосы колебаний $\nu(\text{Fe-N})$ (253 cm^{-1}) и $\delta(\text{N-Fe-N})$ (197 cm^{-1}). Положение данных полос является типичным для высокоспиновых соединений Fe(II) с азотсодержащими гетероциклическими лигандами [387,388]. В высокочастотной области спектра комплекса присутствует малоинтенсивная полоса $\nu(\text{OH})$ (3491 cm^{-1}), ее положение характерно для молекул кристаллизационной воды, не входящих во внутреннюю сферу. В спектре $[\text{FeL}^{20}_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ выделены полосы колебаний координированного аниона: интенсивная полоса $\nu(\text{NC})$ (2067 cm^{-1}), малоинтенсивная полоса $\nu(\text{CS})$ (~ 810 cm^{-1}), полоса средней интенсивности $\delta(\text{NCS})$ (476 cm^{-1}). Их положение свидетельствует об N-координации аниона NCS^- . Таким образом, по данным ИК-спектроскопии, координационный узел иона Fe^{2+} сформирован атомами N молекул L и анионов NCS^- .

В спектре диффузного отражения комплекса $[\text{FeL}^{20}_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ в области $8000 - 14000 \text{ см}^{-1}$ наблюдается асимметричная полоса поглощения с максимумом при 10800 см^{-1} и плечом при $\sim 9500 \text{ см}^{-1}$ (Рис. 230), соответствующая $d-d$ -переходу ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ в слабом искаженно-октаэдрическом поле лигандов для хромофора FeN_6 . Для сравнения приводится СДО комплекса $\text{Fe}(\text{ATrz})_3\text{SiF}_6$ (Рис. 230), высокоспинового при комнатной температуре и переходящего в низкоспиновое состояние при охлаждении ($T_c \uparrow = 254\text{K}$, $T_c \downarrow = 241\text{K}$). Известно, что энергия перехода ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ равна параметру кристаллического поля $10Dq$. Поэтому величину параметра $10Dq$ для комплекса $[\text{FeL}^{20}_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ можно оценить, как 10800 см^{-1} . Сдвиг полосы ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ в спектре комплекса $[\text{FeL}^{20}_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ в низкочастотную область по сравнению с ее положением в спектре $\text{Fe}(\text{ATrz})_3\text{SiF}_6$ ($\sim 12000 \text{ см}^{-1}$) свидетельствует о меньшей величине кристаллического поля для $[\text{FeL}^{20}_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Это согласуется с тем, что, в отличие от $\text{Fe}(\text{ATrz})_3\text{SiF}_6$, комплекс $[\text{FeL}^{20}_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ остается высокоспиновым в интервале $80-300\text{K}$. Асимметрию полосы перехода ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ в спектре комплекса $[\text{FeL}^{20}_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ можно связать с более сильным искажением октаэдрического узла FeN_6 в $[\text{FeL}^{20}_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ по сравнению с $\text{Fe}(\text{ATrz})_3\text{SiF}_6$. Дегидратация комплекса $[\text{FeL}^{20}_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ не приводит к изменению электронного спектра. Это свидетельствует, во-первых, о равенстве параметров $10Dq$ для исходного комплекса $[\text{FeL}^{20}_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и продукта его дегидратации и, во-вторых, о нахождении молекул воды во внешней сфере (что согласуется с данными ИК-спектроскопии) и ее незначительном вкладе в величину кристаллического поля.

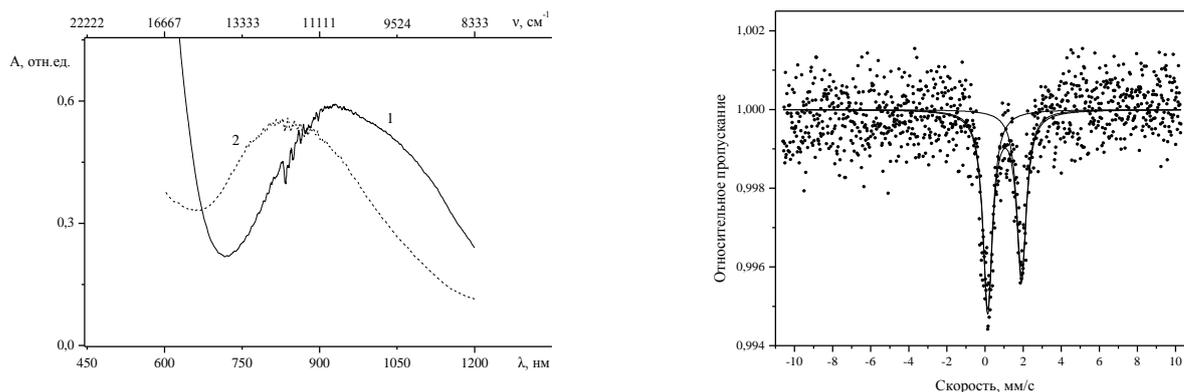


Рис. 230. Спектры диффузного отражения комплексов $[\text{FeL}^{20}_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1) и $\text{Fe}(\text{ATrz})_3\text{SiF}_6$ (2) (слева). Мёсбауэровский спектр комплекса $[\text{FeL}^{20}_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (справа).

Мёсбауэровский спектр комплекса $[\text{FeL}^{20}_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Рис. 230) является асимметричным квадрупольным дублетом. Его параметры (изомерный сдвиг (δ) относительно $\alpha\text{-Fe}$, квадрупольное расщепление (ε), ширины линий ($\Gamma_{1,2}$), отношение интегральных интенсивностей компонент (R)): $\delta = 1.03 \pm 0.01 \text{ мм/с}$, $\varepsilon = 1.78 \pm 0.02 \text{ мм/с}$, $\Gamma_{1,2} = 0.61 \pm 0.02 \text{ мм/с}$, $R = 1.22 \pm 0.03$. Параметры спектра комплекса $\text{Fe}(\text{ATrz})_3\text{SiF}_6$, приводимые для сравнения, составляют: $\delta = 1.04 \pm 0.01 \text{ мм/с}$, $\varepsilon = 2.78 \pm 0.02 \text{ мм/с}$, $\Gamma_{1,2} = 0.30 \pm 0.02 \text{ мм/с}$, $R = 1.12 \pm 0.03$. Известно, что интегральная асимметрия линий в комплексах железа(II) с 1,2,4-триазолами является следствием динамической анизотропии колебаний атома Fe (эффект Гольданского-Карягина). Значительную асимметрию линий в спектре $[\text{FeL}^{20}_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ также можно объяснить динамической асимметрией колебаний атомов Fe. Изомерный сдвиг и квадрупольное расщепление для комплекса $\text{Fe}(\text{ATrz})_3\text{SiF}_6$ являются типичными для координационных соединений железа(II) с 1,2,4-триазолами. Изомерный сдвиг для $[\text{FeL}^{20}_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ является практически таким же, как и для $\text{Fe}(\text{ATrz})_3\text{SiF}_6$, а квадрупольное расщепление существенно меньше. Равен-

ство изомерных сдвигов в $[\text{FeL}^{20}_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{ATrz})_3\text{SiF}_6$ говорит о том, что ковалентность связей Fe–N в данных комплексах является одинаковой. Различие квадрупольных расщеплений свидетельствует, в свою очередь, о том, что степень искажения координационных узлов FeN_6 в $[\text{FeL}^{20}_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{ATrz})_3\text{SiF}_6$ различается. Данные электронной спектроскопии для $[\text{FeL}^{20}_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{ATrz})_3\text{SiF}_6$ дают основание считать, что понижение ϵ при переходе от $\text{Fe}(\text{ATrz})_3\text{SiF}_6$ к $[\text{FeL}^{20}_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ связано с более сильным искажением координационного узла FeN_6 в $[\text{FeL}^{20}_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ по сравнению с $\text{Fe}(\text{ATrz})_3\text{SiF}_6$. Более широкими в мессбауэровском спектре $[\text{FeL}^{20}_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ по сравнению со спектром $\text{Fe}(\text{ATrz})_3\text{SiF}_6$ являются и линии дублета. Уширение линий дублета связано со структурой координационного узла FeN_6 и свидетельствует о некоторой вариации степени его искажения для различных центров в $[\text{FeL}^{20}_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Это говорит об определенном разупорядочении структуры соединения $[\text{FeL}^{20}_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Полученные нами результаты свидетельствуют в весьма слабом поле лиганда L^{20} , стабилизирующего высокоспиновое состояние иона Fe^{2+} во всем исследованном диапазоне температур. Видимо, ослабление σ -донорных свойств лиганда при переходе от лиганда abpt к лиганду L^{20} оказалось превалирующим фактором, оказывающим наибольшее влияние на поле лигандов. В свете этого представляет интерес решить вопрос о положении нового лиганда L^{20} в спектроскопическом ряду лигандов. Для этого можно сравнить величины параметра $10Dq$ для дегидратированного комплекса $[\text{FeL}^{20}_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и комплексов $\text{Fe}(\text{NCS})_2$ с азотсодержащими гетероциклическими лигандами. Так, оценки параметра $10Dq$ для комплексов $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ и $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{NCS})_2]$, высокоспиновых при комнатной температуре и подвергающихся СП при низких температурах ($T_c=174\text{K}$ для $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$, $T_c=215\text{K}$ для $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{NCS})_2]$), составляют 11900 см^{-1} (для $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$) [389] и 11200 см^{-1} (для $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{NCS})_2]$) [390]. Это свидетельствует о том, что как phen, так и bipy являются лигандами более сильного поля, чем L^{20} . Насколько нам известно, данные электронной спектроскопии для комплекса $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCS})_2]$ (abpt является пиридилным аналогом L^{20}) в литературе отсутствуют. Это не позволяет оценить величину $10Dq$, однако, тот факт, что в комплексе $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCS})_2]$ наблюдается спиновый переход ($T_c = 186\text{K}$ [391], $T_c = 180\text{K}$ [392]), говорит о более сильном поле abpt по сравнению с полем L^{20} . Это, по-видимому, обусловлено тем, что пиридилные атомы N являются более эффективными донорами неподеленной электронной пары по сравнению с пиримидинильными.

Значение $10Dq$ для комплекса $[\text{FeL}^{20}_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, а также продукта его дегидратации – $[\text{FeL}_2(\text{NCS})_2]$, ($\sim 10800\text{ см}^{-1}$) несколько выходит за нижнюю границу интервала $11000\text{--}12500\text{ см}^{-1}$, в котором должны находиться величины $10Dq$ для высокоспиновых комплексов железа(II), переходящих в низкоспиновое состояние при охлаждении. Вероятно, проблема получения координационных соединений железа(II) на основе L^{20} , демонстрирующих спиновый переход, может быть решена путем введения во внутреннюю сферу комплекса вспомогательного лиганда, обеспечивающего реализацию более сильного кристаллического поля по сравнению с таковым в комплексе $[\text{FeL}^{20}_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Альтернативный вариант – поиск других полиморфных модификаций комплекса $[\text{FeL}^{20}_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Влияние структуры полиморфов комплекса $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCS})_2]$ на их магнитные свойства в литературе известно – полиморф А обладает спиновым переходом, полиморф В является высокоспиновым [393].

Хотя нам и не удалось получить комплекс железа(II), проявляющий спиновый переход, с пиримидинильным аналогом лиганда abpt в связи с более слабым полем пиримидинового ли-

ганда, внедрение пиримидинового фрагмента в молекулы N,N,N-тридентатных лигандов оказалось исключительно плодотворным шагом для синтеза комплексов железа(II), демонстрирующих спиновый переход в очень широком температурном интервале – от азотных до 500К. Наши подходы к решению проблемы слабого поля пиримидинового фрагмента и полученные результаты обсуждаются в следующих разделах.

4.3. Комплексы железа(II) с N,N,N-тридентатными лигандами

4.3.1. Комплексы железа(II) с 2,4(6)-бис(1H-пиразол-1-ил)пиримидинами

Одноядерные комплексы железа(II) с 2,4(6)-бис(1H-пиразол-1-ил)пиримидинами, рассматриваемые в данном разделе диссертации, являются новым классом комплексов железа(II) с N,N,N-тридентатными лигандами. Работа в этой области представляла собой наш первый шаг в направлении синтеза комплексов, обладающих спиновым переходом, на основе лигандов – тридентатных производных пиримидина. Начиная эту работу, мы были вдохновлены результатами Халкроу, который показал, что одноядерные комплексы железа(II) с аналогичными N,N,N-тридентатными лигандами – 2,6-бис(1H-пиразол-1-ил)пиридинами, являются перспективными объектами для поиска спинового перехода [394-434]. Мы понимали, что пиримидин является более слабым σ -донором по сравнению с пиридином, поэтому замена центрального пиридинового фрагмента в трёхъядерной структуре лиганда приведёт к ослаблению поля лигандов, что будет способствовать относительной стабилизации высокоспинового состояния. Однако, при такой замене надо учитывать и другой фактор, а именно тот факт, что пиримидин имеет более выраженные π -акцепторные свойства, чем пиридин, а этот фактор способствует росту поля лигандов. Поэтому общий итог замены центрального пиридинового цикла на пиримидиновый предсказать без проведения соответствующих экспериментов было бы затруднительно. Определённым доводом, который подерживал нас, был тот факт, что комплексы железа(II) с 2,6-бис(пиразолил)пиразинами могут демонстрировать спиновый переход [435-441]. Отличие между 2,4(6)-бис(1H-пиразол-1-ил)пиримидинами и 2,6-бис(пиразолил)пиразинами заключается, по сути дела, только в расположении атомов азота в центральном шестичленном цикле молекулы лиганда. При этом протонированный пиримидин является более слабой кислотой по сравнению с протонированным пиразином ($pK_a = 1.30$ для протонированного пиримидина и 0.6 для пиразина). Это указывает на то, что пиримидин является более эффективным σ -донором по сравнению с пиразином.

Синтез комплексов. Комплексы железа(II) с лигандами L^{21} , L^3 , L^{22} , L^7 и L^{45} синтезировали по реакциям соответствующих солей железа(II) с лигандами в спиртовых средах (смеси MeOH/EtOH, EtOH, *i*PrOH) при комнатной температуре [231,442]. Принимая во внимание N,N,N-тридентатную координацию лигандов и необходимость получения октаэдрического координационного узла FeN_6 как предпосылки для реализации спинового перехода, во всех случаях мы применяли мольное соотношение $Fe : L = 1 : 2$. При этом, если противоионами были такие анионы, как перхлорат и трифторметилсульфонат, мы выделяли комплексы стехиометрии $Fe : L = 1 : 2 - \alpha-[FeL^{21}_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$, $\beta-[FeL^{21}_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$, $[FeL^{21}_2](BF_4)_2 \cdot H_2O$, $[FeL^3_2](ClO_4)_2 \cdot EtOH$, $[FeL^3_2](CF_3SO_3)_2$, $[FeL^{22}_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$, $[FeL^{22}_2](BF_4)_2 \cdot H_2O$, $[FeL^{45}_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$, $[FeL^7_2](BF_4)_2 \cdot H_2O$.

Учитывая тот факт, что условия синтеза могут сильно влиять на магнитные свойства комплексов железа(II), мы уделили внимание этому фактору. В некоторых случаях влияние

условий синтеза на магнитные свойства связано с образованием полиморфных/сольватоморфных модификаций одного и того же комплекса. Этот тип влияния проявился на комплексе перхлората железа(II) с лигандом L^{21} – использование смеси MeOH/EtOH приводит к получению фазы α - $[\text{FeL}^{21}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, тогда как использование EtOH и *i*PrOH приводит к выделению фазы β - $[\text{FeL}^{21}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Рис. 231). Образование этих фаз в данных условиях хорошо воспроизводится и может легко контролироваться методом рентгенофазового анализа. Магнитные измерения показали, что только фаза α - $[\text{FeL}^{21}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ подвергается спиновому переходу, тогда как фаза β - $[\text{FeL}^{21}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ остаётся высокоспиновой. Принимая во внимание этот аспект синтеза, для получения комплексов с лигандом L^{22} – аналогом лиганда L^{21} , содержащим в положении 6 пиримидинового цикла фенильную группу вместо метильной, в качестве растворителя мы использовали MeOH.

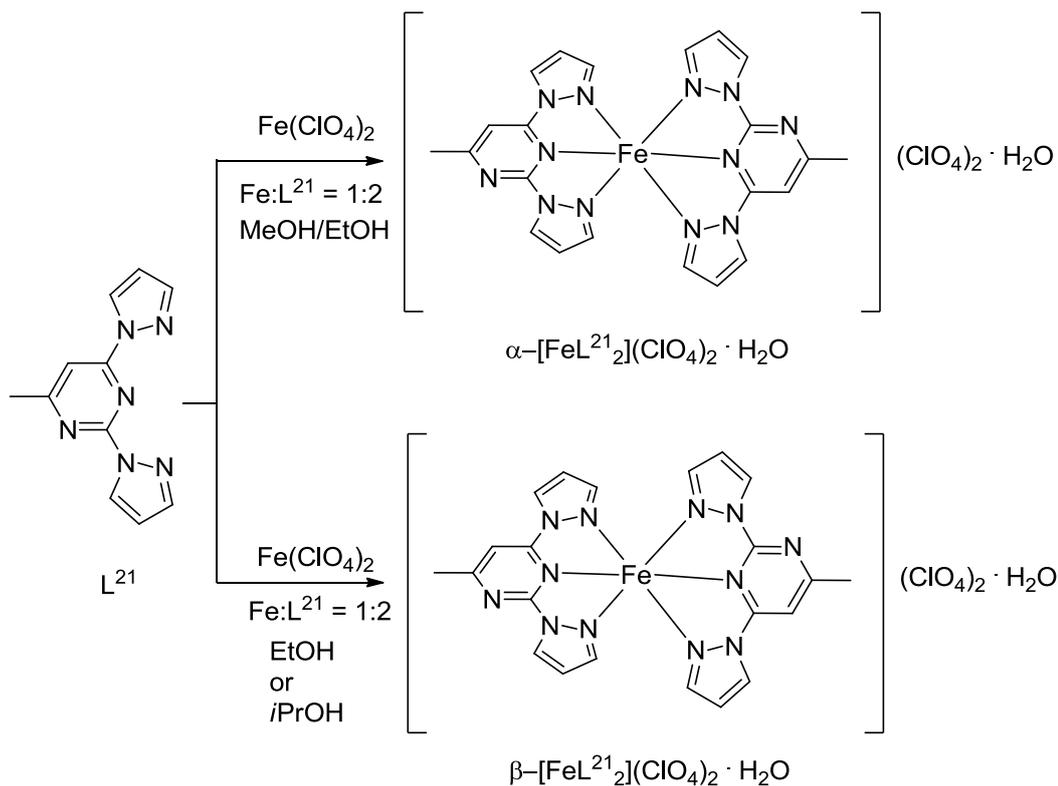


Рис. 231. Синтез полиморфов α - $[\text{FeL}^{21}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и β - $[\text{FeL}^{21}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Образцы комплекса $[\text{FeL}^3_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ могут быть получены двумя способами – по реакции $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ и L^3 в этаноле, или по реакции FeCl_2 и L^3 в присутствии $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{ClO}_4$, как источника перхлорат-ионов, в этаноле. Оба способа приводят к образованию одной и той же фазы $[\text{FeL}^3_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Попытки синтеза комплекса $[\text{FeL}^{21}_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (аналог $[\text{FeL}^3_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$) не увенчались успехом вследствие высокой растворимости комплекса в спиртовых средах. Заметим, что растворимость $[\text{FeL}^3_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ в EtOH также велика, что приводит к низкому выходу целевого продукта. В отличие от комплексов трифторметилсульфоната железа(II), перхлоратные комплексы α - $[\text{FeL}^{21}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, β - $[\text{FeL}^{21}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{FeL}^3_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ являются менее растворимыми, в том числе и в относительно полярных смесях MeOH/EtOH.

Попытки синтеза комплексов хлорида и тиоцианата железа(II), имеющих молярное соотношение $\text{Fe} : \text{L} = 1 : 2$, не привело к успеху. Во всех случаях при использовании этих солей мы получали продукты состава $1 : 1$ – $[\text{FeL}^3\text{Cl}_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{FeL}^3(\text{NCS})_2]$ и $[\text{FeL}^7\text{Cl}_2]$. Образование этих комплексов вместо гипотетических $[\text{FeL}_2]\text{A}_2$ ($\text{L} = L^3, L^7, \text{A} = \text{Cl}, \text{NCS}$) может быть объяс-

нено неспособностью хлорид- и тиоцианат-ионов осадить крупные катионы $[\text{FeL}_2]^{2+}$ и, кроме того, выраженной способностью этих анионов выступать в качестве лигандов (Рис. 232).

Попытки получения комплексов железа(II) с 2,4-бис(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинами в виде монокристаллов, пригодных для проведения рентгеноструктурного анализа, не увенчались успехом. Вместе с тем, данные косвенных методов (ИК-спектроскопия, мёсбауэровская спектроскопия, электронная спектроскопия) позволяют предполагать, что для комплексов железа(II), имеющих стехиометрию металл-лиганд 1 : 2, координационный узел представляет собой октаэдр FeN_6 , анионы и молекулы растворителей находятся во внешней сфере. Комплексы $[\text{FeL}^3\text{A}_2]$ ($\text{A} = \text{Cl}, \text{NCS}$) и $[\text{FeL}^7\text{Cl}_2]$, являются, по-видимому, пятикоординированными.

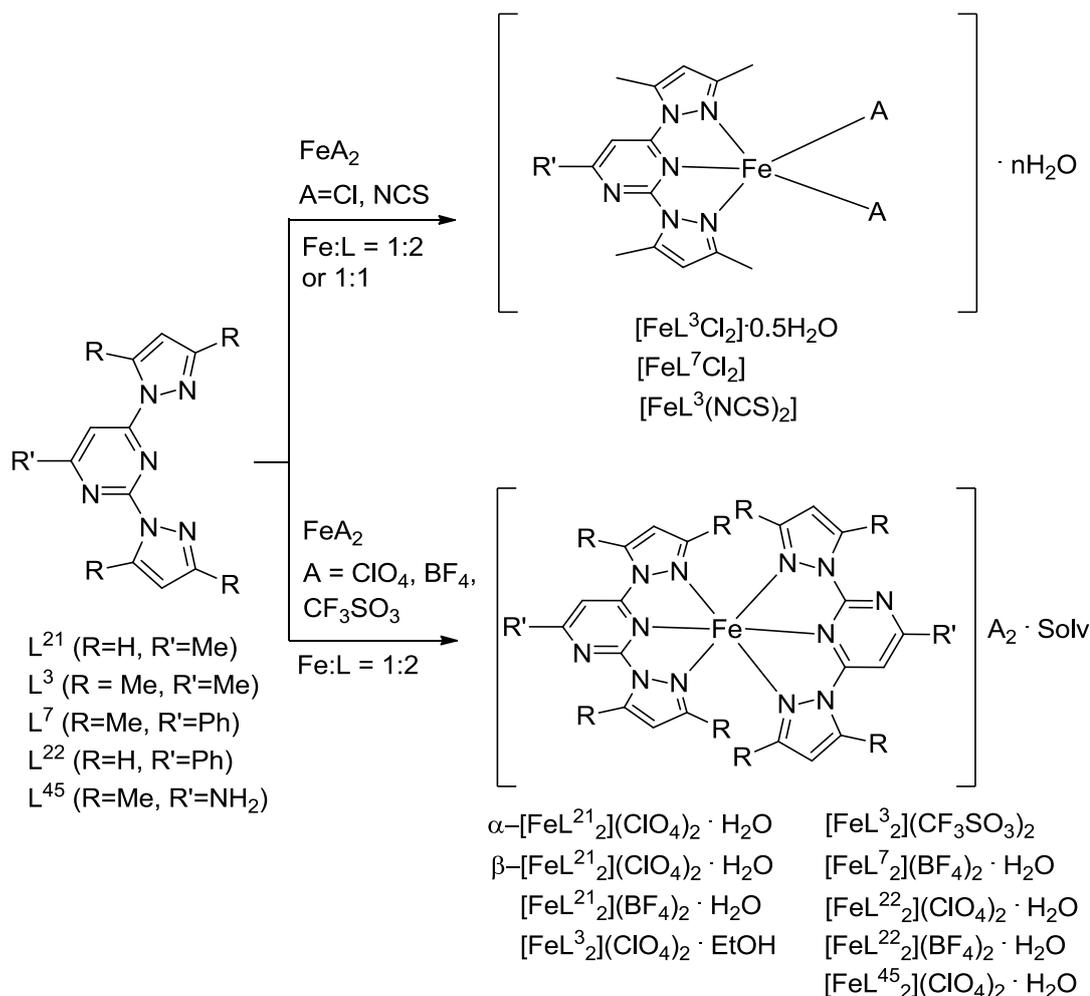


Рис. 232. Синтез комплексов железа(II) с лигандами $\text{L}^{21}, \text{L}^3, \text{L}^7, \text{L}^{22}, \text{L}^{45}$.

Спиновый переход в комплексах с 2,4(6)-бис(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинами. Магнитная восприимчивость комплекса $\alpha\text{-}[\text{FeL}^{21}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, показавшего спиновый переход, изучалась в термическом цикле, состоявшем из охлаждения и нагревания образца. Изменение значений $\chi_{\text{M}}T$ при изменении температуры указывает на спиновый переход $\text{HS} \leftrightarrow \text{LS}$ (Рис. 233). При 300К величина $\chi_{\text{M}}T$ составляет $3.45 \text{ см}^3 \text{ К моль}^{-1}$ ($\mu_{\text{эф}} = 5.25 \text{ М.Б.}$) что соответствует квинтетному спиновому состоянию ($S = 2$). При охлаждении до 140К значения $\chi_{\text{M}}T$ меняются мало, но по достижении этой температуры начинается более резкое изменение $\chi_{\text{M}}T$. Температура спинового перехода $T_{1/2}$ составляет 150К. После 100К значения $\chi_{\text{M}}T$ падают медленно и достигают $0.34 \text{ см}^3 \text{ К моль}^{-1}$ при 80К ($\mu_{\text{эф}} = 1.65 \text{ М.Б.}$). Таким образом, при 80К образец остаётся слабо парамагнитным. Остаточная высокоспиновая фракция, α_{HS} , которая может

быть оценена по уравнению $\alpha_{\text{HS}} = (\chi_{\text{MT}})/(\chi_{\text{MT}})_{\text{HS}} = [\mu_{\text{эф}}/\mu_{\text{эф,HS}}]^2$, где $(\chi_{\text{MT}})_{\text{HS}}$ и $\mu_{\text{эф,HS}}$ представляют χ_{MT} и эффективный магнитный момент высокоспиновой фазы, составляет примерно 0.10 при 80К. При нагревании образца ход магнитной кривой хорошо воспроизводится, гистерезисных эффектов не наблюдается. При охлаждении до 98К дифрактограмма образца $\alpha\text{-[FeL}^{21}_2\text{](ClO}_4\text{)}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ практически не изменяется, что показывает отсутствие структурного фазового перехода для этого комплекса при спиновом переходе. Наблюдается лишь небольшой сдвиг рефлексов в сторону больших углов, что указывает на некоторое сжатие ячейки при охлаждении. Отсутствие структурного фазового перехода для рассматриваемого соединения подтверждается и калориметрическими данными (см. ниже). Хорошо известно, что дегидратация соединений железа(II), обладающих спиновым переходом, может радикально менять их магнитные свойства. Учитывая этот момент, мы исследовали магнитные свойства этого комплекса в вакууме и обнаружили, что они практически идентичны свойствам исходного гидрата $\alpha\text{-[FeL}^{21}_2\text{](ClO}_4\text{)}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Исследования магнитных свойств второй полиморфной модификации этого комплекса, $\beta\text{-[FeL}^{21}_2\text{](ClO}_4\text{)}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, осаждённой из EtOH и *i*PrOH, показали сильное отличие магнитных свойств от $\alpha\text{-[FeL}^{21}_2\text{](ClO}_4\text{)}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$. Образцы фазы $\beta\text{-[FeL}^{21}_2\text{](ClO}_4\text{)}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ остаются высокоспиновыми в интервале 80–300К со значениями χ_{MT} около 3.43 – 3.49 см³ К моль⁻¹ ($\mu_{\text{эф}} = 5.24 - 5.28$ М.Б.) (Рис. 233).

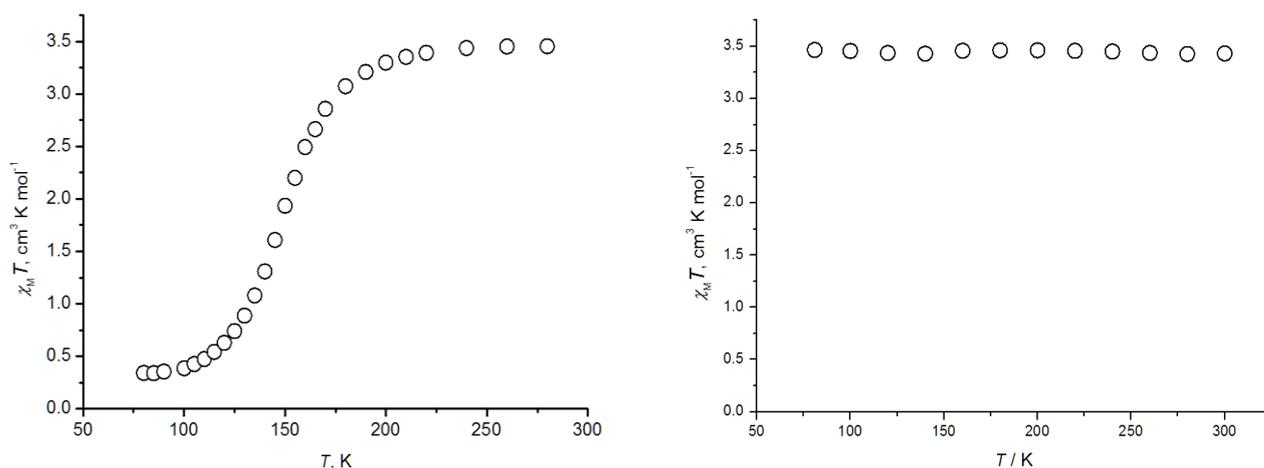


Рис. 233. Магнитные свойства комплексов $\alpha\text{-[FeL}^{21}_2\text{](ClO}_4\text{)}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (слева) и $\beta\text{-[FeL}^{21}_2\text{](ClO}_4\text{)}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (справа).

Исследования магнитных свойств комплексов с лигандом L^{22} , содержащим незамещённые пиразольные группы и фенильную группу в положении 6 пиримидинового цикла показали наличие спинового перехода в перхлоратном комплексе $[\text{FeL}^{22}_2\text{](ClO}_4\text{)}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Рис. 234). По сравнению со своим аналогом – комплексом $\alpha\text{-[FeL}^{21}_2\text{](ClO}_4\text{)}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, он хоть и показывает постепенный спиновый переход, но при несколько более низких температурах. Интересно отметить, что оба тетрафтороборатных комплекса – $[\text{FeL}^{21}_2\text{](BF}_4\text{)}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{FeL}^{22}_2\text{](BF}_4\text{)}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ – не обладают спиновым переходом и остаются высокоспиновыми в интервале температур 80 – 300К. Такое наблюдение является несколько необычным, поскольку, как правило, перхлорат-ионы способствуют относительной стабилизации высокоспинового состояния комплексов и смещают спиновый переход в область более низких температур по сравнению с тетрафтороборатными аналогами.

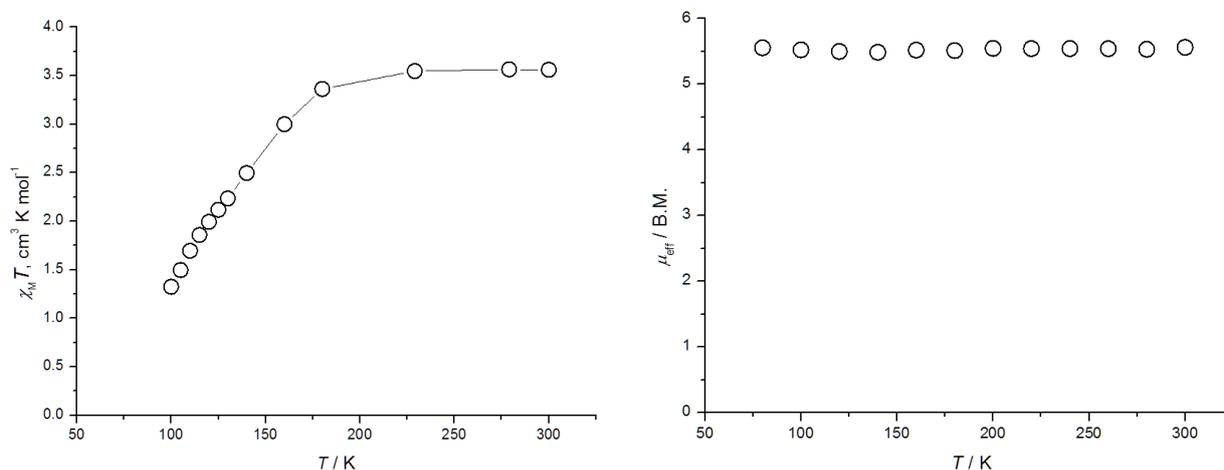


Рис. 234. Магнитные свойства комплексов $[\text{FeL}^{22}](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (слева) и $[\text{FeL}^{22}](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (справа).

Исследования магнитных свойств остальных комплексов, имеющих стехиометрию как 1 : 2, так и 1 : 1, не выявили спинового перехода. Все комплексы являются высокоспиновыми, значения $\chi_M T$ составляют $3.25 - 3.65 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ и не проявляют сколько-нибудь заметной зависимости от температуры ($\mu_{\text{эф}} = 5.1 - 5.4 \text{ М.Б.}$)

Комплексы $\alpha\text{-}[\text{FeL}^{21}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{FeL}^{22}](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ обнаруживает выраженный термохромизм (жёлтый (HS) \leftrightarrow оранжево-красный (LS)) при охлаждении. Остальные комплексы железа(II) с 2,4-бис(1H-пиразол-1-ил)пиримидинами не проявляют термохромных эффектов. Эти наблюдения прекрасно согласуются с вышеописанными магнитными свойствами этих соединений.

Термодинамические свойства комплекса $\alpha\text{-}[\text{FeL}^{21}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. На зависимости $C_p(T)$ для комплекса $\alpha\text{-}[\text{FeL}^{21}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ между 90 и 175K наблюдается размытая аномалия с максимумом около 150K (Рис. 235). Температурный диапазон этой аномалии хорошо совпадает с интервалом спинового перехода в комплексе $\alpha\text{-}[\text{FeL}^{21}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Это свидетельствует о связи этой аномалии со спиновым переходом. Вид аномалии нехарактерен для фазовых переходов первого рода. Это согласуется с данными рентгенографического исследования комплекса $\alpha\text{-}[\text{FeL}^{21}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 300K и при 98K. Для оценки регулярной части теплоёмкости в области аномалии, $C_p(\text{reg})$, проводилась линейная интерполяция. Энтальпию и энтропию спинвого перехода оценивали по формулам $\Delta_{\text{trs}}H = \int \Delta C_p dT$ и $\Delta_{\text{trs}}S = \int (\Delta C_p/T) dT$, гдк $\Delta C_p = C_p - C_p(\text{reg})$, в интервале температур 90 – 175K. Они равны, соответственно, $5.50 \text{ кДж моль}^{-1}$ и $42.0 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$. Принимая во внимание погрешность, связанную с выделением регулярной части теплоёмкости в области аномалии, мы оцениваем погрешность величин $\Delta_{\text{trs}}H$ и $\Delta_{\text{trs}}S$ в 10–20 %. Оцененное значение энтропии заметно превосходит чисто электронный вклад в энтропию, связанный с изменением мультиплетности (для Fe(II) $\Delta_{\text{el}}S = R \ln 5 = 13.38 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$). Это свидетельствует о заметном структурном вкладе в $\Delta_{\text{trs}}S$.

ИК-спектроскопия. Полосы валентно-деформационных колебаний гетероароматических колец в спектрах комплексов железа(II) меняют свои положения по сравнению со спектрами свободных лигандов L^{21} и L^3 . Низкочастотная область спектров содержит полосы валентных колебаний Fe–N. Это указывает на координацию молекул пиразолилпиримидиновых лигандов к ионам Fe^{2+} . Низкочастотная область спектра комплекса $[\text{FeL}^3\text{Cl}_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ содержит также полосы, которые могут быть связаны с валентными колебаниями Fe–Cl, указывая на координацию хлоридо-лигандов в этом комплексе. В спектре комплекса $[\text{FeL}^3(\text{NCS})_2]$ присутствуют полосы, связанные с колебаниями координированного тиоцианат-иона: интенсивная

полоса $\nu(\text{NC})$ (2067 cm^{-1}) и полоса $\delta(\text{NCS})$ (480 cm^{-1}) средней интенсивности. Положение этих полос информативно об N-координации иона NCS^- . Анионы ClO_4^- , BF_4^- , CF_3SO_3^- по спектральным данным являются внешнесферными. В высокочастотной области спектров комплексов, содержащих молекулы H_2O или EtOH , наблюдаются широкие полосы $\nu(\text{OH})$ в области $3430 - 3600 \text{ cm}^{-1}$. Это свидетельствует о внешнесферном характере этих сольватных молекул.

Для того чтобы проследить за динамикой спинового перехода $\text{HS} \leftrightarrow \text{LS}$ в комплексе $\alpha\text{-}[\text{FeL}^{21}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ мы зарегистрировали ИК-спектры этого комплекса (в низкочастотной области, т.е. в области колебаний металл-лиганд) при разных температурах (Рис. 235). Интенсивность полосы с максимумом при 264 cm^{-1} , которая может быть приписана валентным колебаниям $\text{Fe}_{\text{HS}}-\text{N}$, уменьшается при охлаждении. Этот процесс сопровождается одновременным ростом интенсивности полосы с максимумом при 296 cm^{-1} , которая, по-видимому, связана с валентными колебаниями $\text{Fe}_{\text{LS}}-\text{N}$. При нагревании все изменения воспроизводятся в обратном направлении, гистерезисных эффектов не наблюдается.

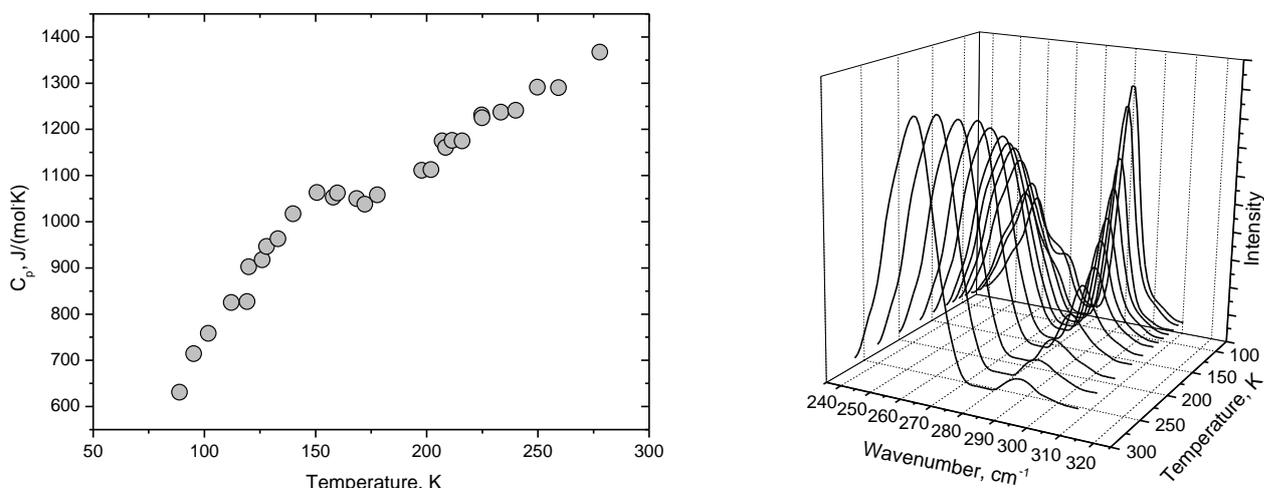


Рис. 235. Температурная зависимость C_p (слева) и интенсивности полос колебаний $\text{Fe}_{\text{HS}}-\text{N}$ и $\text{Fe}_{\text{LS}}-\text{N}$ (справа).

Мёссбауэровская и электронная спектроскопия. Параметры спектров (изомерный сдвиг (δ) относительно $\alpha\text{-Fe}$, квадрупольное расщепление (ϵ), ширина линии на полувысоте ($\Gamma_{1,2}$)) приведены в таблице 20 и на рисунках 236, 237.

Таблица 20. Параметры мёссбауэровских спектров некоторых комплексов железа(II).

Комплекс	T, K	Спиновое состояние	δ , мм/с	ϵ , мм/с	$\Gamma_{1,2}$, мм/с
$[\text{FeL}^{21}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	295	HS	0.97 ± 0.01	0.97 ± 0.02	0.47 ± 0.02
	78	LS (90 %)	0.43 ± 0.01	0.87 ± 0.02	0.42 ± 0.02
		HS (10 %)	1.07 ± 0.05	1.80 ± 0.10	0.43 ± 0.10
$[\text{FeL}^3_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{EtOH}$	295	HS	0.97 ± 0.01	1.21 ± 0.02	0.31 ± 0.02
	78	HS	1.10 ± 0.01	1.75 ± 0.02	0.53 ± 0.02
$[\text{FeL}^3_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	295	HS	0.98 ± 0.01	1.41 ± 0.02	0.33 ± 0.02
$[\text{FeL}^3\text{Cl}_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	295	HS	0.96 ± 0.01	1.91 ± 0.02	0.43 ± 0.02
$[\text{FeL}^3(\text{NCS})_2]$	295	HS	0.93 ± 0.01	1.76 ± 0.02	0.41 ± 0.02

Значения изомерного сдвига при комнатной температуре, $\delta(295\text{K})$, практически идентичны для всех комплексов и свидетельствуют о высокоспиновом состоянии иона Fe^{2+} в комплексах. Эти параметры близки параметрам, найденным Халкром для комплексов с 2,6-бис(1H-пиразол-1-ил)пиридиновыми лигандами [402]. Изомерный сдвиг при охлаждении, $\delta(78\text{K})$, для высокоспинового комплекса $[\text{FeL}^3_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{EtOH}$ больше, чем $\delta(295\text{K})$, что связано с нормальным температурным сдвигом полосы поглощения. Значения $\epsilon(295\text{K})$ для всех ком-

плексов попадают в интервал, типичный для высокоспиновых комплексов. При этом значения квадрупольного расщепления для комплексов стехиометрии 1 : 2, не обладающих спиновым переходом, больше, чем это значение для комплекса $\alpha\text{-[FeL}^{21}\text{]}(\text{ClO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, проявляющего спиновый переход при охлаждении. Эти завышенные значения $\varepsilon(295\text{K})$ указывают на большую степень искажения координационного узла в этих высокоспиновых комплексах по сравнению с комплексом $\alpha\text{-[FeL}^{21}\text{]}(\text{ClO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$. Выраженный рост значения ε для комплекса $[\text{FeL}^3_2](\text{ClO}_4)_2\cdot\text{EtOH}$ при охлаждении типичен для высокоспиновых комплексов железа(II).

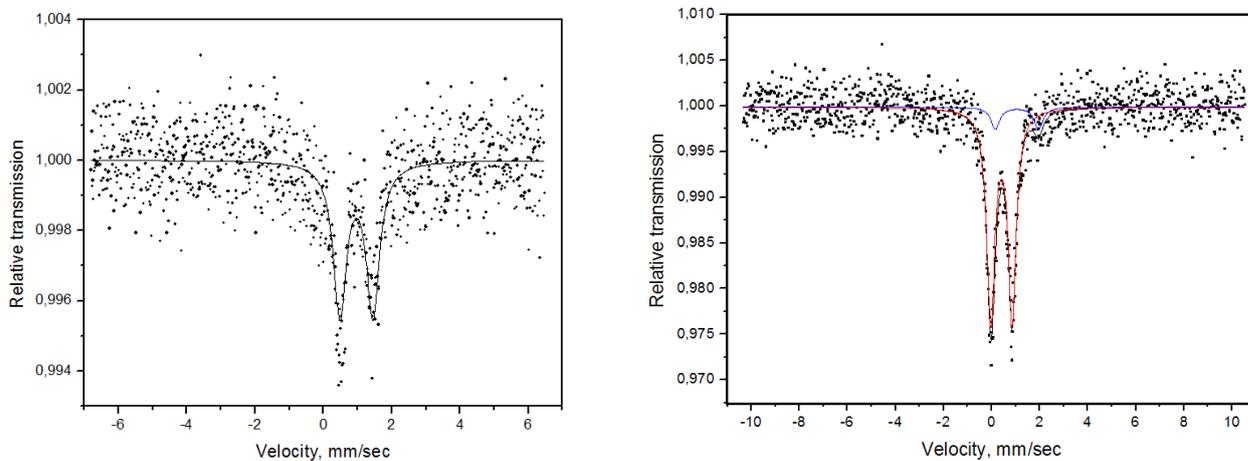


Рис. 236. Мёссбауэровские спектры комплекса $\alpha\text{-[FeL}^{21}\text{]}(\text{ClO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ при 295К (слева) и 78К (справа).

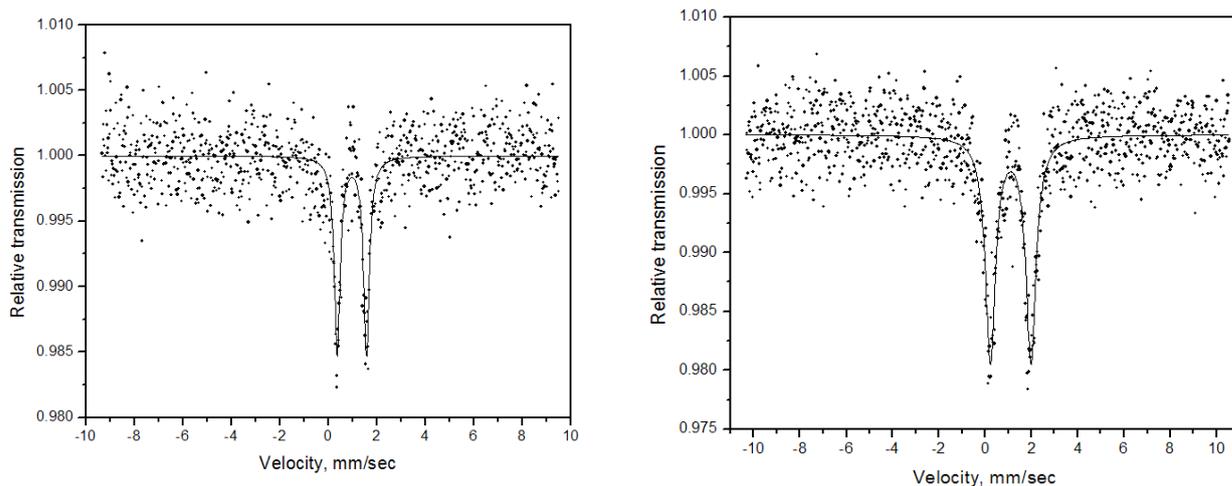


Рис. 237. Мёссбауэровские спектры комплекса $[\text{FeL}^3_2](\text{ClO}_4)_2\cdot\text{EtOH}$ при 295К (слева) и 78К (справа).

Комплекс $\alpha\text{-[FeL}^{21}\text{]}(\text{ClO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, показывающий спиновый переход при охлаждении, проявляет совершенно тенденцию в изменении мёссбауэровских параметров. Значения δ и ε для этого комплекса уменьшаются при охлаждении до 78К и становятся типичными для низкоспинового комплекса железа(II). Эти параметры близки значениям мёссбауэровских параметров, опубликованным Халкром для низкоспиновых комплексов железа(II) с 2,6-бис(1Н-пиразол-1-ил)пиридиновыми лигандами [402]. Кроме доминантного мёссбауэровского сигнала в спектре комплекса $\alpha\text{-[FeL}^{21}\text{]}(\text{ClO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ при 78К может быть выделен малоинтенсивный дублет, указывающий на наличие остаточной фракции высокоспиновых ионов Fe^{2+} . Параметры этого дублета близки найденным для высокоспинового комплекса $[\text{FeL}^3_2](\text{ClO}_4)_2\cdot\text{EtOH}$ при 78К. По данным мёссбауэровской спектроскопии остаточную высокоспиновую фракцию в комплексе $\alpha\text{-[FeL}^{21}\text{]}(\text{ClO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ при 78К можно оценить в 10 %. Заметим, что полученная оценка хорошо согласуется с оценкой, полученной при анализе магнитных данных. Линии дублетов в мёссбауэровских спектрах комплексов являются весьма широкими (Табл. 20). Это

уширение связано со структурой координационного узла FeN_6 и указывает на некоторые вариации степени искажения координационного узла для различных ионов Fe^{2+} .

В электронных спектрах комплексов стехиометрии $Fe : L = 1 : 2$ в области 600 – 1400 нм наблюдается широкая полоса $d-d$ -перехода ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ в искажённо-октаэдрическом узле FeN_6 . Расщепление этой полосы связано с заметным искажением координационного узла FeN_6 в этих комплексах. Заметим, что спектры полиморфов α - $[FeL^{21}_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$ и β - $[FeL^{21}_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$, несмотря на значительное сходство, имеют и характерные отличия. Так, низкоэнергетическая компонента в спектре β - $[FeL^{21}_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$ сдвинута в область более низких энергий по сравнению с α - $[FeL^{21}_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$. Это приводит к большему расщеплению в спектре комплекса β - $[FeL^{21}_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$, что отражает возросшую степень искажения узла FeN_6 в β - $[FeL^{21}_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$ и способствует стабилизации высокоспинового состояния в этом комплексе. Электронные спектры комплексов стехиометрии $Fe : L = 1 : 1$ содержат полосы с максимумами при 8730 и 4360 cm^{-1} для $[FeL^3Cl_2] \cdot 0.5H_2O$ и 9800 и 4340 cm^{-1} для $[FeL^3(NCS)_2]$, соответственно. Эти спектры характерны для комплексов железа(II) с координационным числом 5.

Заключение. Полученные нами результаты исследования магнитных, спектральных и термодинамических свойств одноядерных комплексов железа(II) с 2,4(6)-бис(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинами показывают, что 2,4(6)-бис(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидины как лиганды проявляют весьма слабое поле лигандов. Это способствует стабилизации высокоспинового состояния иона Fe^{2+} или, в отдельных случаях, приводит к реализации низкотемпературного спинового перехода. Таким образом, снижение основности (σ -электронодонорной способности) центрального пиримидинового цикла по сравнению с пиридиновым в N,N,N-тридентатном лигандном остове оказалось главным фактором, контролирующим силу поля лигандов в комплексах железа(II) с 2,4(6)-бис(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинами. Интересно, что температуры спинового перехода в тех двух случаях, когда мы его наблюдали, оказались заметно ниже температуры перехода в комплексе $[FeL^{37}_2](ClO_4)_2$, полученном Халкром [437].

При таком слабом поле лигандов, которое мы обнаружили в комплексах железа(II) с 2,4(6)-бис(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинами, такие факторы, как искажение координационного узла, упаковка комплексов, приобретают особое влияние на спиновое состояние комплексов железа(II).

Природа аниона играет существенную роль при синтезе комплексов. По результатам наших исследований можно заключить, что такие анионы, как хлорид и тиоцианат, не подходят для синтеза комплексов железа с 2,4(6)-бис(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинами стехиометрии 1 : 2. При использовании этих анионов они координируются к металлу, что приводит к выделению комплексов стехиометрии 1 : 1. В результате эти комплексы не имеют координационного узла FeN_6 – предпосылки для создания достаточно сильного поля лигандов, способного стабилизировать низкоспиновое состояние. Поэтому они являются высокоспиновыми во всём диапазоне температур. Использование анионов, не проявляющих склонности к координации к ионам металлов – перхлорат-, тетрафтороборат- и трифторметилсульфонат-ионов – всегда приводило к выделению комплексов железа(II) стехиометрии 1 : 2. Несмотря на образование координационного узла FeN_6 большинство из них остаётся высокоспиновыми во всём исследованном интервале температур при охлаждении до 80К. Интересно отметить, что в тех случаях, когда мы наблюдали спиновый переход, мы наблюдали его в перхлоратных комплексах. Это не очень обычно, поскольку как раз перхлорат-ионы обычно способствуют сдвигу спинового перехода к более низким температурам по сравнению с тетрафтороборатными аналогами.

Попытка вариации заместителей в положениях 3,5 боковых пиразольных циклов и в положении 6(4) центрального пиримидинового цикла не привела к заметному успеху в плане сдвига спинового перехода в область более высоких температур. Интересно, что замена атомов Н в положениях 3,5 пиразольных циклов на метильные группы, обладающие слабым σ -донорным эффектом, не привела к относительной стабилизации низкоспинового состояния в комплексах с нашими лигандами. Напротив, все комплексы, содержащие метильные группы в пиразольных циклах, оказались высокоспиновыми (заметим, что, в противоположность нашему случаю, переход от 2,6-бис(1*H*-пиразол-1-ил)пиразина к 2,6-бис(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)пиразину стабилизирует низкоспиновое состояние [437]. По-видимому, введение метильных групп в положения 3,5 пиразольных циклов 2,4(6)-бис(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидиновых лигандов приводит к несколько более “рыхлой” упаковке ионов в твёрдой фазе комплекса, что, в свою очередь, приводит к меньшему сжатию октаэдра FeN₆ и, тем самым, стабилизирует высокоспиновое состояние несмотря на слабый σ -донорный эффект метильных групп. Надо заметить, что подобные трудности предсказания того, к чему приведёт введение метильной группы в лигандный остов, отмечались ещё Гютлихом в его раннем обзоре [97]. К сожалению, даже для комплексов с незамещёнными положениями 3,5 пиразольных циклов 2,4(6)-бис(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидиновых лигандов ситуация не выглядит слишком обнадеживающей, поскольку незначительное изменение растворителя – переход от смеси MeOH:EtOH к EtOH или *i*PrOH приводит к получению новой фазы комплекса, которая оказывается полностью высокоспиновой.

Учитывая слабое поле 2,4(6)-бис(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидиновых лигандов, мы решили провести модификацию лигандного остова с тем, чтобы попробовать стабилизировать низкоспиновое состояние при сохранении N,N,N-тридентатного способа координации [443]. Эти результаты рассматриваются в следующем разделе

4.3.2. Полиморфизм и спиновый переход в системе $[\text{FeL}^{23}_2](\text{BF}_4)_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{EtOH}$ ($\text{L}^{23} = 2$ - (пиридин-2-ил)-4-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-6-метилпиримидин)

Поскольку 2,4(6)-бис(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидины проявляют весьма слабое поле лигандов, стабилизирующее высокоспиновое состояние комплексов железа(II), мы решили провести замену одного пиразольного цикла в лигандном остове на фрагмент, имеющий более сильное поле лигандов, а именно, на пиридинильную группу. Мы полагали, что её влияния будет достаточно, чтобы в какой-то степени стабилизировать низкоспиновое состояние комплексов и сдвинуть спиновый переход к более высоким температурам. В этом разделе мы рассмотрим, к чему привела замена пиразольной группы в положении 2 центрального пиримидинового цикла на пиридин-2-ильную группу [443-447].

Полиморфизм в системе $[\text{FeL}^{23}_2](\text{BF}_4)_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{EtOH}$. Одноядерный комплекс тетрафторобората железа(II) с 4-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-2-(пиридин-2-ил)-6-метилпиримидином (L^{23}) может быть получен в виде нескольких полиморфных/сольватоморфных модификаций. Реакция одного эквивалента $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с двумя эквивалентами лиганда в этаноле приводит к тёмно-красному окрашиванию раствора, из которого по окончании короткого индукционного периода (минуты) начинается образование игольчатых кристаллов фазы α - $[\text{FeL}^{23}_2](\text{BF}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (α - $\mathbf{1}^{\text{LS}} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) (Рис. 238). Эта же фаза может быть получена в виде поликристаллических образцов, если синтез проводится при перемешивании раствора. Кристаллы этой фазы неустойчивы при их долгом нахождении в контакте с маточ-

ным раствором – они постепенно растворяются и образуются призматические кристаллы новой фазы $1^{LS} \cdot EtOH \cdot H_2O$. Процесс происходит в течение одной – трёх недель. Образование кристаллов этой же фазы наблюдается и при проведении реакции $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ и лиганда в относительно более концентрированных растворах, по сравнению с теми, в которых наблюдалось образование фазы $\alpha-1^{LS} \cdot xH_2O$ – однако в данном случае кристаллы $1^{LS} \cdot EtOH \cdot H_2O$ являются более мелкими. При хранении на воздухе монокристаллы этой фазы частично теряют молекулы этанола и воды, превращаясь в поликристаллы новой фазы $\beta-1^{LS} \cdot xH_2O$. Взаимодействие $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ и лиганда в этаноле в присутствии поверхностно-активного вещества Triton X-100 при обработке реакционной смеси ультразвуком приводит к получению микрокристаллов новой фазы $1^{E/LS} \cdot yEtOH \cdot zH_2O$ (заметим, что чисто хронологически кристаллы этой фазы впервые были получены в результате термического циклирования образцов $1^{LS} \cdot EtOH \cdot H_2O$ и $\beta-1^{LS} \cdot xH_2O$, выдержанных в парах этанола и запаянных в ампулы для магнетохимических измерений).

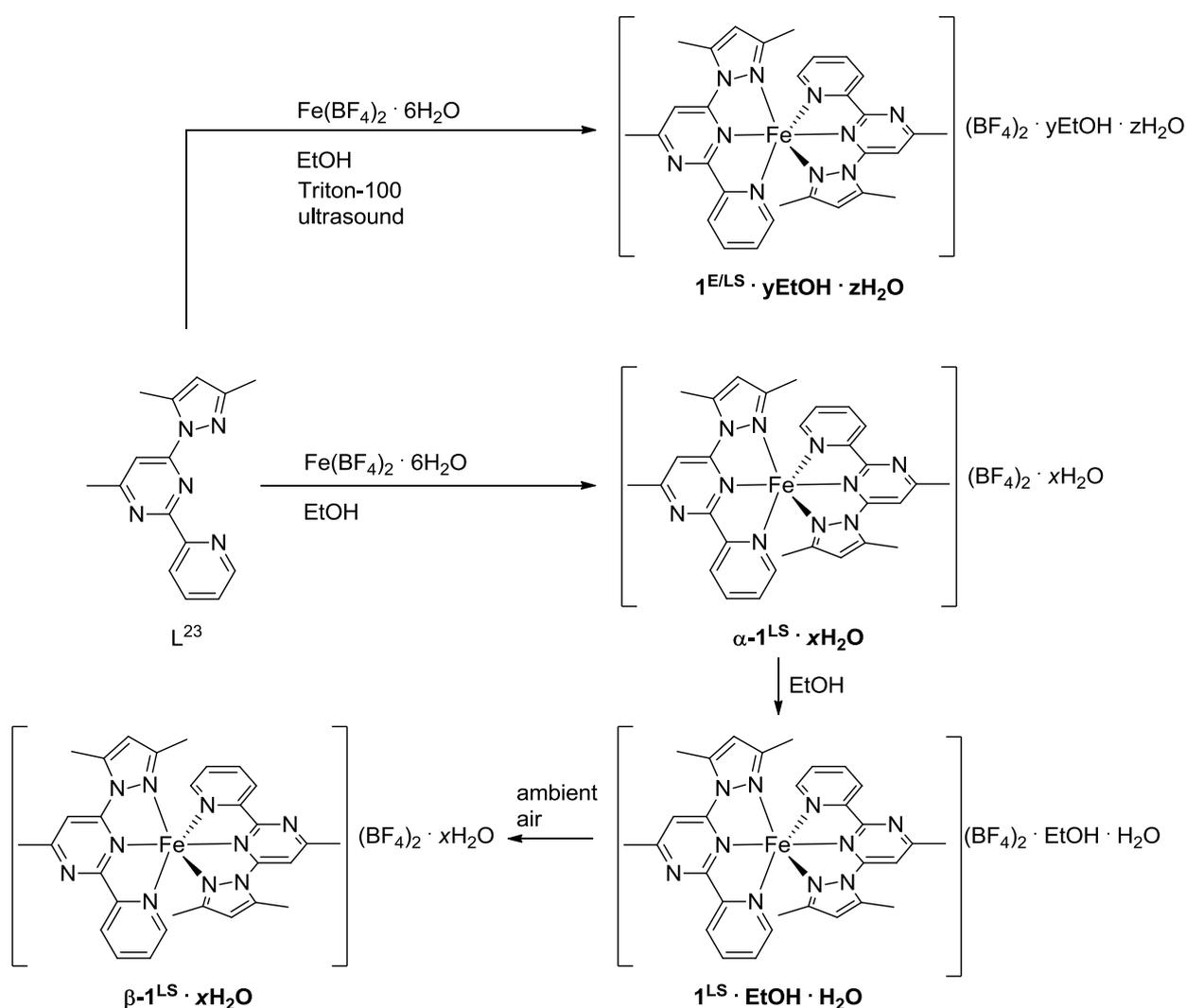


Рис. 238. Синтез исходных сольватоморфов комплекса тетрафторбората железа(II) с лигандом L^{23} .

Основные фазы в системе $[FeL^{23}_2](BF_4)_2 - EtOH - H_2O$ и их превращения показаны на рисунке 239, дифрактограммы фаз – на рисунке 240. Прежде, чем мы перейдём к их детальному рассмотрению, кратко представим картину этих превращений в целом [444-447]. В первом термическом цикле в запаянных ампулах исходные фазы $\alpha-1^{LS} \cdot xH_2O$, $1^{LS} \cdot EtOH \cdot H_2O$ и $\beta-1^{LS} \cdot xH_2O$ теряют молекулы кристаллизационного растворителя и превращаются в фазу $1^{A/LS}$

(молекулы этанола и воды остаются при этом в ампуле). При нагревании эта фаза претерпевает обратимый и резкий спиновый переход, превращаясь в высокоспиновую фазу $1^{A/HS}$. Для фазы $\beta\text{-}1^{LS}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ превращение в фазу $1^{A/LS}$ протекает через образование промежуточной фазы 1^D , которая демонстрирует плавный спиновый переход $1^{D/LS} \leftrightarrow 1^{D/HS}$ (фаза 1^D и её смеси с фазой $1^{A/LS}$ детектируются методом рентгенофазового анализа). Выдерживание фаз $1^{LS}\cdot \text{EtOH}\cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\beta\text{-}1^{LS}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ в парах EtOH с последующим термическим циклированием в запаянных ампулах ведёт к образованию фазы $1^{E/LS}\cdot y\text{EtOH}\cdot z\text{H}_2\text{O}$, которая обратимо переходит в высокоспиновую фазу $1^{E/HS}$ при нагревании (переход является резким, сопровождается термическим гистерезисом и связан с обратимой десорбцией/сорбцией молекул кристаллизационного растворителя). Поликристаллы фазы $1^{E/LS}\cdot y\text{EtOH}\cdot z\text{H}_2\text{O}$ могут быть получены и в рамках обычных синтетических процедур в присутствии поверхностно-активного вещества Triton X-100 (см. выше). Отметим, что фазы $1^{A/LS}$ и $1^{E/LS}\cdot y\text{EtOH}\cdot z\text{H}_2\text{O}$, демонстрирующие спиновый переход с термическим гистерезисом, получают в виде монокристаллов, пригодных для проведения рентгеноструктурного анализа. Выдерживание фазы $\beta\text{-}1^{LS}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ в парах EtOH/H₂O или H₂O с последующим термическим циклированием в запаянных ампулах приводит к образованию фазы $1^{A/LS}$. При нагревании в вакууме фазы $1^{LS}\cdot \text{EtOH}\cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\beta\text{-}1^{LS}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ в первом термическом цикле теряют молекулы кристаллизационного растворителя и превращаются в высокоспиновую фазу $1^{F/HS}$, которая переходит в низкоспиновое состояние при охлаждении; переход является плавным. Фаза 1^B , показывающая плавный спиновый переход $1^{B/LS} \leftrightarrow 1^{B/HS}$, может быть получена из фаз $\alpha\text{-}1^{LS}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ или $1^{A/LS}$ в сухих условиях (в последнем случае мы детектировали как смеси $1^{A/LS}$ и 1^B , так и полное превращение фазы $1^{A/LS}$ в фазу 1^B). Однако выдерживание смеси фаз $1^{A/LS}$ и 1^B в парах H₂O и последующее термическое циклирование в запаянных ампулах снова приводит к получению фазы $1^{A/LS}$. Фаза 1^C , показывающая плавный спиновый переход $1^{C/LS} \leftrightarrow 1^{C/HS}$, детектировалась после продолжительного выдерживания фазы $\alpha\text{-}1^{LS}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ при 500K в запаянной ампуле. Фаза 1^C наблюдалась и в смеси с фазой $1^{A/LS}$ после первого термического цикла в запаянной ампуле (исходная фаза фазы $\alpha\text{-}1^{LS}\cdot x\text{H}_2\text{O}$). Закljučая этот абзац, отметим, что содержание молекул EtOH и H₂O в запаянных ампулах оказывает сильное влияние на поли- и сольватоморфизм в исследуемой системе $[\text{FeL}_2^{23}]_2(\text{BF}_4)_2 - \text{EtOH} - \text{H}_2\text{O}$, а также на ширину петли гистерезиса, кинетику и кооперативность спинового перехода. Детально это влияние обсуждается ниже.

Структуры комплексов. Средние длины связей Fe–N в координационных узлах катионов $[\text{FeL}_2]^{2+}$ и значения угловых параметров искажения координационных узлов θ , φ , Σ и Θ [155] для фаз $\alpha\text{-}1^{LS}\cdot x\text{H}_2\text{O}$, $1^{LS}\cdot \text{EtOH}\cdot \text{H}_2\text{O}$, $1^{A/LS}$, $1^{E/LS}\cdot y\text{EtOH}\cdot z\text{H}_2\text{O}$ свидетельствуют о низкоспиновом состоянии этих комплексов (Рис. 241). Поскольку мотив “терпиридиновых объятий” (terpyridine embrace motif), основанный на одновременном образовании контактов C–H \cdots π и π – π между комплексными катионами, является очень частым в структурах одноподъядерных комплексов железа(II) с аналогичными N,N,N-тридентатными лигандами – 2,6-бис(1*H*-пиразол-1-ил)пиридинами, то необходимо отдельно отметить, что мы не наблюдаем образования этого мотива или каких-то его аналогов в структурах фаз $\alpha\text{-}1^{LS}\cdot x\text{H}_2\text{O}$, $1^{LS}\cdot \text{EtOH}\cdot \text{H}_2\text{O}$ и $1^{A/LS}$. Порошковые дифрактограммы всех фаз, охарактеризованных методом рентгеноструктурного анализа, хорошо совпадают с расчётными дифрактограммами.

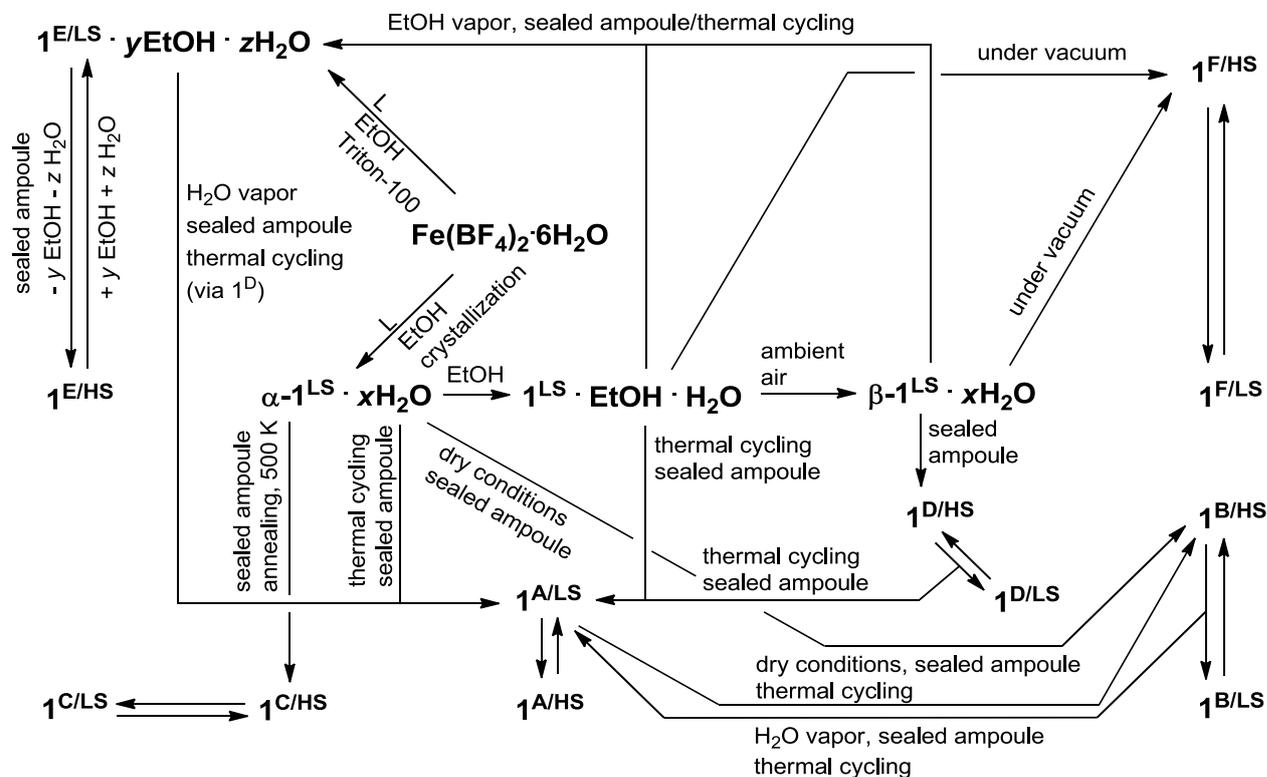


Рис. 239. Основные фазовые превращения в системе $[\text{FeL}^{23}_2](\text{BF}_4)_2 - \text{EtOH} - \text{H}_2\text{O}$.

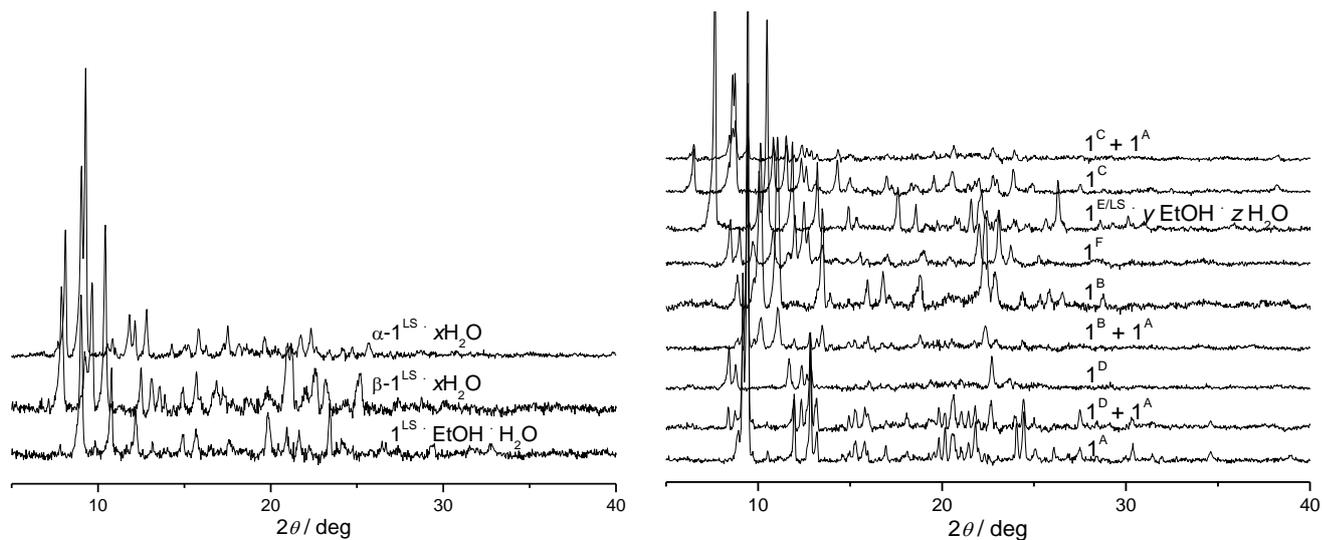


Рис. 240. Дифрактограммы фаз комплекса тетрафторбората железа (II) с лигандом L^{23} .

Таблица 21. Кристаллографические параметры фаз $\alpha\text{-1}^{\text{LS}} \cdot \text{xH}_2\text{O}$, $1^{\text{LS}} \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 1^{ALS} , $1^{\text{E/LS}} \cdot \text{yEtOH} \cdot \text{zH}_2\text{O}$.

	$\alpha\text{-1}^{\text{LS}} \cdot \text{xH}_2\text{O}$, 200K	$1^{\text{LS}} \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 200K	1^{ALS}	$1^{\text{E/LS}} \cdot \text{yEtOH} \cdot \text{zH}_2\text{O}$
Простр. гр.	P2 ₁ /n	P2/c	Pbca	C2/c
Fe-N, Å	1.950	1.956	1.951	1.958
θ , °	82.1	88.0	86.0	83.3
φ , °	177.4	178.5	178.6	179.2
Σ , °	88.8	86.0	87.5	92.4
Θ , °	279.5	283.8	280.6	288.6

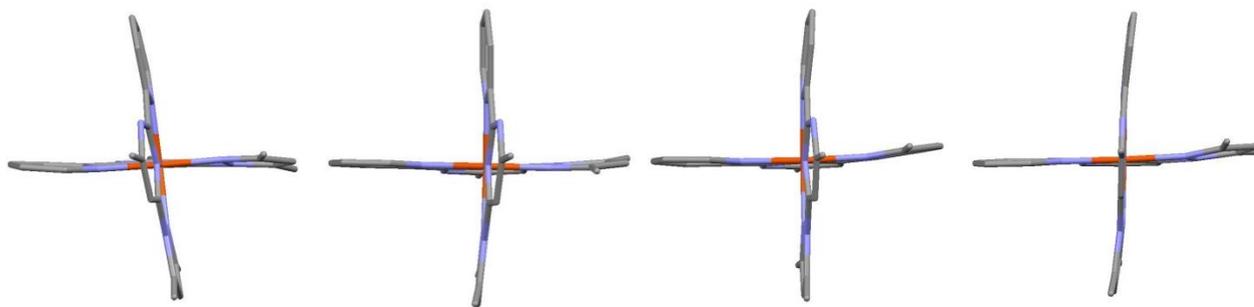


Рис. 241. Структурные искажения катионов $[\text{FeL}_2]^{2+}$ в структурах фаз (слева направо): $\alpha\text{-1}^{\text{LS}}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\varphi = 177.4^\circ$, $\theta = 82.1^\circ$), $1^{\text{LS}}\cdot \text{EtOH}\cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\varphi = 178.5^\circ$, $\theta = 88.0^\circ$), 1^{ALS} ($\varphi = 178.6^\circ$, $\theta = 86.0^\circ$) и $1^{\text{ELS}}\cdot y\text{EtOH}\cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($\varphi = 179.2^\circ$, $\theta = 83.3^\circ$). Атомы водорода не показаны.

В кристаллической структуре фазы $\alpha\text{-1}^{\text{LS}}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ отсутствуют π - π стекинговые взаимодействия. Катионы $[\text{FeL}_2]^{2+}$, анионы BF_4^- и молекулы H_2O связаны в трёхмерную структуру посредством взаимодействий $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$ ($\text{H}\cdots\text{F}$ 2.35 – 2.48 Å), $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ ($\text{H}\cdots\text{centroid}(\text{Cg})$ 2.73 – 2.96 Å), $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ ($\text{H}\cdots\text{O}$ 2.22 Å) и $\text{B}-\text{F}\cdots\pi$ ($\text{F}\cdots\text{Cg}$ 3.452 – 3.765 Å). Тетрафтороборат-анионы разупорядочены по двум позициям с занятостями 0.95 : 0.05(1) и 0.86 : 0.14(1). В структуре присутствуют полости объёмом 45 Å³ (программа PLATON), частично занятые молекулами воды (занятость 0.11(1) – 0.18(2) по оценкам для двух независимых монокристаллов).

В кристаллической структуре соединения $1^{\text{LS}}\cdot \text{EtOH}\cdot \text{H}_2\text{O}$ (Рис. 242) один тетрафтороборат-ион разупорядочен по двум позициям с занятостью 0.745(7) : 0.255(7). Молекулы этанола и воды также разупорядочены (0.5 : 0.5). Значения угловых параметров искажения θ и φ для катиона в структуре $1^{\text{LS}}\cdot \text{EtOH}\cdot \text{H}_2\text{O}$ больше, чем для $\alpha\text{-1}^{\text{LS}}\cdot x\text{H}_2\text{O}$. При этом параметры Σ и Θ меньше в фазе $1^{\text{LS}}\cdot \text{EtOH}\cdot \text{H}_2\text{O}$ по сравнению с фазой $\alpha\text{-1}^{\text{LS}}\cdot x\text{H}_2\text{O}$. Таким образом, искажение координационного узла в структуре более стабильного сольватоморфа ($1^{\text{LS}}\cdot \text{EtOH}\cdot \text{H}_2\text{O}$) меньше, чем в структуре менее стабильного ($\alpha\text{-1}^{\text{LS}}\cdot x\text{H}_2\text{O}$). Катионы $[\text{FeL}_2]^{2+}$ собраны в одномерные цепочки вдоль оси a благодаря π - π взаимодействиям между пиридиновыми фрагментами N3C6–C10 соседних катионов $[\text{FeL}_2]^{2+}$ ($\text{Cg}\cdots\text{Cg}$ 3.883 Å, $\alpha = 15^\circ$, $\beta = \gamma = 23.9^\circ$) и коротким ван-дер-Ваальсовым контактам ($\text{C12}\cdots\text{C12}$ 3.34 Å, $\text{H7}\cdots\text{C26}$ 2.85 Å). Упорядоченные анионы BF_4^- сшивают цепочки в трёхмерную супрамолекулярную структуру посредством водородных связей $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$ ($\text{H3}\cdots\text{F1}$ 2.54 Å, $\text{H20B}\cdots\text{F2}$ 2.63 Å, $\text{H18}\cdots\text{F2}$ 2.62 Å, $\text{H23}\cdots\text{F2}$ 2.63 Å, $\text{H24}\cdots\text{F4}$ 2.66 Å).

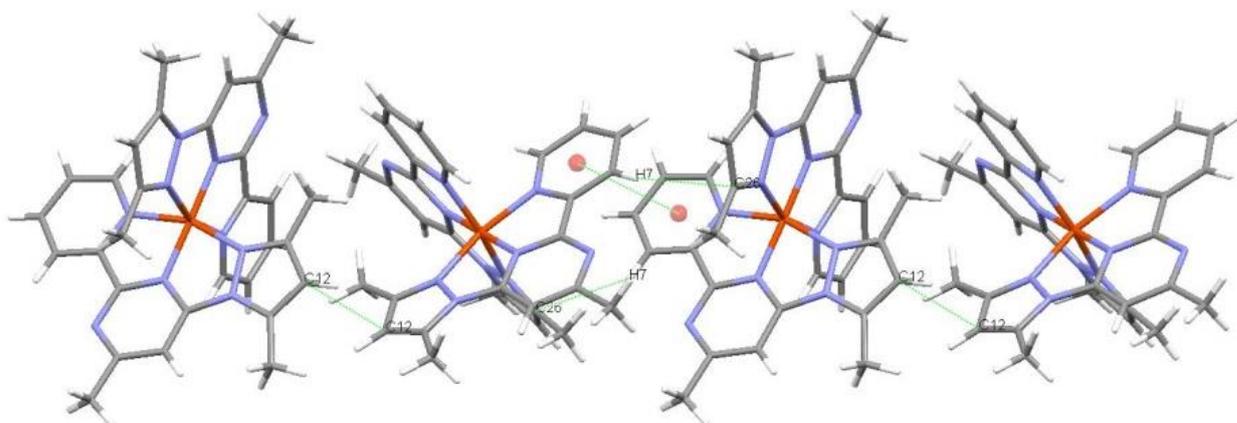


Рис. 242. Супрамолекулярная цепочка в структуре $1^{\text{LS}}\cdot \text{EtOH}\cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{C12}\cdots\text{C12}$ 3.34 Å, $\text{H7}\cdots\text{C26}$ 2.85 Å $\text{Cg}\cdots\text{Cg} = 3.8829(16)$ Å, $\alpha = 15^\circ$, $\beta = \gamma = 23.91^\circ$, где α – двугранный угол между плоскостями I и J, β – угол между вектором $\text{Cg}(\text{I})\rightarrow\text{Cg}(\text{J})$ и нормалью к плоскости I, γ – угол между вектором $\text{Cg}(\text{I})\rightarrow\text{Cg}(\text{J})$ и нормалью к плоскости J).

В кристаллической структуре комплекса 1^{ALS} ионы $[\text{FeL}_2]^{2+}$ и BF_4^- образуют цепочки, параллельные оси b . Эти цепочки далее собираются в гофрированные слои, параллельные плоскости bc (Рис. 243). Интересно, что между катионами $[\text{FeL}_2]^{2+}$ в данной структуре нет ни π - π стекинга, ни каких-либо иных контактов короче суммы ван-дер-Ваальсовых радиусов. Оба тетрафтороборат-иона разупорядочены по позициям с занятостью 0.61(1) : 0.39(1) и 0.613(9) : 0.387(9) и не участвуют в образовании каких-либо направленных взаимодействий. Таким образом, по всей видимости, упаковка катионов и анионов определяется главным образом лишь электростатическими взаимодействиями. Гофрированные слои упакованы в трёхмерную супрамолекулярную структуру лишь за счёт слабых ван-дер-Ваальсовых взаимодействий.

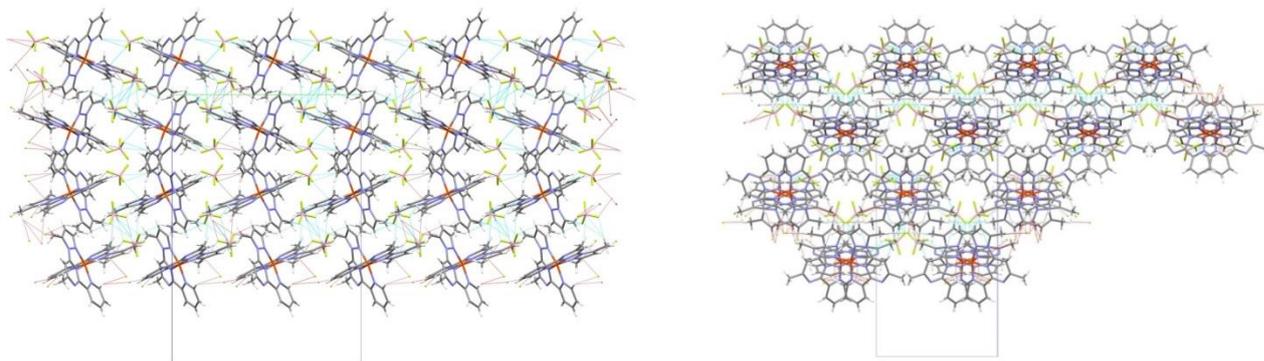


Рис. 243. Проекция кристаллической структуры фазы 1^{ALS} на плоскость bc (слева, показаны два гофрированных слоя). Проекция кристаллической структуры фазы 1^{ALS} на плоскость ac (справа, вид вдоль цепочек).

В структуре фазы $1^{E/LS} \cdot y\text{EtOH} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ (Рис. 244) один тетрафтороборат-ион, молекулы этанола и воды разупорядочены по двум позициям каждый с занятостями 0.37(2) : 0.63(2), 0.41(1) : 0.41(1), 0.40(1) : 0.40(1) соответственно. Комплексные катионы упакованы в цепочки благодаря (а) взаимодействиям $\text{C}_{\text{py}}-\text{H} \cdots \pi$ между пиридиновой СН группой и пиразольной π -системой ($\text{H}24 \cdots \text{Cg}(\text{N}4\text{N}5\text{C}11-\text{C}13)$ 2.98 Å), (б) взаимодействиям $\text{C}_{\text{pz}}-\text{H} \cdots \pi$ между пиразольной СН группой и пиридиновой π -системой ($\text{H}27 \cdots \text{Cg}(\text{N}3\text{C}6-\text{C}10)$ 2.92 Å), (в) водородными связями $\text{C}-\text{H} \cdots \text{F}$ между CH_3 - и CH -группами и тетрафтороборат-ионами ($\text{H}25 \cdots \text{F}1$ 2.33 Å, $\text{H}15\text{C} \cdots \text{F}3$ 2.41 Å), (г) взаимодействиям $\text{B}-\text{F} \cdots \pi$ между ионами BF_4^- и пиридиновым циклом ($\text{F}1 \cdots \text{Cg}(\text{N}1\text{C}1\text{N}2\text{C}2-\text{C}4)$ 3.01 Å) и (д) π - π стекинговыми взаимодействиями между пиразольным циклом $\text{N}9\text{N}10\text{C}26-\text{C}26$ и пиридиновым циклом $\text{N}8\text{C}21-\text{C}25$ ($\text{Cg} \cdots \text{Cg}$ 3.544 Å, $\alpha = 2.8^\circ$, $\beta = 16.4^\circ$, $\gamma = 16.5^\circ$). За счёт одновременного образования взаимодействий $\text{C}-\text{H} \cdots \pi$ и π - π такая упаковка напоминает мотив “терпиридиновых объятий”, который является частым в структурах одноядерных комплексов железа(II) с 2,6-бис(1H-пиразол-1-ил)пиридиновыми лигандами. Среди структур рассматриваемых нами фаз этот мотив наблюдается только в структуре $1^{E/LS} \cdot y\text{EtOH} \cdot z\text{H}_2\text{O}$.

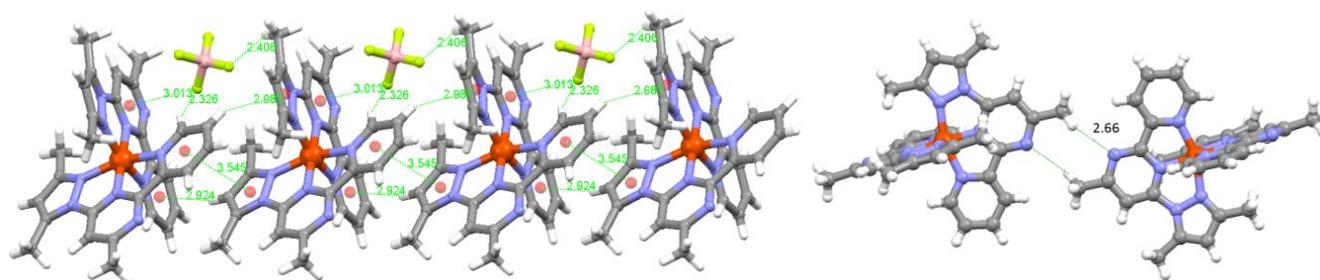


Рис. 244. Супрамолекулярная цепочка (слева) и лента (справа, вид вдоль ленты) в структуре $1^{E/LS} \cdot y\text{EtOH} \cdot z\text{H}_2\text{O}$.

Супрамолекулярные цепочки далее объединяются в ленты благодаря (а) спаренным комплементарным водородным связям C–H···N между метильной группой пиразольного цикла и некоординированным атомом N пиримидинового цикла катиона $[\text{FeL}_2]^{2+}$, находящегося в соседней цепочке (Рис. 244) и (б) водородным связям C–H···F между ионами BF_4^- и СН-группами (НЗ···F2 2.48 Å, Н8···F4 2.50 Å). Разупорядоченные молекулы EtOH находятся между цепочками, тогда как разупорядоченные молекулы H_2O и ионы BF_4^- находятся между лентами. Поскольку спиновый переход в данном комплексе сопряжён с обратимой десорбцией/сорбцией молекул этанола и воды, мы проанализировали полости, в которых находятся эти молекулы. Оказалось, что молекулы воды и этанола занимают полости объёмом 355 \AA^3 (5.0 % от объёма ячейки), находящиеся на $\frac{1}{4}$ и $\frac{3}{4}$ оси *a*. Разупорядоченные тетрафтороборат-ионы занимают полости объёмом 574 \AA^3 , связанные узкими проходами в направлениях *b* и *b + c* (Рис. 245). Удаление второго тетрафтороборат-иона связывает полости воды и этанола в каналы вдоль направлений *b*, *c* и *b + c* (Рис. 245). Объём всех полостей составляет 1420 \AA^3 (20.2 % от объёма ячейки).

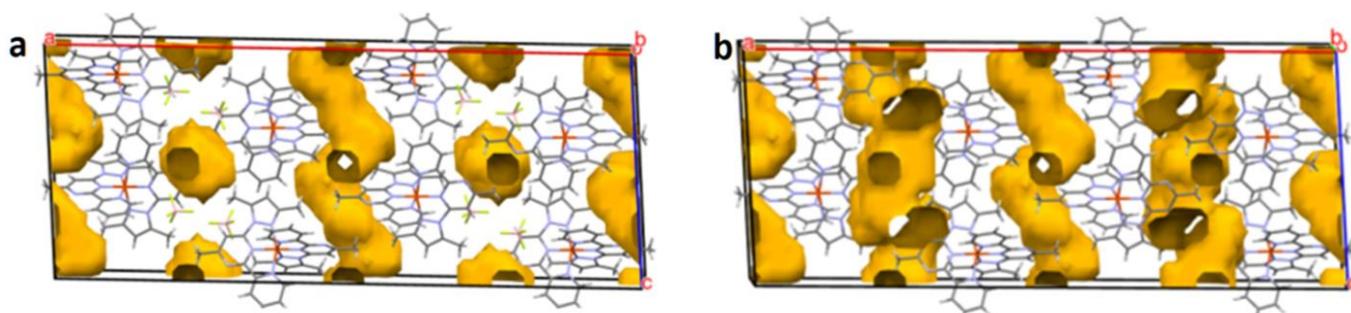


Рис. 245. Полости и каналы в структуре $1^{\text{ELS}} \cdot y\text{EtOH} \cdot z\text{H}_2\text{O}$. **a**, Поверхности полостей и каналов при удалении молекул H_2O и EtOH и разупорядоченных ионов BF_4^- . **b**, Поверхности полостей и каналов при удалении молекул H_2O и EtOH и ионов BF_4^- (разупорядоченных и неразупорядоченных).

Спиновый переход (общие аспекты). Магнитные измерения были проведены на образцах фаз $\alpha\text{-}1^{\text{LS}} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $1^{\text{LS}} \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (образцы 1, 2, 3, 6, 7, 8, 11, 14, 15), $\beta\text{-}1^{\text{LS}} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (образцы 4, 5, 9, 10, 12, 16, 21) и 1^{ALS} (образец 13; получен из образца фазы $\alpha\text{-}1^{\text{LS}} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) в запаянных ампулах. Образцы 2-1, 2-2, 2-3, 2-4; 5-1; 10-1; 12-1 и 14-1 получены из образцов 2; 5; 10; 12 и 14 соответственно. Измерения магнитной восприимчивости образцов 19 и 20 были проведены в вакууме (исходные фазы $1^{\text{LS}} \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\beta\text{-}1^{\text{LS}} \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Полный набор экспериментальных данных по всем перечисленным образцам (включая детальную информацию об этих образцах и результаты исследования их магнитных свойств, в том числе результаты исследования и анализа кинетики переходов $\text{LS} \rightarrow \text{HS}$ и $\text{HS} \rightarrow \text{LS}$ в изотермическом и неизотермическом режимах) приведён в наших статьях [444,445] и электронных приложениях к ним (общий объём этих приложений составляет более 100 страниц, что затрудняет его полное включение в текст настоящей диссертации, автор надеется, что при необходимости читатели ознакомятся с этим материалом). В связи с чрезвычайно большим объёмом этого материала, в нижеследующих разделах мы сосредоточим наше внимание лишь на основных тенденциях, полученных нами для этого массива данных. Краткая информация о некоторых образцах, условиях их термического циклирования, температурах переходов ширине петли гистерезиса и некоторых кинетических параметрах приводится в таблице 22.

Таблица 22. Номера образцов, значения m/V (мг/мл), информация о термическом циклировании, температуры $T_c \uparrow$ и $T_c \downarrow$ (К), ширина петли гистерезиса ΔT (К) и кинетические параметры переходов LS \rightarrow HS и HS \rightarrow LS (модель Джонсона-Мела-Аврами Колмогорова для сигмоидальных кривых и биэкспоненциальное приближение для экспоненциальных кривых). Температуры $T_c \uparrow$ и $T_c \downarrow$ в динамических экспериментах определяли по максимуму производной $d(\chi_M T)/dT$; температуры, при которых выполнялись исследования кинетики в изотермическом режиме, отмечены аббревиатурой "kin". Ширина петли гистерезиса приводится только для термических циклов, в которых ветви LS \rightarrow HS и HS \rightarrow LS проходились в динамическом режиме. Влияние скорости термического циклирования на ширину петли гистерезиса обсуждается в разделе 4.4.

Номер образца, исходная фаза	m/V	цикл	день	$T_c \uparrow$, К	n	k, s^{-1}	$T_c \downarrow$, К	$A_1 \tau_1, \%$	τ_1, s	$A_2 \tau_2, \%$	τ_2, s	n	k, s^{-n}	k, s^{-1}	ΔT	
1, 1^{LS}·EtOH·H₂O	0.0617	1	1	-			360 kin					2.81	8.40×10^{-10}	5.88×10^{-4}		
		2	1	400 kin	2.29	5.65×10^{-3}	375 kin	28.3	3.91×10^2	71.7	1.86×10^3					
		3	1	395 kin	1.90	3.63×10^{-3}	380/379 kin									
		4	2	399 kin	2.09	5.20×10^{-3}	374									
		5	2	395 kin	1.80	2.57×10^{-3}	374									
		6	10	432			366									66
		7	10	400			370									30
		8	10	397 kin	3.37	2.39×10^{-3}	370									
		9	137	446			365									81
		10	137	397			370									27
		11	137	397 kin	3.06	2.47×10^{-3}	374 kin	4.0	6.59×10^1	96.0	9.85×10^2					
		12	259	458			364									94
		13	259	397			369									28
		14	259	400			371									29
		15	343	430			367									63
		16	343	399			371									28
		17	343	ca. 433			366									67
		18	343	399			371									28
2, 1^{LS}·EtOH·H₂O	0.0482	1	1	ca. 385			360 kin					3.18	2.71×10^{-10}	9.83×10^{-4}		
		2	1	432			371								61	
		3	1	412 kin	2.51	6.50×10^{-4}	370 kin						1.74	2.10×10^{-4}	7.78×10^{-3}	
2-1, 1^{ALS} из образца 2 , высушивали на воздухе 3 дня и запаивали в ампулу.	0.0374	4	7	498 kin	2.42	1.56×10^{-4}	345 kin									
		5	8	475 kin			345 kin									
		6	54	476			345 kin									
2-2, смесь 1^{ALS} и 1^{BLS} из образца 2-1 . Выдерживали в парах воды 48 ч (прирост массы 1.9 %, при этом детектировали уменьшение магнитного момента) и запаивали в ампулу.	0.0330	7	56	476			370								106	
		8	57	472 kin	2.90	4.15×10^{-4}	370 kin					1.58	1.22×10^{-4}	3.39×10^{-3}		
		9	57	472 kin	2.98	1.28×10^{-3}	370 kin					1.53	2.06×10^{-4}	3.87×10^{-3}		
		10	77	472 kin	3.22	9.99×10^{-4}	370 kin					1.52	2.69×10^{-4}	4.40×10^{-3}		
		11	77	472 kin	3.13	1.53×10^{-3}	370 kin					1.50	2.71×10^{-4}	4.27×10^{-3}		
2-3, 1^{ALS} из образца 2-2 . Выдерживали в парах воды 1 ч (масса в пред. погр. не менялась) и запаивали в ампулу.	0.0188	12	83	490 kin	2.71	1.15×10^{-4}	356									
		13	84	490 kin	3.02	2.30×10^{-3}	360 kin	2.1	8.75×10^1	97.9	2.15×10^3					
		14	205	494			359								135	

		12	67	476 kin	2.27	1.35×10^{-3}	377 kin	18.2	1.00×10^2	81.8	1.20×10^3					
		13	238	484			374								110	
		14	262	476 kin	3.51	6.89×10^{-4}	377 kin	4.0	1.46×10^2	96.0	1.79×10^3					
		15	262	476 kin	3.39	7.47×10^{-4}	377 kin	7.9	1.57×10^2	92.1	1.64×10^3					
		16	262	476 kin	3.42	7.60×10^{-4}	377 kin									
		17	304	483			373								110	
		18	305	476 kin	3.45	9.93×10^{-4}	377 kin	4.2	1.99×10^2	95.8	2.00×10^3					
		19	305	476 kin	3.29	9.40×10^{-4}	377 kin	5.1	8.31×10^1	94.9	1.63×10^3					
5, β-1^{LS}.xH₂O	0.0388	1	1	ca. 440			ca. 320									
		2	18	ca. 320			ca. 320									
5-1, 1^D из образца 5 . Выдерживали в парах воды 48 ч ($\chi_M T$ упал до $0.1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$; масса в пред. погр. не менялась) и запаивали в ампулу.	0.0293	3	23	493			353								140	
		4	25	490 kin	2.16	2.57×10^{-3}	370 kin			100	6.26×10^3					
		5	26	486 kin	2.09	2.08×10^{-3}	366 kin	6.8	3.30×10^2	93.2	2.89×10^3					
		6	26	482 kin	3.15	7.17×10^{-4}	370									
		7	28	482 kin	3.51	4.98×10^{-4}	370									
		8	28	482 kin	3.82	4.10×10^{-4}	370									
		9	131	486 kin	3.77	5.48×10^{-4}	373 kin	16.9	5.19×10^1	83.1	4.88×10^2					
		10	131	486 kin	3.92	7.64×10^{-4}	373 kin	32.0	9.35×10^1	68.0	1.07×10^3					
		11	131	486 kin	3.99	5.49×10^{-4}	373 kin									
		12	168	494			370									124
		13	309	486 kin	4.00	5.84×10^{-4}	373 kin	29.8	1.96×10^2	70.2	1.50×10^3					
		14	309	486 kin	3.65	4.84×10^{-4}	373 kin	25.5	2.39×10^2	74.5	1.67×10^3					
		15	388	491			371									120
		16	393	487			372									115
		17	905	497			361									136
		18	906	486 kin	3.99	5.90×10^{-4}										
		19	906	479 kin	4.05	2.28×10^{-4}										
		20	921	485			373									112
21	997	476 kin	4.10	1.82×10^{-4}												
22	997	476 kin	3.26	2.45×10^{-4}												
23	102	495			370									125		
24	1024	493			370									123		
25	1031	485			375									110		
26	1032	484			375									109		
27	1038	489			375									114		
28	1039	490			374									116		
6, β-1^{LS}.xH₂O . выдерживали в парах воды и этанола 48 ч (прирост массы 4.6 %)	0.0279	1	1	ca. 400		-										
		2	2	-		-										
		3	3	486				367								119

		4	3	477			369							108	
		5	3	471			369							102	
		6	34	450 kin	1.87	7.60×10^{-4}	374 kin				1.88	6.71×10^{-6}	1.78×10^{-3}		
		7	34	450 kin	2.14	5.64×10^{-4}	374 kin				2.04	2.51×10^{-6}	1.78×10^{-3}		
		8	152	467			368							99	
		9	153	450 kin	1.94	8.27×10^{-4}	374 kin				1.71	1.16×10^{-5}	1.30×10^{-3}		
		10	153	450 kin	2.31	5.56×10^{-4}	374 kin				1.89	3.28×10^{-6}	1.24×10^{-3}		
		11	153	470			368							102	
7, 1^{LS}·EtOH·H₂O	0.0273	1	1	-			360 kin				1.56	1.89×10^{-5}	9.45×10^{-4}		
		2	1	490 kin	2.37	1.37×10^{-3}	363 kin				1.87	7.69×10^{-5}	6.24×10^{-3}		
		3	1	490 kin	1.87	2.30×10^{-3}	365 kin				2.82	1.30×10^{-7}	3.65×10^{-3}		
		4	3	480 kin	2.09	1.59×10^{-3}	370 kin				2.58	4.60×10^{-8}	1.42×10^{-3}		
		5	4	472 kin	2.52	9.26×10^{-4}	372 kin				1.35	1.16×10^{-4}	1.20×10^{-3}		
		6	4	472 kin	2.32	9.79×10^{-4}	370 kin				1.56	1.29×10^{-4}	3.18×10^{-3}		
		7	11	476			367								109
		8	12	475			367								108
		9	13	460 kin	1.97	6.77×10^{-4}	373 kin				1.42	4.72×10^{-6}	1.72×10^{-4}		
		10	13	460 kin	2.14	3.33×10^{-4}	371 kin				2.16	4.67×10^{-8}	4.07×10^{-4}		
		11	210	460 kin	2.19	3.51×10^{-4}	370 kin				2.34	3.11×10^{-6}	4.41×10^{-3}		
		12	210	460 kin	2.27	3.81×10^{-4}	370 kin				2.50	7.55×10^{-7}	3.59×10^{-3}		
		13	1058	450			370								80
		14	1063	464			369								95
		15	1091	466			-								
		16	1092	482			364								118
		17	1093	482			364								118
8, 1^{LS}·EtOH·H₂O	0.0226	1	1	-			ca. 360								
		2	1	490 kin	1.88	8.80×10^{-4}	370 kin				1.15	5.88×10^{-4}	1.54×10^{-3}		
		3	3	490 kin	1.85	1.43×10^{-3}	370 kin				3.28	6.46×10^{-10}	1.57×10^{-3}		
		4	3	490 kin	2.09	3.98×10^{-3}	370 kin				2.79	1.45×10^{-8}	1.57×10^{-3}		
		5	3	490 kin	1.35	8.18×10^{-3}	370 kin				2.83	8.00×10^{-9}	1.38×10^{-3}		
		6	3	487			367								120
9, β-1^{LS}·xH₂O	0.0181	1	1	ca. 450			350								
		2	2	494 kin	2.20	5.63×10^{-4}	365 kin								
		3	2	490 kin	2.37	3.40×10^{-3}	372								
		4	8	492 kin	3.16	1.03×10^{-3}	370 kin	2.3	5.61×10^1	97.7	1.47×10^3				
		5	9	492 kin	3.30	9.40×10^{-4}	367								
		6	116	492 kin	2.77	1.12×10^{-3}	370 kin	1.9	3.07×10^1	98.1	1.12×10^3				
		7	117	492 kin	3.67	1.51×10^{-3}	370 kin	1.8	3.64×10^1	98.2	1.18×10^3				
		8	117	492 kin	2.45	4.07×10^{-3}	370 kin	3.8	4.37×10^1	96.2	9.74×10^2				

		9	117	490 kin	2.26	4.15×10^{-3}	370 kin	5.1	5.07×10^1	94.9	1.01×10^3				
		10	118	490 kin	3.50	1.31×10^{-3}	370 kin	8.2	2.31×10^2	91.8	1.86×10^3				
		11	118	490 kin	2.44	3.78×10^{-3}	370 kin	3.5	3.87×10^1	96.5	9.40×10^2				
		12	123	490 kin	3.98	1.47×10^{-3}	370 kin	5.3	9.43×10^1	94.7	1.46×10^3				
		13	123	490 kin	3.56	2.42×10^{-3}	370 kin	4.8	8.24×10^1	95.2	1.59×10^3				
		14	171	494			367								127
		15	173	490 kin	3.63	1.50×10^{-3}	370 kin	7.4	6.53×10^2	92.6	5.54×10^3				
		16	173	490 kin	3.05	3.80×10^{-3}	367 kin	6.6	4.96×10^1	93.4	9.76×10^2				
		17	173	490 kin	2.91	5.35×10^{-3}	368 kin	3.9	2.89×10^1	96.1	9.38×10^2				
		18	174	490 kin	3.51	1.85×10^{-3}	368 kin	5.7	1.67×10^2	94.3	2.19×10^3				
		19	174	490 kin	3.28	2.42×10^{-3}	368 kin								
		20	175	486 kin	3.52	8.00×10^{-4}	366 kin	2.8	3.21×10^1	97.2	1.32×10^3				
		21	175	486 kin	3.14	9.91×10^{-4}	366 kin	5.1	7.03×10^1	94.9	1.95×10^3				
		22	203	490 kin	3.00	1.30×10^{-3}	370 kin	1.2	1.21×10^2	98.8	3.23×10^3				
		23	203	490 kin	2.40	2.18×10^{-3}	370 kin	1.9	3.26×10^1	98.1	1.87×10^3				
		24	208	482 kin	3.71	2.83×10^{-4}	366 kin	6.0	5.65×10^1	94.0	1.61×10^3				
		25	208	482 kin	2.75	6.14×10^{-4}	366 kin	5.4	3.02×10^1	94.6	1.26×10^3				
		26	211	488 kin	1.80	1.60×10^{-3}	366 kin	4.5	4.78×10^1	95.5	1.60×10^3				
		27	211	488 kin	1.75	2.60×10^{-3}	366 kin	2.5	3.38×10^1	97.5	2.24×10^3				
		28	327	493			364								129
		29	373	486 kin	2.75	8.55×10^{-4}	366 kin	3.8	5.77×10^1	96.2	1.89×10^3				
		30	373	486 kin	1.80	1.75×10^{-3}	366 kin	3.6	3.79×10^1	96.4	1.63×10^3				
		31	373	486 kin	1.69	2.61×10^{-3}	366 kin								
		32	450	482 kin	3.20	3.53×10^{-4}	370 kin	0.5	5.90×10^1	99.5	5.82×10^3				
		33	450	482 kin	2.16	6.49×10^{-4}	370 kin	2.1	5.93×10^1	97.9	2.95×10^3				
		34	491	493	2.75		363								130
		35	527	484 kin	2.50	5.14×10^{-4}	370 kin	0.6	3.20×10^1	99.4	5.34×10^3				
		36	527	484 kin	2.21	9.92×10^{-4}	370 kin								
		37	533	480 kin	2.77	3.68×10^{-4}	370 kin		4.70×10^1		2.39×10^3				
		38	533	480 kin	2.25	6.17×10^{-4}	370 kin		8.20×10^1		4.12×10^3				
		39	1217	484			362								122
		40	1219	481			364								117
		41	1225	487			362								125
		42	1226	476			368								108
10, 1^{LS}·EtOH·H₂O выдерж. в парах EtOH 12 ч, запаивали в ампулу. При циклир. превр. в 1^{E/LS}·yEtOH·zH₂O	0.0354	1	1	ca. 405			353								52
		2	3	374			350								24
		3	5	378			355								23
10-1, 1^{E/LS}·yEtOH·zH₂O из образца 10 . Выдерживали в парах воды 2 дня.	0.0162	4	30	ca. 420			ca. 320								
		5	37	490 kin	2.56	5.42×10^{-4}	377								

Масса уменьшалась (2.1 %), ампулу запаивали.		6	37	490 kin	3.31	1.98×10^{-3}	378												
		7	39	490 kin	2.56	1.24×10^{-3}	378												
		8	40	490 kin	3.65	1.18×10^{-3}	377 kin	6.8	3.93×10^1	93.2	8.06×10^{-2}								
		9	40	490 kin	4.07	1.44×10^{-3}	377 kin	12.4	5.93×10^1	87.6	7.69×10^{-2}								
		10	45	495			377												118
11, $1^{LS} \cdot EtOH \cdot H_2O$	0.0137	1	1	ca. 395			ca. 355												
		2	5	ca. 405			ca. 360												
		3	6	490 kin	1.94	5.60×10^{-4}	370 kin	2.4	8.14×10^1	97.6	4.07×10^{-2}	0.83	7.03×10^{-3}	2.47×10^{-3}					
		4	6	490 kin	1.90	2.47×10^{-3}	370 kin	56.3	1.14×10^2	43.7	4.55×10^{-2}	0.88	1.26×10^{-2}	7.15×10^{-3}					
		5	6	490 kin	1.92	3.45×10^{-3}	370 kin	35.3	6.46×10^1	64.7	2.30×10^{-2}	0.73	3.29×10^{-2}	9.46×10^{-3}					
		6	6	488			371												117
12, $\beta\text{-}1^{LS} \cdot xH_2O$		1	1	ca. 455			ca. 330												
12-1. После первого цикла образец 12 оставили в зап. ампуле на 9 мес. Дифрактограмма фазы 1^{ALS} . Помещали в ампулу, выдерживали 1 ч в парах этанола и запаивали.	0.0128	2	281	490 kin	1.63	5.76×10^{-5}	350												
		3	282	490 kin	1.96	6.20×10^{-5}	354												
		4	283	490 kin	2.00	1.52×10^{-3}	357 kin	9.4	6.49×10^{-2}	90.6	4.46×10^{-3}								
		5	283	490 kin	2.24	9.51×10^{-4}	357 kin	8.5	6.62×10^{-2}	91.5	5.53×10^{-3}								
		6	284	490 kin	2.48	7.62×10^{-4}	355 kin	8.3	2.31×10^{-2}	91.7	2.07×10^{-3}								
		7	284	490 kin	2.13	8.03×10^{-4}	355 kin	8.6	3.33×10^{-2}	91.4	3.01×10^{-3}								
		8	290	490 kin	2.01	8.19×10^{-4}	353 kin	11.0	2.55×10^{-2}	89.0	3.12×10^{-3}								
		9	290	490 kin	2.16	1.06×10^{-3}	353 kin												
		10	369	490 kin	2.35	6.71×10^{-4}	353 kin	8.6	2.17×10^{-2}	91.4	2.33×10^{-3}								
		11	369	490 kin	1.88	1.01×10^{-3}	353 kin												
		12	393	495			350												145
		13	409	490 kin	1.85	7.24×10^{-4}	353 kin	6.5	2.73×10^{-2}	93.5	2.96×10^{-3}								
		14	409	490 kin	1.58	9.69×10^{-4}	353 kin												
		15	466	490 kin	1.82	7.18×10^{-4}	353 kin	6.5	4.48×10^{-2}	93.5	6.11×10^{-3}								
		16	473	495			350												145
		17	553	490 kin	1.75	6.81×10^{-4}	353 kin	5.2	3.66×10^{-2}	94.8	4.51×10^{-3}								
		18	553	490 kin	1.60	1.06×10^{-3}	353 kin												
		19	609	491			351												140
		20	609	490			351												139
21	613	488			350												138		
13, 1^{ALS} после рентгенофазового анализа. Получен из фазы $\alpha\text{-}1^{LS} \cdot xH_2O$. Помещали в ампулу, выдерживали 1 ч в парах воды (масса в пред. погр. не менялась) и запаивали.	0.0075	1	1	490 kin	2.56	3.80×10^{-4}	353												
		2	2	490 kin	3.47	1.28×10^{-3}	353 kin	14.4	7.63×10^1	85.6	1.85×10^{-3}								
		3	2	490 kin	3.84	1.31×10^{-3}	353 kin	10.2	6.37×10^1	89.8	2.12×10^{-3}								
		4	29	493			355												138
		5	42	490 kin	3.86	7.44×10^{-4}	353 kin	11.7	7.75×10^1	88.3	2.19×10^{-3}								
		6	42	490 kin	2.71	1.32×10^{-3}	353 kin												
		7	42	490 kin	2.28	1.82×10^{-3}	353 kin												

14, 1^{LS}·EtOH·H₂O	0.0545	1	1	ca. 390			370 kin					2.75	6.04×10 ⁻⁹	1.03×10 ⁻³		
		2	1	425			372									53
		3	1	402			375									27
		4	1	407			375									32
		5	134	401			374									27
		6	134	405			375									30
14-1, 1^{A/LS} из образца 14 . Выдерживали в парах воды 1 ч (масса в пред. погр. не менялась) и запаивали.	0.0177	7	179	490 kin	1.85	1.26×10 ⁻⁴	358									
		8	180	490 kin	2.33	2.91×10 ⁻³	360 kin	9.2	7.46×10 ¹	90.8	8.89×10 ²					
		9	180	492			361									131
		10	187	490 kin	3.20	2.02×10 ⁻³	360 kin	12.0	1.23×10 ²	88.0	1.12×10 ³					
		11	187	490 kin	3.11	2.58×10 ⁻³	360 kin	14.3	1.28×10 ²	85.7	1.16×10 ³					
		12	242	480 kin	3.72	1.64×10 ⁻⁴										
		13	242	480 kin	4.17	2.67×10 ⁻⁴	362									
		14	256	470 kin	4.26	2.52×10 ⁻³										
		15	263	460 kin												
		16	781	493			359									134
		17	782	490			361									129
		18	795	489			361									128
		19	876	496			360									136
		20	876	494			360									134
		21	885	492			359									133
		22	886	491			360									131
23	901	490			360									130		
24	902	488			361									127		
25	907	487			362									125		
26	908	486														
15, 1^{LS}·EtOH·H₂O	0.0521	1	1	390			380 kin					2.88	1.46×10 ⁻⁹	8.63×10 ⁻⁴		
		2	1	403			375								28	
		3	1	403			374								29	
		4	1	400 kin	3.33	2.15×10 ⁻³	380 kin						1.15	4.31×10 ⁻⁵	1.55×10 ⁻⁴	
		5	14	405			374									31
16, β-1^{LS}·xH₂O . Выдерживали в парах воды 2 дня (прирост массы ~ 1.0 %) и запаивали в ампулу.	0.0217	1	1	ca. 400												
		2	7	495			368								127	
		3	10	495			364								131	
		4	11	490 kin	1.93	5.86×10 ⁻⁴	366									
		5	12	490 kin	2.14	9.43×10 ⁻⁴	372									
		6	282	493			372									121

При термическом циклировании в запаянных ампулах сольватоморфы α - $1^{LS} \cdot xH_2O$, $1^{LS} \cdot EtOH \cdot H_2O$ и β - $1^{LS} \cdot xH_2O$ трансформируются в безводную фазу 1^{ALS} . Это превращение подтверждается данными рентгеноструктурного анализа, рентгенофазового анализа, элементного анализа, термогравиметрического анализа и ИК-спектроскопии. Молекулы H_2O и $EtOH$, содержащиеся в составе исходных сольватоморфных модификаций α - $1^{LS} \cdot xH_2O$, $1^{LS} \cdot EtOH \cdot H_2O$ и β - $1^{LS} \cdot xH_2O$ остаются при этом в запаянных ампулах.

Ключевой экспериментальный факт, касающийся спинового перехода $1^{ALS} \leftrightarrow 1^{AHS}$, заключается в том, что ширина петли гистерезиса зависит от соотношения m/V , где m – масса образца и V объём ампулы. Качественно, чем выше отношение m/V (и концентрация H_2O или $H_2O/EtOH$ в ампуле), тем уже петля термического гистерезиса (для постоянной скорости нагревания/охлаждения). Температуры переходов $1^{ALS} \rightarrow 1^{AHS}$ и $1^{AHS} \rightarrow 1^{ALS}$ и ширина петли гистерезиса как функция отношения m/V показаны на рисунках 246 и 247. Температуры спинового перехода $T_c \uparrow$ и $T_c \downarrow$ определяли по максимуму производной $d(\chi_M T)/dT$. Температура обратного перехода, $1^{AHS} \rightarrow 1^{ALS}$, оказалась лишь слабо зависящей от соотношения m/V (Рис. 246). Все значения $T_c \downarrow$ для фазы 1^A , полученной из исходного сольватоморфа $1^{LS} \cdot EtOH \cdot H_2O$, составляют около 370К, тогда как образцы фазы 1^A , полученные из сольватоморфа β - $1^{LS} \cdot xH_2O$ проявляют несколько больший разброс значений $T_c \downarrow$ (350 – 378К). В противоположность температуре $T_c \downarrow$, температура прямого перехода $1^{ALS} \rightarrow 1^{AHS}$ сильно зависит от соотношения m/V и, фактически, лишь изменения $T_c \uparrow$ ответственны за изменение ширины петли гистерезиса (Рис. 246). Отметим, что для образцов с m/V ниже 0.023 мг/мкл температуры $T_c \uparrow$ составляют около 490 – 495К и при этом практически не зависят от соотношения m/V . Однако при более высоких m/V температура $T_c \uparrow$ резко уменьшается до примерно 400К. Ширина петли гистерезиса изменяется при этом от примерно 150 до 25К. Насколько нам известно, такое исключительно сильное изменение температуры прямого спинового перехода и, соответственно, ширины петли гистерезиса, не имеет аналогов в истории исследования спинового перехода. Мы показали, что, имея один и тот же кристаллический образец и варьируя значения m/V , мы можем изменять ширину петли гистерезиса $1^{ALS} \leftrightarrow 1^{AHS}$ (результаты таких экспериментов показаны сплошными стрелками на рисунке 246, подробнее они обсуждаются ниже).

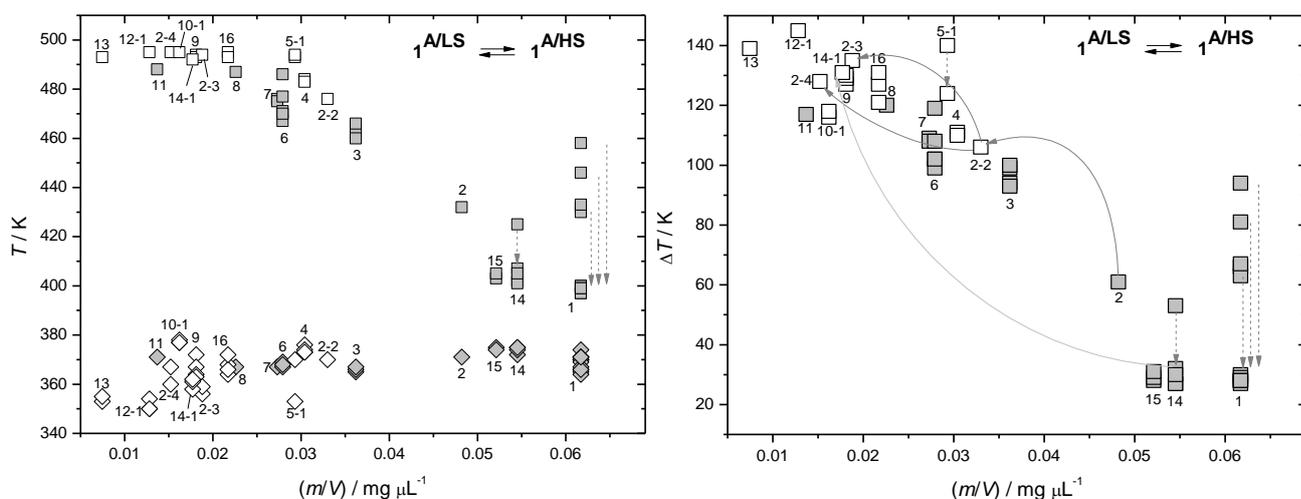


Рис. 246. Спиновый переход $1^{ALS} \leftrightarrow 1^{AHS}$. Зависимость температур $T_c \uparrow$ и $T_c \downarrow$ от соотношения m/V (слева). Зависимость ширины петли гистерезиса от m/V (справа). Белый фон точек обозначает фазу 1^A , полученную из сольватоморфа β - $1^{LS} \cdot xH_2O$, серый фон – фазу 1^A , полученную из сольватоморфа $1^{LS} \cdot EtOH \cdot H_2O$.

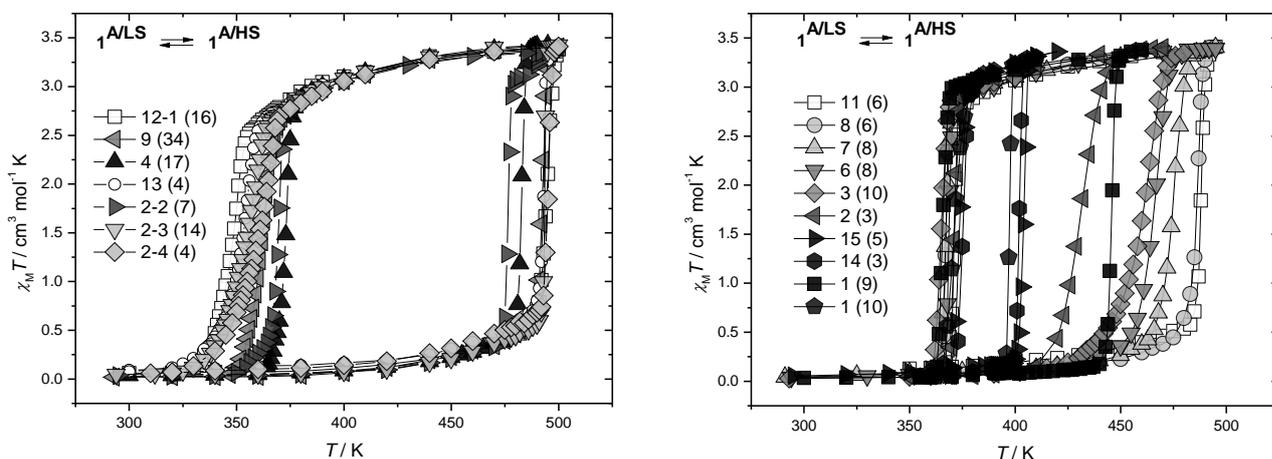


Рис. 247. Спиновый переход $1^{A/LS} \leftrightarrow 1^{A/HS}$ (типичные кривые, в легенде указаны номера образцов и, в скобках, номера термических циклов). Исходная фаза $\beta\text{-}1^{\text{LS}} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (слева), исходная фаза $1^{\text{LS}} \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (справа).

Измерения магнитной восприимчивости образцов в запаянных ампулах (исходная фаза $\alpha\text{-}1^{\text{LS}} \cdot x\text{H}_2\text{O}$). При термическом циклировании в запаянных ампулах исходная фаза $\alpha\text{-}1^{\text{LS}} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ может быть превращена в фазу $1^{A/LS}$, демонстрирующую обратимый и хорошо воспроизводимый спиновый переход $1^{A/LS} \leftrightarrow 1^{A/HS}$ с широкой петлей термического гистерезиса (Рис. 248). Изменение условий термического циклирования приводило к получению фаз 1^B и 1^C , показывающих постепенный, но практически полный спиновый переход, сфокусированный около 320К.

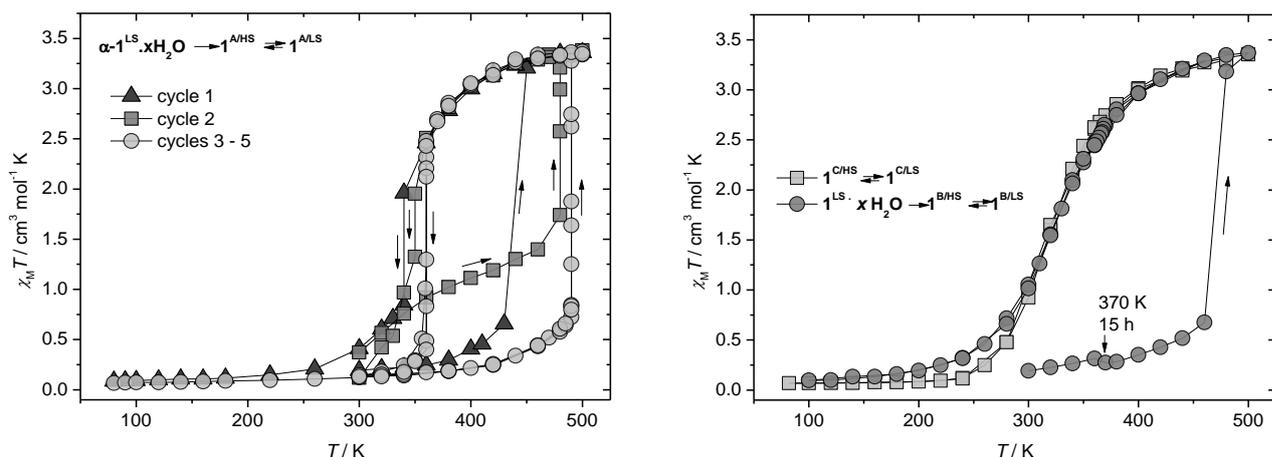


Рис. 248. Спиновый переход $1^{A/LS} \leftrightarrow 1^{A/HS}$ (слева) и $1^{B/LS} \leftrightarrow 1^{B/HS}$ и $1^{C/LS} \leftrightarrow 1^{C/HS}$ (справа).

Исходная фаза $\alpha\text{-}1^{\text{LS}} \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Измерения магнитной восприимчивости образцов в запаянных ампулах (исходная фаза $1^{\text{LS}} \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$). В первом термическом цикле при нагревании образцы $1^{\text{LS}} \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ переключаются в высокоспиновое состояние около 390К. По данным ТГА для комплекса $1^{\text{LS}} \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ этот переход сопровождается удалением молекул EtOH и H₂O в газовую фазу. Кинетика первого обратного перехода HS → LS всегда имеет сигмоидальный характер. При дальнейшем термическом циклировании образцы показывают прямоугольную или треугольную (∇-shaped, ∇-подобный гистерезис) петлю гистерезиса в зависимости от соотношения m/V (Рис. 249) с сигмоидальной кинетикой переключения $1^{A/LS} \rightarrow 1^{A/HS}$ и $1^{A/HS} \rightarrow 1^{A/LS}$ в обоих направлениях (Рис. 250), кроме образца **11**, имеющего наименьшее соотношение m/V среди образцов фазы 1^A , полученных из сольватоморфа $1^{\text{LS}} \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, и показывающего замедляющуюся экспоненциальную кинетику перехода $1^{A/HS} \rightarrow 1^{A/LS}$ в циклах 3 – 5, и образца **1** име-

ющего наивысшее соотношение m/V . Как правило, для образцов, показывающих ∇ -подобный гистерезис, время, необходимое для полного переключения из низкоспинового состояния в высокоспиновое, составляет примерно 1 ч при температурах 450 – 470К (Рис. 250). Обратный переход для таких образцов занимает около 30 мин при 370К.

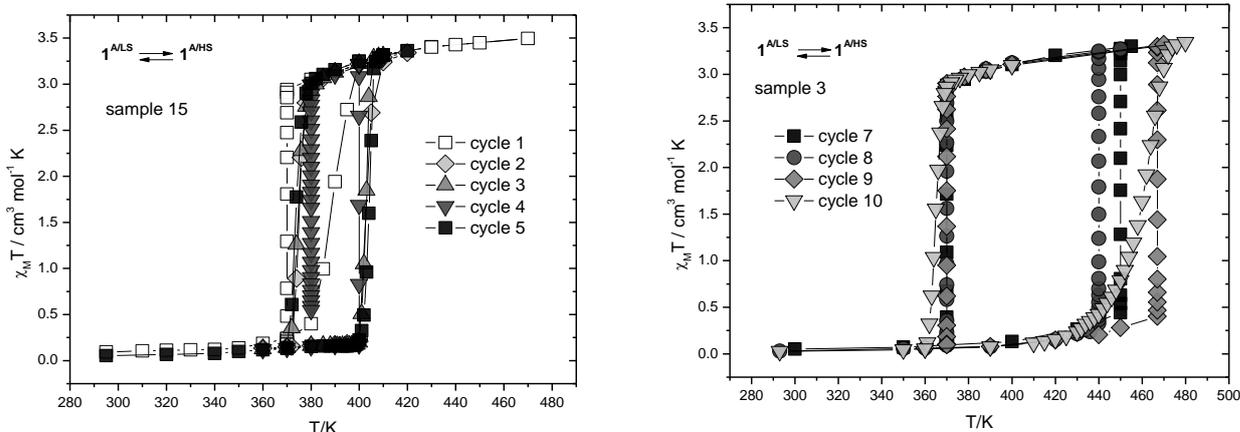


Рис. 249. Спиновый переход $1^{ALS} \leftrightarrow 1^{AHS}$ в образцах 15 (слева) и 3 (справа).

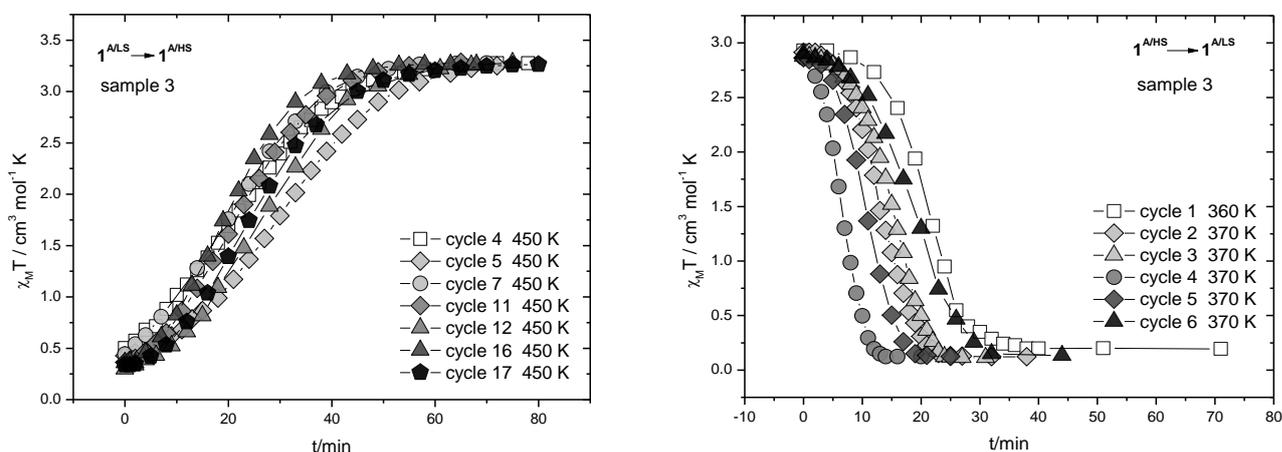


Рис. 250. Кинетика переходов $1^{ALS} \rightarrow 1^{AHS}$ (слева) и $1^{AHS} \rightarrow 1^{ALS}$ (справа) для образца 3.

Ширина петли гистерезиса для этой серии образцов варьируется от примерно 120К до 30К в зависимости от соотношения m/V (ещё раз заметим, что чем меньше m/V , тем шире петля гистерезиса) и хорошо воспроизводится для каждого конкретного образца при данной скорости нагревания/охлаждения (Рис. 247). Для образца 1, имеющего наивысшее значение m/V среди этой серии образцов мы наблюдали весьма необычное изменение ширины петли гистерезиса при термическом циклировании (Рис. 251). Когда для этого образца делалось несколько термических циклов в день, то ширина петли гистерезиса в первом цикле всегда заметно превышала ширины второго и третьего циклов (которые практически совпадали между собой) в случае, если образец охлаждался до температур не ниже, чем 350К (Рис. 251). Если же образец охлаждали до комнатной температуры, то уширенная петля гистерезиса появлялась снова (Рис. 251). Кинетика перехода $1^{ALS} \rightarrow 1^{AHS}$ для этого образца сигмоидальная (измерялась только для узких циклов), но кинетика обратного перехода $1^{AHS} \rightarrow 1^{ALS}$ имеет замедляющийся экспоненциальный характер (несмотря на сигмоидальную кинетику перехода $HS \rightarrow LS$ в первом термическом цикле (Рис. 251).

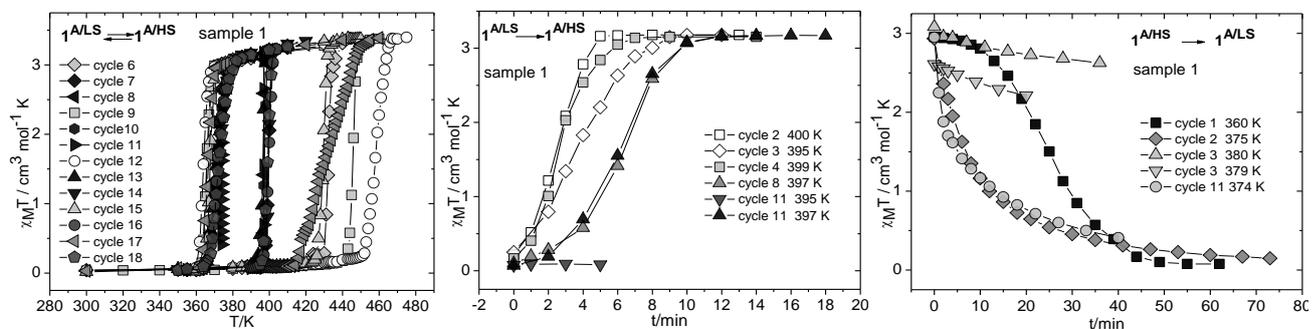


Рис. 251. Спиновый переход $1^{ALS} \leftrightarrow 1^{AHS}$ в образце 1.

Измерения магнитной восприимчивости образцов в запаянных ампулах (исходная фаза $\beta\text{-}1^{LS} \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Образцы, полученные из фазы $\beta\text{-}1^{LS} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ показывают довольно сложное магнитное поведение. При нагревании около 450К образцы теряют молекулы воды и переходят в высокоспиновое состояние. После этого образцы показывают плавное переключение в низкоспиновое состояние с $T_{1/2} \approx 310\text{K}$ (Figure 7). По данным рентгенофазового анализа наблюдаемое магнитное поведение связано с фазой 1^D . Эта фаза может превращаться (довольно медленно) в фазу 1^{ALS} при комнатной температуре – в отдельном эксперименте методом рентгенофазового анализа мы идентифицировали смесь фаз 1^{ALS} и 1^D (Рис. 240). Возможно, что необратимое превращение $1^D \rightarrow 1^{ALS}$ чувствительно к влажности – мы показали, что выдерживание фазы 1^D в парах воды при комнатной температуре и последующее термическое циклирование этого образца в запаянной ампуле приводит к получению фазы 1^{ALS} (Образцы 5 и 5-1, Табл. 22, Рис. 252).

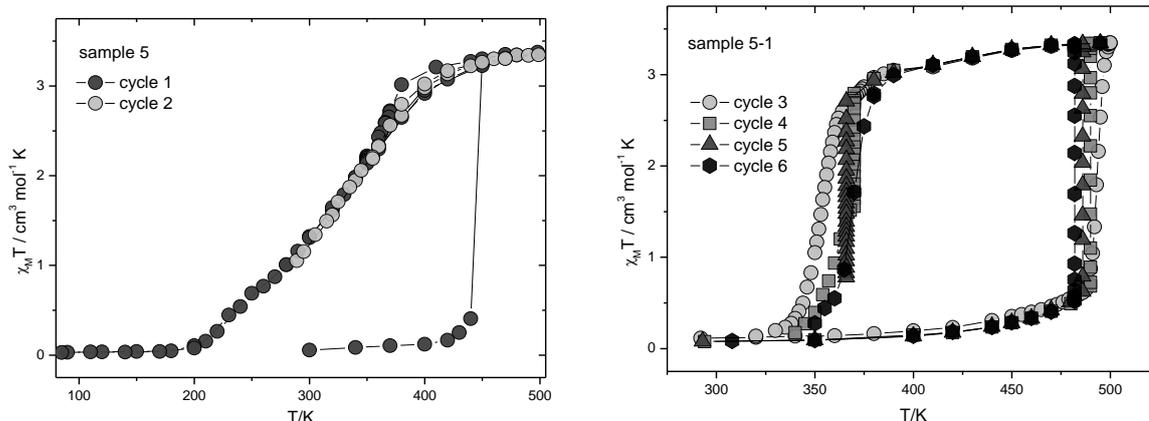


Рис. 252. Магнитные свойства образцов 5 и 5-1 (условия экспериментов даны в таблице 22).

Кинетика перехода $1^{ALS} \rightarrow 1^{AHS}$ для образцов фазы 1^{ALS} , полученных из исходной фазы $\beta\text{-}1^{LS} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, является сигмоидальной (Рис. 253). Интересно отметить, что первый переход $1^{ALS} \rightarrow 1^{AHS}$ (т.е. второй термический цикл для большинства образцов, поскольку в первом цикле при нагревании мы стартуем с фазы $\beta\text{-}1^{LS} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) заметно медленнее, чем переходы $1^{ALS} \rightarrow 1^{AHS}$ в последующих термических циклах. Обычно по времени он занимает 60 – 550 мин. в зависимости от образца (точнее, от соотношения m/V) и температуры (490 – 494К). В последующих циклах время, необходимое для завершения перехода $1^{ALS} \rightarrow 1^{AHS}$ при 490К составляет от 5 мин. до 70 мин. в зависимости от образца, соотношения m/V и номера термического цикла. Для состаренных образцов, после нескольких термических циклов, в случае, если мы делаем несколько термических циклов в день, скорость перехода $1^{ALS} \rightarrow 1^{AHS}$, как правило, несколько возрастает в последовательности 1^{ый} цикл < 2^{ой} цикл < 3^{ий} цикл (для ранних циклов или для образцов, имеющих сравнительно высокие значения m/V , этот порядок может не

наблюдаться) (Рис. 253). Примечательно, что такая тенденция хорошо согласуется с обнаруженной по результатам calorиметрических экспериментов. Для образца **9** кинетика переключения $1^{A/LS} \rightarrow 1^{A/HS}$ была систематически исследована в интервале температур 482 – 492K с шагом 2K. При 482K этот образец демонстрирует весьма медленный переход, длящийся около 120 мин. При 492K превращение длится 5 – 20 мин.

Кинетика перехода $1^{A/HS} \rightarrow 1^{A/LS}$ для образцов фазы 1^A , полученных из сольватоморфа $\beta\text{-}1^{LS} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, и имеющих низкие значения соотношения m/V не имеет сигмоидального характера. Это отличает эти образцы от образцов фазы 1^A , полученных из сольватоморфа $1^{LS} \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (см. выше), которые, как правило, показывают именно сигмоидальную кинетику перехода $1^{A/HS} \rightarrow 1^{A/LS}$. В нашем же случае, для образцов фазы 1^A , полученных из сольватоморфа $\beta\text{-}1^{LS} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, мы наблюдаем замедляющуюся экспоненциальную кинетику, которая хорошо описывается в рамках двух- или трехэкспоненциального приближения (Табл. 22). В случае, если делается более одного термического цикла в день, то переключение $1^{A/HS} \rightarrow 1^{A/LS}$ протекает быстрее, как правило, во втором цикле (Рис. 253). Кинетика перехода $1^{A/HS} \rightarrow 1^{A/LS}$ для образца **2-2**, имеющего наибольшее значение отношения m/V (и, соответственно, наивысшую концентрацию паров H_2O в ампуле) для серии образцов, полученных из сольватоморфа $\beta\text{-}1^{LS} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, является сигмоидальной.

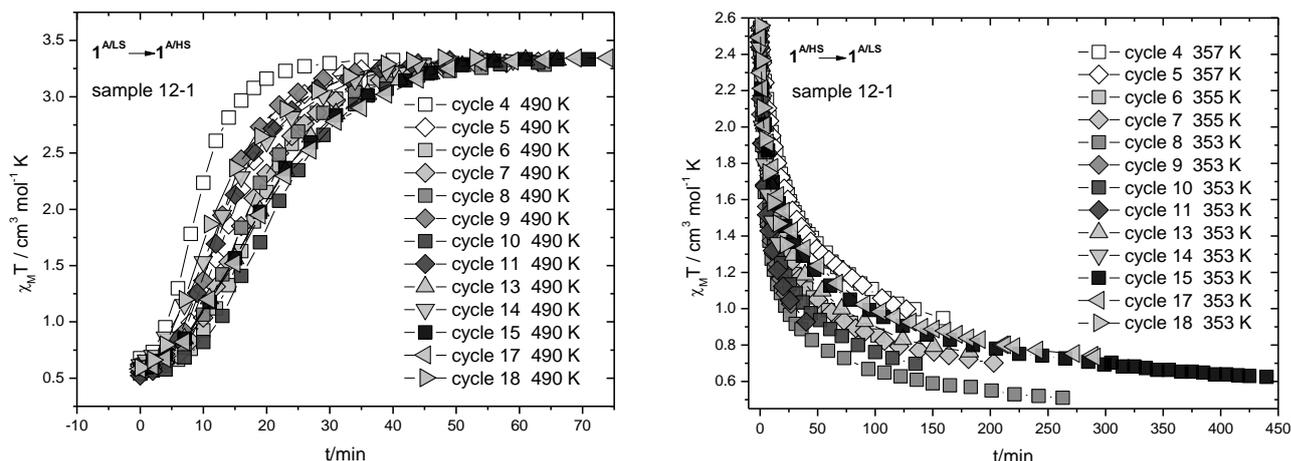


Рис. 253. Кинетика переходов $1^{A/LS} \rightarrow 1^{A/HS}$ (слева) и $1^{A/HS} \rightarrow 1^{A/LS}$ (справа) для образца **12-1**.

Воспроизводимость гистерезиса при многократном термическом циклировании.

Известно, что комплексы железа(II), обладающие спиновым переходом, могут показывать заметные отличия между магнитными кривыми при проведении нескольких термических циклов. Учитывая этот момент, некоторые образцы фазы 1^A (например, **4**, **9**, **12-1**) были подвергнуты многократному термическому циклированию в запаянных ампулах с целью проверки воспроизводимости термического гистерезиса. Найдено, что при фиксированной скорости нагревания/охлаждения образцы показывают хорошую воспроизводимость термического гистерезиса на протяжении десятков термических циклов в течение 1 – 1.5 лет. В качестве на рисунке 254 показана воспроизводимость термического гистерезиса $1^{A/LS} \leftrightarrow 1^{A/HS}$ при многократном циклировании образцов **9** и **12-1**. Для состаренного образца фазы $1^{A/LS}$ после долгого термического циклирования (образец **4**, 19 термических циклов) был проведён элементный анализ, результаты которого великолепно согласуются с формулой $[\text{FeL}^{23}_2](\text{BF}_4)_2$. Этот результат показывает, что образцы фазы $1^{A/LS}$ переживают многократное термическое циклирование без изменения химического состава.

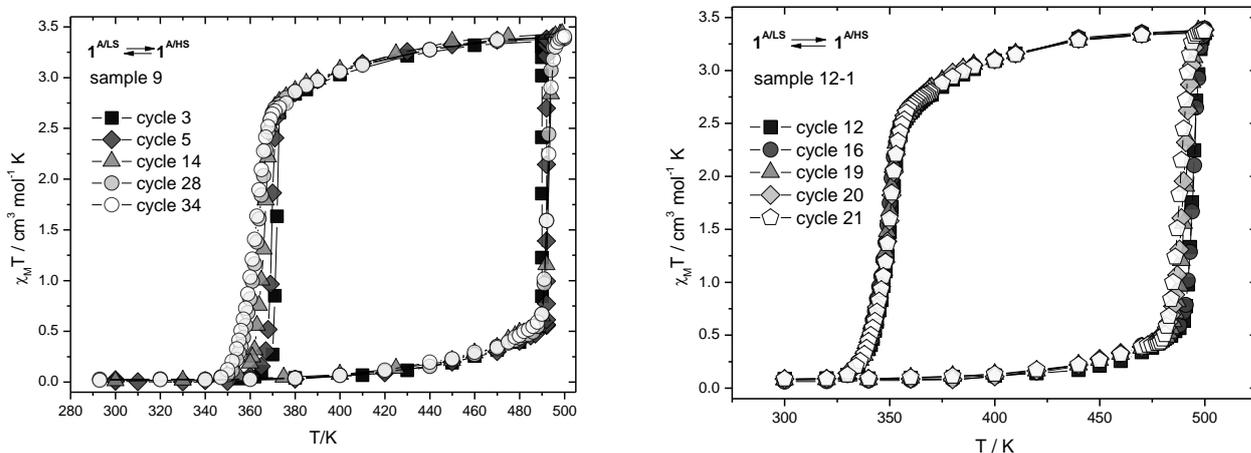


Рис. 254. Воспроизводимость спинового перехода $1^{A/HS} \leftrightarrow 1^{A/LS}$ для образцов **9** и **12-1** (образец **12-1**: сравнение циклов при скоростях 0.9 K min^{-1} (циклы 12 и 16), 0.4 K min^{-1} (циклы 19 и 20) и 0.25 K min^{-1} (цикл 21)).

Влияние рентгеновских лучей на спиновый переход. В двух независимых экспериментах мы исследовали влияние облучения образцов фазы $1^{A/LS}$ рентгеновскими лучами (образцы **12-1** и **13**). Образцы фазы $1^{A/LS}$ после термического циклирования слегка растирали с небольшим количеством гексана и использовали для записи порошковых дифрактограмм. Эти эксперименты (2.5 ч на эксперимент) подтвердили образование фазы $1^{A/LS}$. После того, как эти эксперименты были выполнены, полученные порошки были загружены в ампулы, выдержаны в парах воды в течение 1 ч. для предотвращения превращения фазы 1^A в фазу 1^B (которое, напомним, протекает при циклировании в сухих условиях) и запаяны (образцы **13** и **12-1**). Оба образца имели завышенные значения $\chi_M T$, равные $0.3 - 0.5 \text{ cm}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ K}$ при комнатной температуре (Рис. 255). Мы предполагаем, что увеличение этих значений по сравнению с более типичными для низкоспиновых комплексов железа(II) значениями $\chi_M T \rightarrow 0$ связано с какими-то дефектами, индуцированными рентгеновским излучением. В первом после запайки образцов термическом цикле оба образца показали очень медленную кинетику перехода $1^{A/LS} \rightarrow 1^{A/HS}$ при 490K (Рис. 255). Заметим, что полное переключение одного из образцов в высокоспиновое состояние заняло 9 ч. в двух последовательных термических циклах (образец **12-1**, Рис. 255). Интересно, что во втором термическом цикле мы наблюдали сначала быструю кинетику, а затем медленную, причём доля ионов железа(II), показавшая быструю кинетику, примерно равна доле ионов железа(II), переключенных в высокоспиновое состояние в предыдущем цикле (Рис. 255). Примечательно, что при последующем циклировании значения $\chi_M T$ в низкоспиновом состоянии значительно уменьшились по сравнению с исходными до $0.07 - 0.08 \text{ cm}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ K}$ для обоих образцов при комнатной температуре. Это понижение остаточного магнитного момента в низкоспиновом состоянии является неожиданным и, насколько нам известно, впервые замечено нами. Это особенно важно в связи с тем, что завышенные значения остаточного магнитного момента в низкоспиновом состоянии рассматриваются как «фатальные» для комплексов железа(II), обладающих спиновым переходом [448]. На наш взгляд, наблюдаемое нами восстановление магнитного момента для фазы $1^{A/LS}$ стало возможным благодаря высоким температурам спинового перехода, которые, вероятно, ведут к уменьшению числа дефектов, ответственных за завышение остаточного магнитного момента.

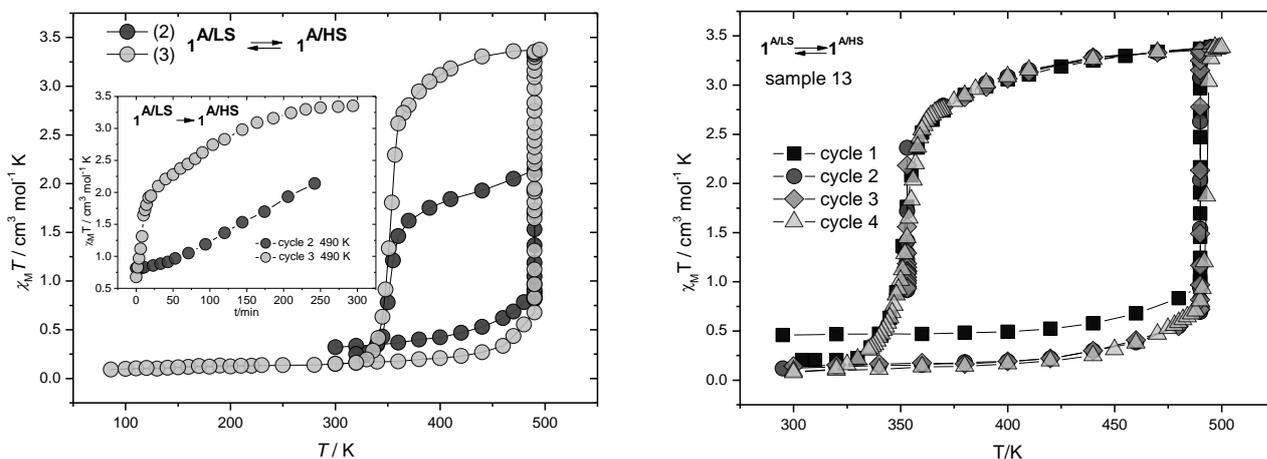


Рис. 255. Понижение остаточного магнитного момента фазы $1^{A/LS}$, возникающего в результате облучения образцов рентгеновским излучением, в результате термического циклирования (образцы **12-1** и **13**).

Влияние растирания образцов и выдерживания в парах растворителей на спиновый переход. Эксперименты, выполненные на образце **2** в запаянных ампулах, представляют, на наш взгляд, особый интерес (Рис. 256). Сольватоморфом, исходным для нижеописанных экспериментов, был $1^{LS} \cdot EtOH \cdot H_2O$. В первых циклах мы наблюдали ∇ -подобный гистерезис (Рис. 256, цикл 3), типичный для фазы 1^A , полученной из $1^{LS} \cdot EtOH \cdot H_2O$, с сигмоидальной кинетикой спинового переключения в обоих направлениях. После этого образец был извлечён из ампулы, выдержан в сухих условиях и запаян (образец **2-1**). После этого мы наблюдали очень долгую кинетику переключения $LS \rightarrow HS$ при 498K (Рис. 256, цикл 4). При дальнейшем циклировании образец показал несимметричную петлю гистерезиса с $T_c \uparrow = 476K$ и $T_{1/2} \downarrow \approx 320K$ (Рис. 256, циклы 5 и 6). В независимом эксперименте мы показали, что такое поведение связано с одновременным образованием фаз 1^A и 1^B (Рис. 240). Выдерживание смеси фаз 1^A и 1^B , полученных из образца **2-1**, в парах воды с последующей запайкой ампулы и термическим циклированием привело к получению петли гистерезиса шириной 106K, характерной только для фазы 1^A (образец **2-2**) (Рис. 256, цикл 7). После обнаружения этого гистерезиса образец был извлечён из ампулы и разделён на две порции. Первая порция была оставлена нетронутой (образец **2-3**) выдержана в парах воды в течение 1 ч. и запаяна. Вторая порция (образец **2-4**) была энергично перетёрта в порошок, выдержана в парах воды в течение 1 ч и запаяна. К нашему удивлению оба образца показали практически идентичные кривые спинового перехода при последующем термическом циклировании (Рис. 256). При переходе от образца **2-2** с $m/V = 0.033$ мг/мкл к образцам **2-3** и **2-4**, имеющим отношения m/V равные, соответственно, 0.015 и 0.019 мг/мкл, петля гистерезиса стала заметно шире (135 и 128K vs. 106K, Рис. 256). Отдельно отметим, что кинетика перехода $1^{A/HS} \rightarrow 1^{A/LS}$ изменилась при этом с сигмоидальной (Рис. 256) на замедляющуюся экспоненциальную (Рис. 256). Примечательно, что спиновый переход для второй (растёртой) порции является таким же полным, как и для первой (не растёртой), остаточный магнитный момент для низкоспинового состояний не завышен. Сопоставление этих данных с магнитным поведением образцов фазы 1^A , подвергнутых облучению рентгеновскими лучами (см. выше, образцы **12-1** и **13**), подтверждает гипотезу о том, что завышенные магнитные моменты для образцов **12-1** и **13** в низкоспиновом состоянии индуцированы именно рентгеновскими лучами, а не (весьма деликатным) растиранием этих образцов.

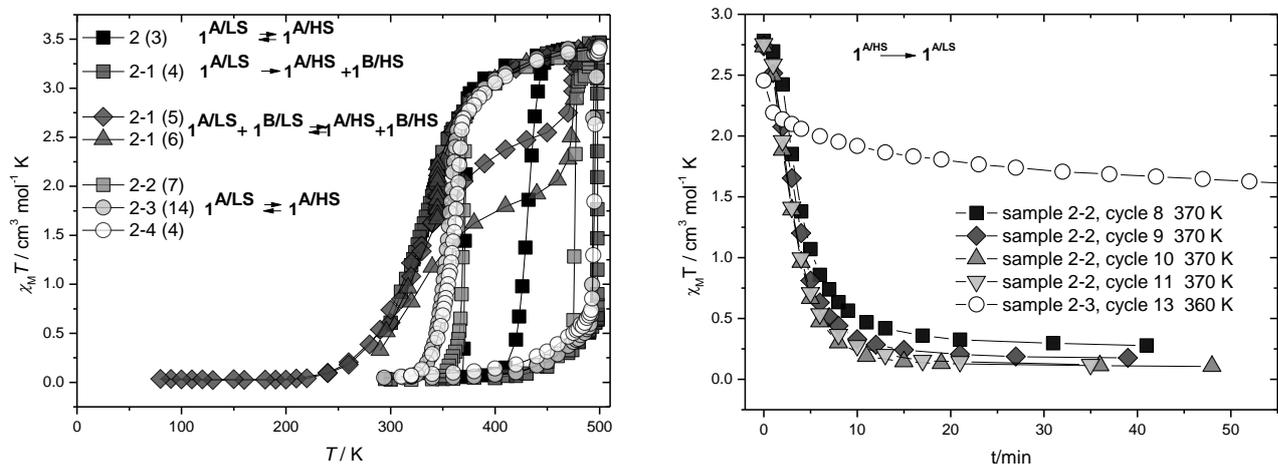


Рис. 256. Переключение режимов спинового перехода для образцов **2**, **2-1**, **2-2**, **2-3** и **2-4** (слева, номера термических циклов даны в скобках) и переключение типа кинетики $1^{A/HS} \rightarrow 1^{A/LS}$ при переходе от образца **2-2** к образцу **2-3** (справа).

Отметим, что фаза $1^{A/LS}$ может быть получена в виде монокристаллов, пригодных для проведения рентгеноструктурного анализа. Образование таких монокристаллов мы наблюдали для образцов **1**, **14** и **15**. Эти образцы были получены из сольфатоморфа $1^{LS} \cdot EtOH \cdot H_2O$ при высоких отношениях m/V . Эти образцы показывают зауженный гистерезис по сравнению образцами с малыми значениями m/V . Однако выдержка монокристаллов фазы $1^{A/LS}$ из образца **14** в парах воды с последующей запайкой ампулы и термическим циклированием выявила значительное уширение гистерезиса с примерно 30К (образец **14**) до 130К (образец **14-1**, Рис. 257). Это уширение петли гистерезиса совершенно аналогично наблюдавшемуся нами уширению при переходе от образца **2** к образцам **2-3** и **2-4** (см. выше). Заметим, что хотя спиновое состояние образца **14** переключалось несколько раз при нагревании и охлаждении, кинетика первого перехода $1^{A/LS} \rightarrow 1^{A/HS}$ после повторного запаивания при 490К оказалась исключительно медленной (образец **14-1**, цикл 7, Рис. 258). Последующие переходы при 490К являются более быстрыми (15 мин. vs. 350 мин., Рис. 258). Скорость переключения $1^{A/LS} \rightarrow 1^{A/HS}$ при 480 и 470К (циклы 12–14) намного медленнее, чем скорость при 490К. При этом при температуре 470К (низкоспиновый) магнитный момент оставался постоянным 4 ч. до детектируемого начала его увеличения. Время полуперехода при 470К составляет примерно 10 ч. (Рис. 258).

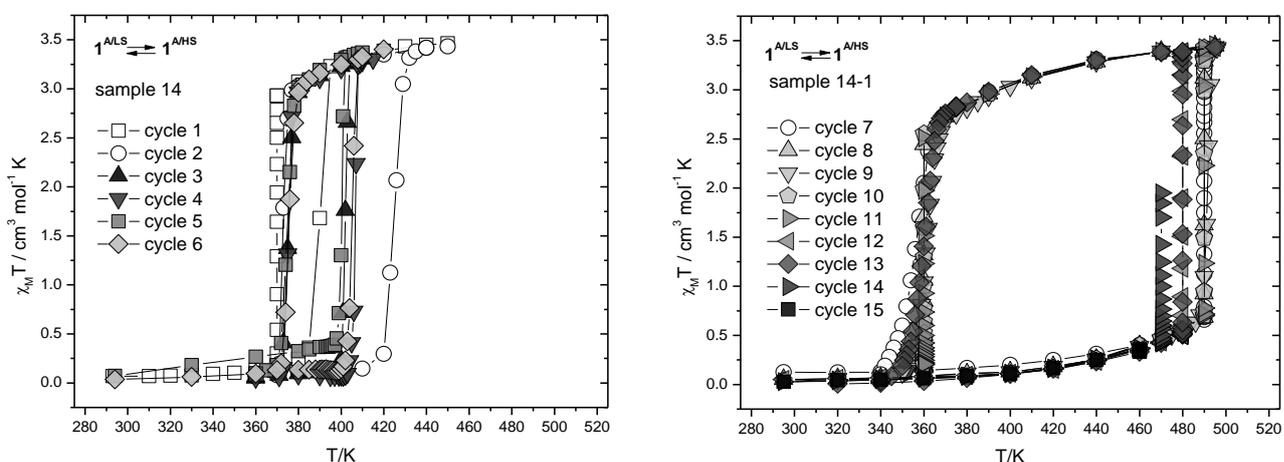


Рис. 257. Спиновый переход в образцах **14** (слева) и **14-1** (справа).

При попытке проследить переход $1^{A/LS} \rightarrow 1^{A/HS}$ при 460К мы не наблюдали никаких признаков увеличения магнитного момента (Рис. 258). Если же говорить об обратном переходе $1^{A/HS} \rightarrow 1^{A/LS}$, то при 375К мы также не заметили изменения (уменьшения) магнитного момента (цикл 13). Таким образом, между 460 и 375К фаза 1^A из образца **14-1** демонстрирует практически бистабильное поведение в том смысле, что мы не детектируем спинового перехода при этих крайних температурах.

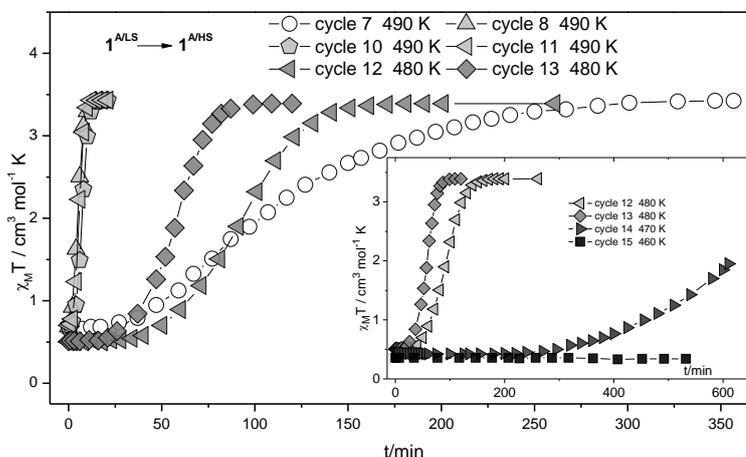


Рис. 258. Кинетика спинового перехода $1^{A/LS} \rightarrow 1^{A/HS}$ в образце **14-1**.

При выдерживании фазы $\beta\text{-}1^{LS} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в парах EtOH произошла адсорбция 0.8 эквивалентов EtOH (образец **21**, прирост массы 4.5 %). При термическом циклировании в запаянной ампуле этот образец продемонстрировал петлю гистерезиса между $T_c \uparrow \approx 370 - 375\text{K}$ и $T_c \downarrow \approx 360\text{K}$ (Рис. 259). Такое же магнитное поведение наблюдалось и том случае, когда исходная фаза $1^{LS} \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ была выдержана в парах EtOH, запаяна в ампулу и подвергнута термическому циклированию (образец **10**). Это магнитное поведение связано с образованием новой фазы $\text{-}1^{E/LS} \cdot y\text{EtOH} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($y \approx 0.4, z \approx 0.4$). Температура удаления молекул растворителя (389К, данные ТГА) близка температуре перехода $LS \rightarrow HS$, что заставляет нас предполагать, что воспроизводимый термический гистерезис в данном случае связан с обратимым удалением молекул EtOH и H_2O при нагревании и их сорбцией при охлаждении, $1^{E/LS} \cdot y\text{EtOH} \cdot z\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1^{E/HS} + y\text{EtOH} + z\text{H}_2\text{O}$. После выдерживания фазы $1^{E/LS} \cdot y\text{EtOH} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ в парах воды масса образца несколько уменьшилась (2.1 %, что соответствует удалению 0.4 эквивалентов EtOH (теор. 2.3 %) и, возможно, сорбции некоторого количества молекул H_2O). При термическом циклировании этого образца в запаянной ампуле мы наблюдали поведение, типичное для фазы 1^D (образец **10**, Рис. 260). Однако, через несколько дней, для этого образца мы наблюдали широкую петлю термического гистерезиса, типичную для фазы 1^A (образец **10-1**, Рис. 260). Это показывает, что фаза $1^{E/LS} \cdot y\text{EtOH} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ превращена в фазу $1^{A/LS}$.

Выдерживание фазы $\beta\text{-}1^{LS} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в парах этанола и воды (возрастание массы 4.6 %), за которой последовало термическое циклирование в запаянной ампуле, привело к получению фазы $1^{A/LS}$, показывающей ∇ -образный гистерезис и сигмоидальную кинетику перехода в обоих направлениях (образец **6**). Такое магнитное поведение характерно для образцов фазы $1^{A/LS}$, получаемых из исходного сольватоморфа $1^{LS} \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ при циклировании в запаянных ампулах (например, образец **3**, Рис. 249).

Выдерживание фазы $\beta\text{-}1^{LS} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в парах воды (образец **16**, возрастание массы 1.0 %) и последующее нагревание в запаянной ампуле привело к наблюдению магнитного поведения, характерного для фазы 1^D . При комнатной температуре значение $\chi_M T$ продемонстрировало не-

которую тенденцию к понижению и через 1 неделю для этого образца мы наблюдали магнитное поведение, указывающее на образование смеси фаз 1^A и 1^D (Рис. 260). Это хорошо согласуется с обнаружением в отдельном эксперименте смеси фаз $1^{A/LS}$ и 1^D методом рентгенофазового анализа (см. выше, Рис. 240). При дальнейшем циклировании эволюция системы привела к исчезновению фазы 1^D и к наблюдению перехода $1^{A/LS} \leftrightarrow 1^{A/HS}$ с широкой петлёй термического гистерезиса.

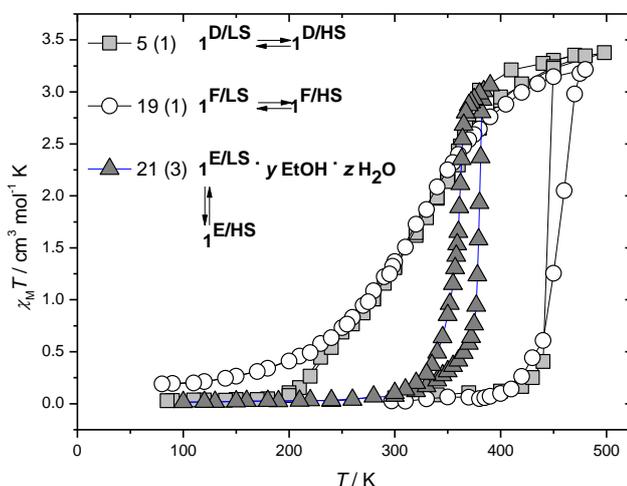


Рис. 259. Типичные режимы спинового перехода фаз 1^D , 1^F и $1^{E/LS} \cdot yEtOH \cdot zH_2O$.

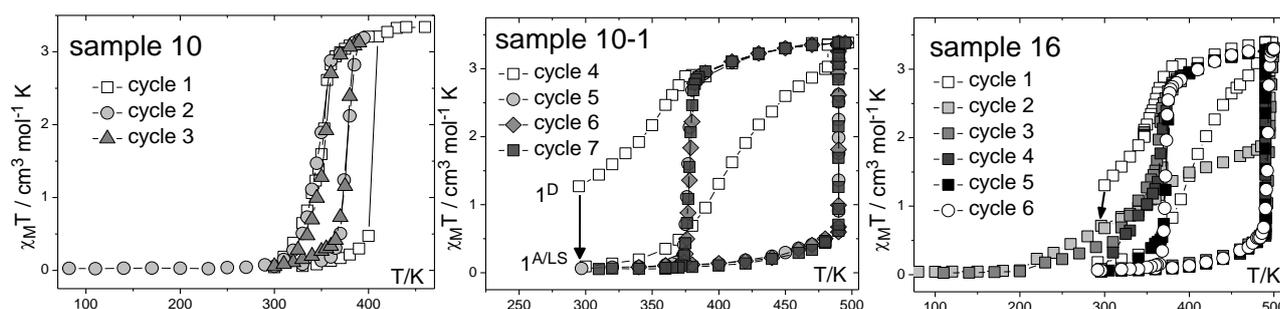


Рис. 260. Режимы спинового перехода образцов 10, 10-1 и 16.

Эти эксперименты показывают, что присутствие паров воды или этанола и воды в ампуле при термическом циклировании важно для получения фазы 1^A . В сухой атмосфере фаза 1^A может трансформироваться в смесь фаз 1^A и 1^B . Тем не менее, выдерживание этих смесей в парах воды приводит при термическом циклировании в ампулах к образованию фазы 1^A как единственного продукта. Ширина петли гистерезиса и кинетика перехода $1^{A/LS} \leftrightarrow 1^{A/HS}$ зависят от содержания молекул EtOH и H_2O в ампулах. Избыток паров этанола по отношению к парам воды благоприятствует образованию фазы $1^{E/LS} \cdot yEtOH \cdot zH_2O$ при термическом циклировании в запаянных ампулах.

Измерения магнитной восприимчивости образцов в вакууме. Магнитные свойства фаз $1^{LS} \cdot EtOH \cdot H_2O$ и $\beta-1^{LS} \cdot xH_2O$ в вакууме были исследованы в температурном интервале 80 – 480К. При нагревании в первом цикле между 420 и 460К образца показывают необратимый переход, связанный с удалением молекул растворителя (потеря массы 8.0 % и 2.4 % для $1^{LS} \cdot EtOH \cdot H_2O$ и $\beta-1^{LS} \cdot xH_2O$, Рис. 259), за которым следует постепенный переход без гистерезиса. Это магнитное поведение связано с образованием новой (безводной) фазы 1^F (образцы 19 и 20; Рис. 240). Что же касается магнитных свойств фазы 1^A при измерениях в вакууме, то в доступном нам диапазоне температур до 500К мы не наблюдали полного переключения фазы $1^{A/LS}$ в высокоспиновое состояние.

Морфология. Морфология нескольких образцов фазы 1^{ALS} после термического циклирования была охарактеризована данными электронной сканирующей микроскопии (Рис. 261). По этим данным образец **13** состоит из игольчатых агрегатов длиной около 100 мкм и диаметром около 6–7 мкм. Этот образец фазы 1^{ALS} был получен при использовании фазы $\alpha\text{-}1^{LS}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ которая кристаллизуется в виде игольчатых кристаллов. Таким образом, морфология игольчатых агрегатов, найденных в образце **13** хорошо воспроизводит морфологию исходных кристаллов. На поверхности этих агрегатов заметны частицы неправильной формы размерами около 500 нм – 2 мкм. Образец **4** состоит из слоёв тонких (4 – 6 мкм) длинных (100 – 150 мкм) хорошо огранённых пластинчатых микрокристаллов. Заметим, что эти слоистые структуры, упакованные в призмы, хорошо сохранили морфологию призматических кристаллов соответствующего исходного сольфатоморфа – фазы $1^{LS}\cdot\text{EtOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Образец **2-3** состоит из слоистых агрегатов, напоминающих таковые для образца **4**. Морфология образца **2-4**, подвергнутого перетиранию, заметно менее красива, чем морфология остальных образцов.

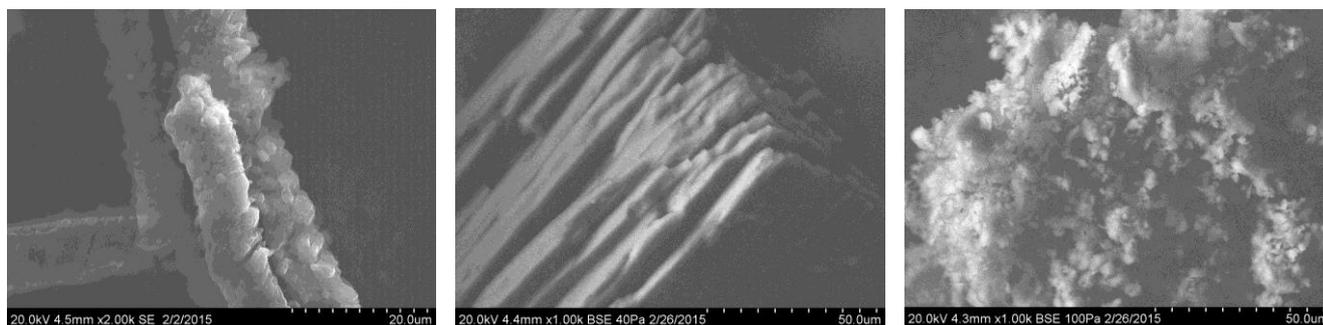


Рис. 261. Морфология образцов фазы 1^{ALS} после циклирования: образцы **13** (слева), **4** (по центру) и **2-4** (справа).

Термическая устойчивость. Термическая стабильность фаз $\alpha\text{-}1^{LS}\cdot x\text{H}_2\text{O}$, $1^{LS}\cdot\text{EtOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\beta\text{-}1^{LS}\cdot x\text{H}_2\text{O}$, 1^{ALS} , 1^D , $1^{ELS}\cdot y\text{EtOH}\cdot z\text{H}_2\text{O}$ и 1^F была исследована в атмосфере гелия [444,445]. Поскольку молекулы этанола имеют тенденцию к довольно быстрому удалению из исследуемых соединений, для уменьшения возможных ошибок в определении содержания молекул растворителя в этанолсодержащих фазах мы проводили термогравиметрический анализ этих фаз сразу после синтеза или после вскрытия ампул. Для фазы $1^{LS}\cdot\text{EtOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ резкая потеря массы, соответствующая удалению внешнесферных молекул растворителя наблюдается в области 340 – 430К (вычислено для $1^{LS}\cdot\text{EtOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 7.77 %, найдено 7.44 %). Кривые потери массы для фазы $\beta\text{-}1^{LS}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ очень похожи на таковые для комплекса $\alpha\text{-}1^{LS}\cdot x\text{H}_2\text{O}$. Для нескольких образцов этой фазы ($\beta\text{-}1^{LS}\cdot x\text{H}_2\text{O}$) в диапазоне температур 420 – 480К наблюдается небольшая потеря массы (~ 1.0 – 2.0 %, $x \sim 0.5 - 1.0$). Эта потеря массы имеет тенденцию уменьшаться при хранении образцов на воздухе. За потерей молекул растворителя, сопровождающейся эндотермическими пиками, следует какая-то реорганизация структуры обоих соединений ($1^{LS}\cdot\text{EtOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\beta\text{-}1^{LS}\cdot x\text{H}_2\text{O}$), о чём свидетельствуют экзотермические эффекты при 483 – 486К. После этого масса комплексов остаётся стабильной до 560 – 570К. В диапазоне 570 – 630К наблюдается резкая ступень потери массы (~ 30 %) свидетельствующая о начале разложения комплексов. Резкий эндотермический эффект наблюдается около 601 – 614К. Кристаллы фазы $1^{ELS}\cdot y\text{EtOH}\cdot z\text{H}_2\text{O}$, полученные после термического циклирования, теряют молекулы растворителя в интервале 380 – 400К (вычислено для $1^{ELS}\cdot 0.4\text{EtOH}\cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$ 3.26 %, найдено 2.75 %), эндотермический эффект наблюдается при 388К. Эта температура практически совпадает с температурой спинового перехода. Порошок фазы $1^{ELS}\cdot y\text{EtOH}\cdot z\text{H}_2\text{O}$, полученный в результате растворного синтеза, демонстрирует прак-

тически такую же потерю массы. Фазы 1^{ALS} и 1^F не теряют массу до начала их разложения. Единственная разница между ними – это эндотермический сигнал с максимумом при 529К соответствующий спиновому переходу $LS \rightarrow HS$ для фазы 1^{ALS} . Фаза 1^F не показывает каких-либо аномалий, что согласуется с плавным характером спинового перехода. Поведение фазы 1^D аналогично таковому для фазы 1^F за исключением небольшого эндо-эффекта при 575К. Таким образом, результаты определения содержания внешнесферных молекул этанола и воды в исследуемых соединениях хорошо согласуются с данными рентгеноструктурного анализа, элементного анализа и данными по потере массы образцов после термического циклирования в вакууме. Закljučая этот блок, отметим, что все фазы обладают высокой термической стабильностью.

Сигмоидальная кинетика перехода в изотермических условиях. В данном разделе мы рассмотрим кинетические аспекты спиновых переходов $1^{ALS} \rightarrow 1^{AHS}$ и $1^{AHS} \rightarrow 1^{ALS}$ в изотермических условиях. Во всех случаях кинетические кривые перехода $1^{ALS} \rightarrow 1^{AHS}$ имеют сигмоидальную форму и хорошо описываются в рамках модели Джонсона-Мела-Аврами-Ерофеева-Колмогорова (для краткости – модель Аврами-Колмогорова),

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^n),$$

где α – степень превращения ($0 \leq \alpha \leq 1$), n – экспонента Аврами и k константа скорости (время⁻ⁿ) [449-451]. Это уравнение может быть переписано в виде

$$\alpha = 1 - \exp(-(kt)^n).$$

В этом случае размерность константы скорости – время⁻¹. Сигмоидальные кривые обратного перехода, $1^{AHS} \rightarrow 1^{ALS}$, также хорошо описываются моделью Аврами-Колмогорова. Константы скорости k/c^{-n} , k/c^{-1} и значения n даны в Табл. 22. Значения константы k/c^{-1} для перехода $1^{ALS} \rightarrow 1^{AHS}$ и для обратного перехода $1^{AHS} \rightarrow 1^{ALS}$ составляют $10^{-3} - 10^{-4} \text{ c}^{-1}$. Как правило, значения k/c^{-1} для самого первого перехода $1^{AHS} \rightarrow 1^{ALS}$ и значения k/c^{-1} для следующего за ним перехода $1^{ALS} \rightarrow 1^{AHS}$ имеют порядок 10^{-4} c^{-1} и меньше, чем значения этих констант в последующих циклах. Состаренные образцы (т.е. претерпевшие несколько переключений спинового состояния) имеют константы скорости порядка 10^{-3} c^{-1} для переходов $1^{ALS} \rightarrow 1^{AHS}$, происходящих при температурах около 490К и для обратных переходов $1^{AHS} \rightarrow 1^{ALS}$, происходящих в районе 380 – 370К (Табл. 22). После повторной запайки образцов 1^{ALS} , показывавших сравнительно узкий гистерезис в условиях высоких m/V в новые ампулы (с меньшим m/V), гистерезис уширяется и константы k/c^{-1} для первого превращения $1^{ALS} \rightarrow 1^{AHS}$ составляют 10^{-4} c^{-1} при температурах около 490К (Табл. 22). При дальнейшем циклировании, однако, значения k/c^{-1} принимают свои обычные значения около 10^{-3} c^{-1} при температурах около 490К. Эта тенденция хорошо воспроизводится на нескольких образцах (см., например, образцы **2-3**, **2-4**, **13**, **14-1**).

Константа Аврами несёт определённую информацию о некоторых деталях топохимической реакции. Она содержит вклад от размерности роста новой фазы (1D-, 2D- или 3D-) наряду со вкладом от нуклеации и роста [452,453]. Наряду с этими факторами на неё сильно влияют такие факторы, как число активных мест нуклеации и их конфигурация [454].

Примечательно, что для самого первого переключения $1^{ALS} \rightarrow 1^{AHS}$ (второй термический цикл для большинства образцов) все образцы показывают значения n около 2 независимо от исходного сольватоморфа и отношения m/V (Табл. 22). Это может быть объяснено либо двумерным ростом при мгновенной (instantaneous) нуклеации (что согласуется со слоистой

структурой 1^{ALS}) или одномерным ростом при случайной (sporadic) нуклеации (что также не кажется невозможным, поскольку в структуре 1^{ALS} присутствуют одномерные цепочки). При дальнейшем циклировании значения экспоненты Авраами имеют тенденцию возрастать (если исходными фазами являются $\beta-1^{LS} \cdot xH_2O$ и $\alpha-1^{LS} \cdot xH_2O$) или оставаться порядка 2 (когда исходной фазой является $1^{LS} \cdot EtOH \cdot H_2O$).

Для некоторых образцов фазы 1^A (исходные фазы $\beta-1^{LS} \cdot xH_2O$ и $\alpha-1^{LS} \cdot xH_2O$) была обнаружена интересная эволюция экспоненты Авраами. При циклировании значения n имеют тенденцию возрастать до 3 – 4 (Табл. 22). Такие значения могут быть информативными о двух- или трёхмерном росте и наблюдаются, когда нуклеация происходит на каких-либо предпочтительных местах, например, на гранях, рёбрах или углах частиц [455]. Это согласуется с литературными данными по микроскопическому исследованию процессов нуклеации в комплексах железа, обладающих спиновым переходом [456]. Значения экспоненты Авраами показывают интересное периодическое изменение: когда в один день делается два-три цикла, то значение экспоненты Авраами в первом цикле всегда выше по сравнению с последующими циклами (образец 9) (Табл. 22). Возможно, что значение n в первом цикле содержит вклад от случайной (sporadic) нуклеации, который, видимо, отсутствует для последующих циклов. В последнем случае происходит мгновенная (instantaneous) нуклеация, чему способствует возможное образование дефектов после первого термического цикла. При долгосрочном циклировании (образец 9, циклы 27, 30, 31, 33 и 36) значения экспоненты Авраами снова приближаются к 2.

Когда в запаянной ампуле находится фаза 1^A в присутствии паров $H_2O/EtOH$ (например, когда исходным сольватоморфом является $1^{LS} \cdot EtOH \cdot H_2O$), значения экспоненты Авраами для обратного перехода $1^{AHS} \rightarrow 1^{ALS}$ составляют от 1 до примерно 3.5. В первом цикле значения n составляют, как правило, около 3 (Табл. 22). При многократном циклировании образцы 3 и 6 продемонстрировали n около 2 (Табл. 22). Что же касается сигмоидального перехода $1^{AHS} \rightarrow 1^{ALS}$ для систем, стартовыми полиморфами для которых была фаза $\beta-1^{LS} \cdot xH_2O$, то существует только два таких примера (образцы 2-2 и 4), с $n \approx 1.5$ (Табл. 22).

Замедляющаяся экспоненциальная кинетика перехода в изотермических условиях. Примеры замедляющейся экспоненциальной кинетики наблюдалась нами только для обратного перехода, $1^{AHS} \rightarrow 1^{ALS}$. Как правило, исследования экспоненциальной кинетики проводились в течение 2 – 3 ч. В отдельных случаях выполнялись и более времязатратные эксперименты (4 – 7.5 ч.) (образец 9, циклы 32 и 35; образец 12-1, цикл 15; Табл. 22). Очень узкий диапазон температур переключения $1^{AHS} \rightarrow 1^{ALS}$ для всех образцов заставляет думать, что температуры перехода $1^{AHS} \rightarrow 1^{ALS}$ связаны с конденсацией паров этанола и воды на поверхности кристаллов в запаянных ампулах. Это согласуется с нашими оценками температуры начала конденсации паров воды для систем, полученных из $\alpha-1^{LS} \cdot xH_2O$ – эта температура оказалась близка экспериментально детектируемому переходу $1^{AHS} \rightarrow 1^{ALS}$. Экспериментальные факты указывают на то, что сигмоидальная кинетика перехода $1^{AHS} \rightarrow 1^{ALS}$ наблюдается для образцов с высокими содержаниями молекул $EtOH$ и H_2O в ампулах (высокие значения m/V). Для образцов с малыми значениями m/V наблюдается замедляющаяся кинетика, свидетельствующая о некооперативной природе этого процесса. Можно предположить, что в последнем случае конденсация происходит главным образом на стенках ампул, тогда как в первом – не только на стенках ампул, но и в заметной степени на поверхности кристаллов, что каким-то образом способствует переключению типа кинетики переходов $1^{AHS} \rightarrow 1^{ALS}$ на сигмоидальную. Ещё раз подчеркнём, что для одного из образцов (образец 2, см. выше) мы эксперимен-

тально наблюдали переход от сигмоидальной кинетики к экспоненциальной при уменьшении значения m/V . Экспоненциальные кинетические кривые могут быть хорошо аппроксимированы в рамках двухэкспоненциального приближения с двумя сильно различающимися временами жизни. Короткое время жизни составляет $10^1 - 10^2$ с, тогда как долгое составляет, как правило, $n \times 10^3$ с (Табл. 22). В рамках двухэкспоненциального приближения вклад быстрой экспоненты составляет 5 – 10 %, медленной – 90 – 95 %. Такое поведение может быть связано с существованием в образцах нескольких типов спиновопереходных центров. Кажется вероятным, что ионы в поверхностном слое кристаллов ответственны за быструю экспоненту с её небольшим вкладом, тогда как ионы в глубине кристалла ответственны за основную длительную экспоненту. Трёхэкспоненциальная аппроксимация также даёт высокий вклад более медленных процессов в наблюдаемую кинетику, сравнимый с таковым для двухэкспоненциального приближения [445].

Заключение. Мы обнаружили нетривиальную связь магнитных и фазовых превращений в системе $[\text{FeL}^{23}_2](\text{BF}_4)_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{EtOH}$. В зависимости от условий синтеза и термического циклирования возможно получение как минимум девяти полиморфных и сольватоморфных модификаций одноядерного комплекса $[\text{FeL}^{23}_2](\text{BF}_4)_2$. Две из этих модификаций демонстрируют воспроизводимый спиновый переход с широким термическим гистерезисом. Заметим, что высокотемпературное термическое циклирование полиморфных и сольватоморфных модификаций комплекса $[\text{FeL}^{23}_2](\text{BF}_4)_2$ нами было использовано, фактически, как метод синтеза новых фаз, демонстрирующих спиновый переход, в количествах, достаточных для характеристики этих фаз различными релевантными методами (элементный анализ, термический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ).

4.3.3. Комплексы железа(II) с изомерными N,N,N-тридентатными лигандами – производными пиридина

Введение. Положение двух атомов азота в пиридиновом цикле даёт исследователю редкую возможность исследовать влияние изомерии лиганда на спиновый переход благодаря неэквивалентности положений 2 и 4(6) пиридинового цикла. Таким образом, если мы имеем неодинаковые заместители в положениях 2 и 4(6) пиридинового цикла, то возникает возможность «рокировки» этих неодинаковых заместителей, что позволяет синтезировать изомерные лиганды с центральным пиридиновым циклом. Очевидно, что такая возможность присутствует для всех N,N,N-тридентатных лигандов – 2-(азинил)-4(6)-(азолил)пиридинов. Поскольку мы обнаружили, что некоторые модификации одноядерного комплекса тетрафторбората железа(II) с 4-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-2-(пиридин-2-ил)-6-метилпиридином (L^{23}) демонстрируют выдающиеся характеристики спинового перехода, мы заинтересовались возможностью синтеза аналогичных комплексов с изомерным лигандом – 2-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-6-(пиридин-2-ил)-4-метилпиридином. В особенности, мы были заинтересованы в получении ответа на вопрос о том, какой характер будет иметь спиновый переход в комплексе железа(II) с этим изомерным лигандом и будет ли при этом наблюдаться термический гистерезис.

Синтез. В противоположность системе $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 - L^{23} - \text{EtOH} - \text{H}_2\text{O}$, для системы с изомерным лигандом $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 - i-L^{23} - \text{EtOH} - \text{H}_2\text{O}$ мы не наблюдали образования полиморфных или сольватоморфных модификаций при синтезе. Во всех случаях выделяется только одна фа-

за – $[\text{Fe}(i\text{-L}^{23})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{EtOH}$ ($2^{\text{LS}} \cdot \text{EtOH}$) [457–459]. Магнитные свойства полученного комплекса $2^{\text{LS}} \cdot \text{EtOH}$ оказались аналогичными таковым для комплекса $1^{\text{E/LS}} \cdot y\text{EtOH} \cdot z\text{H}_2\text{O}$. Поэтому в нижеследующем тексте мы сосредоточим наше внимание на сравнительном анализе кристаллических структур и магнитных свойств комплексов $1^{\text{E/LS}} \cdot y\text{EtOH} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ и $2^{\text{LS}} \cdot \text{EtOH}$.

Реакция $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ с двумя эквивалентами лиганда $i\text{-L}^{23}$ в этанольном растворе приводит к получению фиолетовых монокристаллов соединения $[\text{Fe}(i\text{-L}^{23})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{EtOH}$ ($2^{\text{LS}} \cdot \text{EtOH}$) (Рис. 262). Порошковая дифрактограмма свежеприготовленного комплекса $2^{\text{LS}} \cdot \text{EtOH}$ прекрасно согласуется с расчётной [457]. При хранении на воздухе фаза $2^{\text{LS}} \cdot \text{EtOH}$ склонна терять молекулы EtOH (и, судя по всему, сорбировать молекулы H_2O). При этом состав этого продукта может быть описан формулой $[\text{Fe}(i\text{-L}^{23})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot y\text{EtOH} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($2^{\text{LS}} \cdot y\text{EtOH} \cdot z\text{H}_2\text{O}$, $y < 1$, $z > 0$), но порошковая дифрактограмма не изменяется по сравнению с таковой для исходной этанолсодержащей фазы $2^{\text{LS}} \cdot \text{EtOH}$.

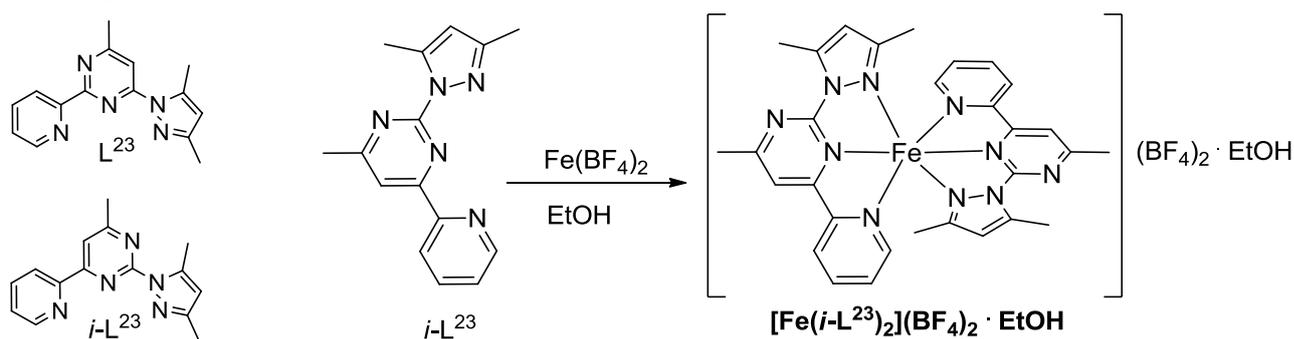


Рис. 262. Структурные формулы изомерных лигандов L^{23} и $i\text{-L}^{23}$. Синтез комплекса $[\text{Fe}(i\text{-L}^{23})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{EtOH}$.

Структура. В кристаллической структуре фазы $2^{\text{LS}} \cdot \text{EtOH}$ один тетрафтороборат-ион разупорядочен по трём позициям с занятостями 0.337(10) : 0.310(7) : 0.353(11). Молекула этанола разупорядочена по двум позициям с занятостями 0.720(7) : 0.280(7). В отличие от фазы $1^{\text{E/LS}} \cdot y\text{EtOH} \cdot z\text{H}_2\text{O}$, её изомерный аналог – $2^{\text{LS}} \cdot \text{EtOH}$ – не демонстрирует $\pi \cdots \pi$ стекинга, что приводит к отсутствию структурного мотива “терпиридиновых объятий” в этой структуре. Катионы $[\text{Fe}(i\text{-L})_2]^{2+}$ образуют димерные ассоциаты (Рис. 263) за счёт (а) взаимодействий $\text{C}_{\text{pz}}\text{-H} \cdots \pi$ между СН группами пиразольных колец и π -системами пиридинных колец соседних катионов $\text{Fe}(i\text{-L})_2^{2+}$ ($\text{H12} \cdots \text{Cg}(\text{N8C21-C25})$ 2.78 Å) и (ii) коротких ван-дер-Ваальсовых контактов $\text{C-H} \cdots \text{C}$ ($\text{H15B} \cdots \text{C22}$ 2.78 Å). Супрамолекулярные димерные ассоциаты формируют слои, параллельные плоскости bc . Это происходит за счёт водородных связей $\text{C-H} \cdots \text{F}$ ($\text{H30} \cdots \text{F4}$ 2.54 Å, $\text{H10} \cdots \text{F3}$ 2.32 Å, $\text{H20B} \cdots \text{F3}$ 2.49 Å, $\text{H18} \cdots \text{F3}$ 2.50 Å, $\text{H22} \cdots \text{F2}$ 2.19 Å, $\text{H5B} \cdots \text{F4}$ 2.36 Å) и (ii) взаимодействий $\text{B-F} \cdots \pi$ между ионами BF_4^- и пиримидиновым циклом N6C7N7C17-C19 ($\text{F3} \cdots \text{Cg}$ 3.31 Å). Разупорядоченные молекулы EtOH и ионы BF_4^- находятся между слоями. В отличие от некоординированного атома N пиримидинового цикла в структуре $1^{\text{E/LS}} \cdot y\text{EtOH} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ аналогичный атом в пиримидиновом кольце соединения $2^{\text{LS}} \cdot \text{EtOH}$ не участвует в образовании водородных связей или каких-либо других супрамолекулярных взаимодействий. По-видимому, это связано с тем, что метильные группы в пиримидиновом и пиразольном циклах препятствуют вовлечению этого атома в образование супрамолекулярных связей (Рис. 263).

В кристаллической структуре соединения $2^{\text{LS}} \cdot \text{EtOH}$ разупорядоченные молекулы EtOH занимают полости объёмом 350 \AA^3 (9.7 % объёма ячейки) (Mercury CSD 3.10 (Build 157068) <http://www.ccdc.cam.ac.uk/mercury/>). И молекулы EtOH , и тетрафтороборат-ионы занимают одномерные каналы вдоль оси a с объёмом 918 \AA^3 (25.5% от объёма ячейки) (Рис. 263).

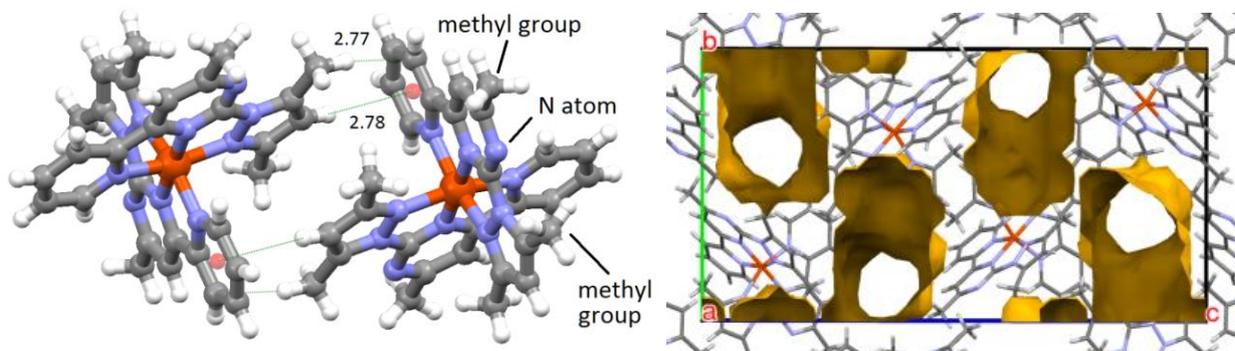


Рис. 263. Супрамолекулярный димер (слева) и поверхности каналов (справа) в структуре $2^{LS}\cdot EtOH$.

Термическая устойчивость. Термическая устойчивость фаз $2^{LS}\cdot EtOH$ и $2^{LS}\cdot yEtOH\cdot zH_2O$ была исследована в инертной атмосфере гелия [457]. Резкое уменьшение массы соединения $2^{LS}\cdot EtOH$, соответствующее потере молекул этанола наблюдается в диапазоне 390 – 420К (вычислено для $2^{LS}\cdot EtOH$ 5.7 %, найдено *ca.* 6 %). Этот диапазон температур совпадает с диапазоном, в котором в первом термическом цикле происходит спиновый переход (см. ниже). В отличие от $2^{LS}\cdot EtOH$ фазы $2^{LS}\cdot yEtOH\cdot zH_2O$ и $1^{LS}\cdot yEtOH\cdot zH_2O$ демонстрируют более плавную потерю массы (*ca.* 2 – 3 % для $2^{LS}\cdot yEtOH\cdot zH_2O$ и 3 – 4 % для $1^{E/LS}\cdot yEtOH\cdot zH_2O$) примерно в том же температурном интервале. После этого масса всех образцов остаётся постоянной до примерно 550К. Резкая ступень потери массы (*ca.* 30 %) наблюдается в диапазоне 570 – 630К и соответствует разложению комплексов. Таким образом, термическая стабильность комплекса железа(II) с $i-L^{23}$ так же высока, как и стабильность комплекса с L^{23} .

Спиновый переход. Основные данные об условиях термического циклирования образцов комплексов $2^{LS}\cdot EtOH$, $2^{LS}\cdot yEtOH\cdot zH_2O$ и $1^{E/LS}\cdot yEtOH\cdot zH_2O$ приведена в таблице 23.

Таблица 23. Условиях термического циклирования образцов комплексов $2^{LS}\cdot EtOH$, $2^{LS}\cdot yEtOH\cdot zH_2O$ и $1^{E/LS}\cdot yEtOH\cdot zH_2O$ и температуры спинового перехода.

Образец	Условия / формула / m/V	цикл	день	скорость, К/мин	$T_c \uparrow$, К	$T_c \downarrow$, К	ΔT , К
II-a	Вакуум, $2\cdot EtOH$	1	1	4	≈ 415	≈ 325	
II-b	Запаянная ампула, $2\cdot EtOH$ 0.0463 мг/мкл	1	1	4	≈ 405	≈ 325	≈ 80
		2	21	2	374	355	19
		3	35	1	368	356	12
		4	84	1.5	373	357	16
		5	113	2	374	356	18
II-c	Запаянная ампула, $2\cdot EtOH$ 0.0304 мг/мкл	1	1	4	≈ 405	≈ 325	≈ 80
		2	22	1	374	330	44
		3	23	1	374	330	44
II-d	Запаянная ампула, $2\cdot yEtOH\cdot zH_2O$ (Запаян на 53-ий день после синтеза) 0.0349 мг/мкл	1	1	4	≈ 400	≈ 320	80
		2	35	2	374	330	44
		3	42	2	368	335	33
		4	56	1	362	338	24
		5	105	1.5	368	338	30
I	Запаянная ампула, $1\cdot yEtOH\cdot zH_2O$ 0.0435 мг/мкл	1	1	4	≈ 395	340 (kin.)	
		2	31	2	389	352	37
		3	38	1	381	357	24
		4	45	0.5	377	356	21
		5	52	0.5	376	357	19
		6	66	2	386	354	32
		7	71	2	384	354	30
		8	77	1	381	356	25
		9	78		380 (kin.)	354 (kin.)	

В первом термическом цикле при измерениях магнитной восприимчивости в вакууме свежеприготовленный комплекс $2^{LS}\cdot EtOH$ демонстрирует спиновый переход между 400 и 430К (Рис. 264). После этого комплекс показывает плавный спиновый переход центрированный примерно на 320К (Рис. 264). Потеря массы около 7 % близка ожидаемой для $2^{LS}\cdot EtOH$. Такой плавный переход свидетельствует об отсутствии сильных кооперативных взаимодействий. Поэтому мы оценили термодинамические параметры перехода, ΔH и $\Delta S = \Delta H/T_{1/2}$, используя простую модель, описывающую невзаимодействующие LS и HS центры [460]. Кривая спинового перехода была смоделирована уравнением

$$\chi_{MT} = \frac{(\chi_{MT})_{max} - (\chi_{MT})_{min}}{1 + \exp\left[\frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta H}{RT_{1/2}}\right]} + (\chi_{MT})_{min},$$

где $(\chi_{MT})_{max}$ и $(\chi_{MT})_{min}$ – максимальное и минимальное значения χ_{MT} , ΔH – энтальпия спинового перехода и $T_{1/2}$ температура спинового перехода, т.е. та температура, при которой доля LS центров равна доле HS центров (Рис. 264). По этим оценкам $\Delta H = 30.6 \pm 1.0$ кДж моль⁻¹, $T_{1/2} = 323 \pm 1$ К и $\Delta S = \Delta H/T_c = 95 \pm 3$ Дж моль⁻¹ К⁻¹.

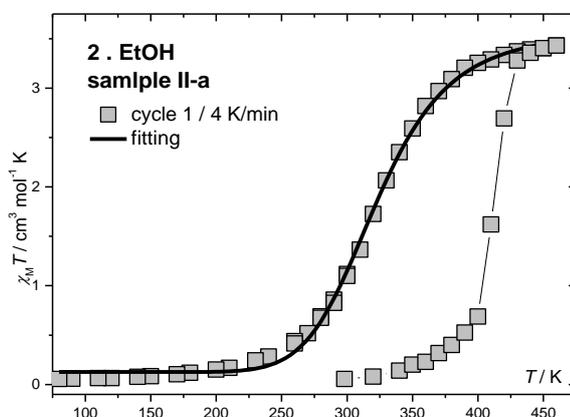


Рис. 264. Магнитные свойства $2^{LS}\cdot EtOH$ (образец II-a).

В запаянных ампулах образцы $2^{LS}\cdot EtOH$ и $2^{LS}\cdot yEtOH \cdot zH_2O$ показывают гистерезисный спиновый переход (Рис. 265,266), напоминающий таковой для комплекса $1^{E/LS}\cdot yEtOH \cdot zH_2O$ (Рис. 266). В первом термическом цикле комплексы показывают резкий переход LS \rightarrow HS между 390 и 410К и более постепенный переход HS \rightarrow LS при охлаждении. Заметим, что температурный интервал потери массы (390 – 420К, ТГА) практически совпадает с интервалом первого спинового перехода LS \rightarrow HS, что заставляет нас думать, что обратимый спиновый переход с гистерезисом, который мы наблюдаем в запаянных ампулах, связан с обратимой потерей молекул растворителя, $2^{LS}\cdot Solv \leftrightarrow 2^{HS} + Solv$. Хотя при дальнейшем циклировании образцы показывают более узкий гистерезис, чем в первом цикле, его ширина (20 – 40К) остаётся весьма высокой по абсолютным значениям (Рис. 265,266, Табл 23). Ширина петли гистерезиса для перехода $2^{LS}\cdot EtOH \leftrightarrow 2^{HS} + EtOH$ зависит от соотношения m/V , где m – масса образца и V объём ампулы. Чем меньше отношение m/V (и, соответственно, концентрация молекул растворителей в запаянных ампулах), тем шире петля термического гистерезиса (см. образцы II-b и II-c, Рис. 265).

Температура перехода LS \rightarrow HS для комплекса $2^{LS}\cdot EtOH$ практически не зависит от отношения m/V (Рис. 265,266, Табл. 23). Напротив, температура обратного перехода HS \rightarrow LS зависит от m/V очень сильно. При этом порошковая дифрактограмма образца $2^{LS}\cdot EtOH$ не изменяется после термического циклирования [457], Заметим, что это справедливо и для кри-

сталлов $1^{E/LS} \cdot yEtOH \cdot zH_2O$). Эти факты указывают на то, что для обсуждаемых соединений фаза, получаемая после термического циклирования не отличается от исходной и заставляют нас предполагать, что переход HS \rightarrow LS контролируется сорбцией молекул растворителя.

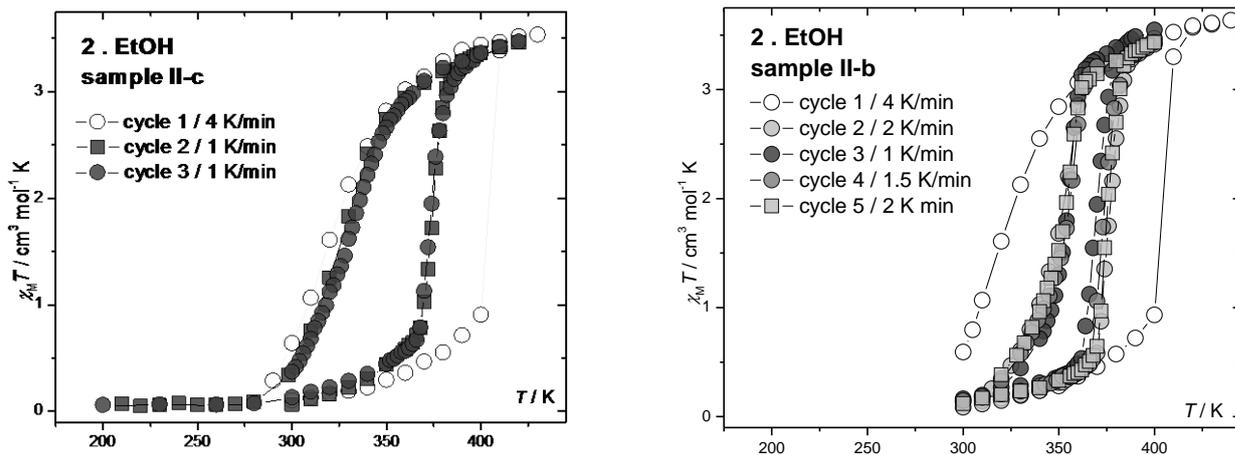


Рис. 265. Магнитные свойства $2^{LS} \cdot EtOH$, образцы II-c (слева) и II-d (справа).

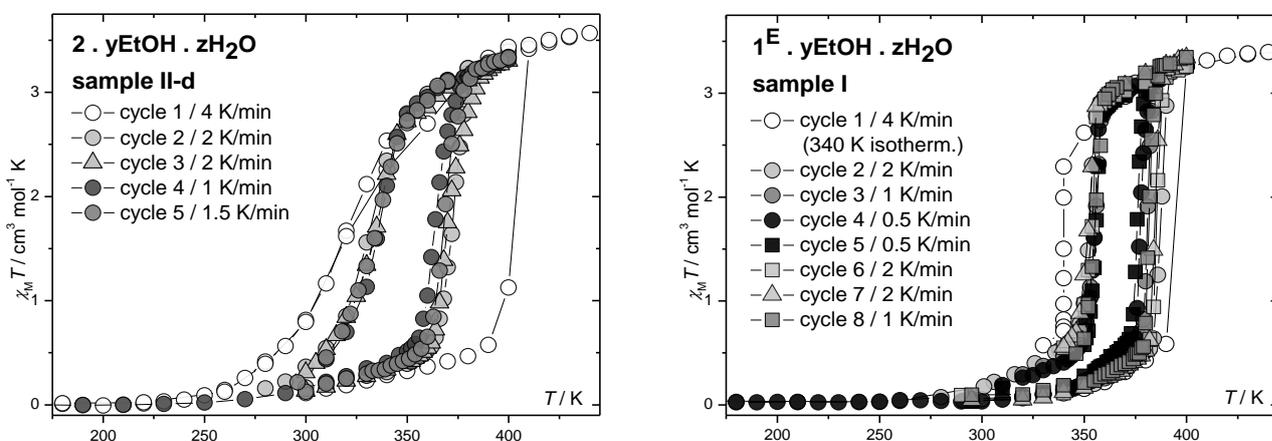


Рис. 266. Магнитные свойства $2^{LS} \cdot yEtOH \cdot zH_2O$, образец II-d (слева) и $1^{E/LS} \cdot yEtOH \cdot zH_2O$, образец I (справа).

Если же говорить об отличиях в магнитном поведении комплексов $1^{E/LS} \cdot yEtOH \cdot zH_2O$, $2^{LS} \cdot EtOH$ и $2^{LS} \cdot yEtOH \cdot zH_2O$ то они, в целом, незначительны. Отметим, что температура переключения LS \rightarrow HS для комплекса $1^{E/LS} \cdot yEtOH \cdot zH_2O$ на 10 – 20K выше, чем температура переключения для его изомерных аналогов $2^{LS} \cdot EtOH$ и $2^{LS} \cdot yEtOH \cdot zH_2O$ (Табл. 23). При этом переход LS \rightarrow HS является более резким для $1^{E/LS} \cdot yEtOH \cdot zH_2O$ по сравнению с $2^{LS} \cdot EtOH$ и $2^{LS} \cdot yEtOH \cdot zH_2O$ (Рис. 265,266). Различия между соединениями $2^{LS} \cdot EtOH$ и $1^{E/LS} \cdot yEtOH \cdot zH_2O$ проявляются также и в том факте, что при примерно одинаковых отношениях m/V (Табл. 23, образцы I и II-b) комплекс $1^{E/LS} \cdot yEtOH \cdot zH_2O$ (образец I) имеет более широкий термический гистерезис, чем $2^{LS} \cdot EtOH$ (образец II-b).

Заключение. Хотя форма координированных молекул L^{23} и $i-L^{23}$ близка, кристаллическая структура $1^{E/LS} \cdot yEtOH \cdot zH_2O$ отличается от структуры $2^{LS} \cdot EtOH$. Возможная причина этого кроется, на наш взгляд в более сильном экранировании некоординированного атома N пиримидинового цикла двумя метильными группами в структуре $2^{LS} \cdot EtOH$ по сравнению со структурой $1^{E/LS} \cdot yEtOH \cdot zH_2O$, где этот атом участвует в образовании контактов C–H \cdots N. Эти примеры показывают, как довольно тонкие структурные эффекты могут приводить к получению совершенно разных кристаллических структур. Несмотря на это отличие, общим моментом обеих структур оказалось наличие каналов, заполненных молекулами растворителя. По нашим данным спиновый переход в запаянных ампулах для обоих комплексах оказался со-

пряжённым с обратимым удалением/поглощением молекул кристаллизационного растворителя, занимающих каналы обеих структур. В свете этого режимы спинового перехода оказались аналогичными для обоих комплексов. Отметим, что, хотя вопросы изомерии комплексов железа(II) и освещаются в литературе [461-477], комплексы $1^{E/LS} \cdot yEtOH \cdot zH_2O$ и $2^{LS} \cdot EtOH$ являются первыми примерами комплексов железа(II) с изомерными лигандами, демонстрирующими спиновый переход с термическим гистерезисом.

4.3.4. Влияние заместителей в лигандном остове на спиновый переход

Введение. Поскольку мы обнаружили нетривиальные магнитные свойства при изучении системы $[FeL^{23}_2](BF_4)_2 \cdot EtOH \cdot H_2O$, где $L^{23} = 4-(3,5\text{-диметил-}1H\text{-пиразол-}1\text{-ил})\text{-}2\text{-}(\text{пиридин-}2\text{-ил})\text{-}6\text{-метилпиримидин}$, нам было крайне интересно рассмотреть вопрос о тенденциях в изменении спинового состояния и параметров спинового перехода при постепенной замене заместителей в остове 4-(1*H*-пиразол-1-ил)-2-(пиридин-2-ил)пиримидина. В этой серии лигандов мы исследовали влияние замены метильной группы на аминогруппу в положении 6(4) пиримидинового цикла, а также замены атомов Н в положениях 3,5 пиразольного цикла на относительную стабилизацию низкоспинового и высокоспинового состояний, и на температурный сдвиг спинового перехода в одноядерных комплексах тетрафторобората железа(II) [478,479].

Синтез. Комплексы синтезировали по реакции $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ с соответствующими N,N,N-тридентатными лигандами в спиртовых растворах (Рис. 267). Комплекс $\alpha\text{-}[FeL^{27}_2](BF_4)_2 \cdot nH_2O$ легко получается в виде монокристаллов, пригодных для проведения рентгеноструктурного анализа, при его кристаллизации из MeOH. Реакция $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ с L^{27} в EtOH приводит к получению новой фазы $\beta\text{-}[FeL^{27}_2](BF_4)_2 \cdot nH_2O$, которая, однако, получается только в виде порошкообразного продукта. Её магнитное поведение, однако, при измерении магнитной восприимчивости как в вакууме, так и в запаянной ампуле, полностью совпадает с магнитным поведением монокристалльного образца $[FeL^{27}_2](BF_4)_2 \cdot nH_2O$, получаемого кристаллизацией из MeOH. Монокристаллы комплексов с 4-(1*H*-пиразол-1-ил)-2-(пиридин-2-ил)пиримидинами $L^{(36)}$ и $L^{(51)}$, содержащими аминогруппу в положении 6(4) пиримидинового цикла, получить не удалось несмотря на множество попыток.

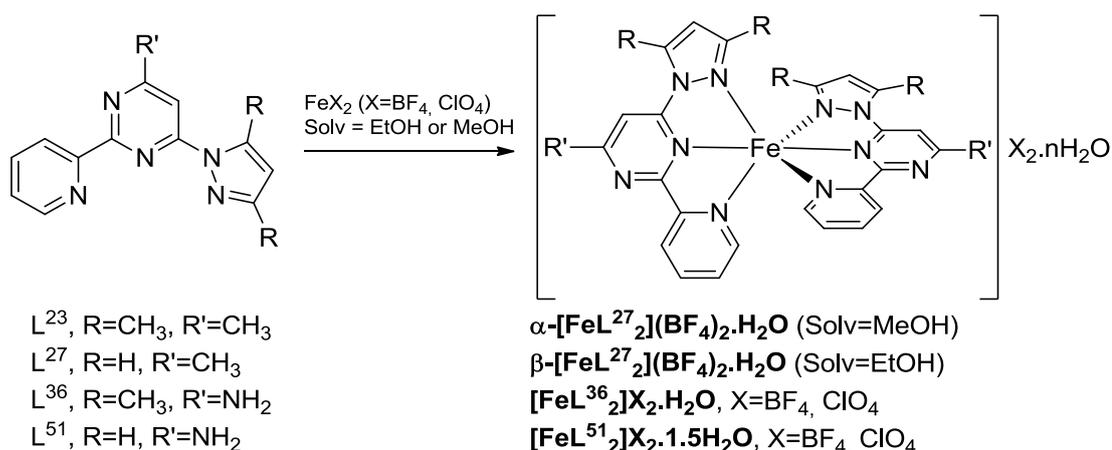


Рис. 267. Синтез комплексов железа(II) с лигандами L^{27} , L^{51} , L^{36} .

Структура $\alpha\text{-}[FeL^{27}_2](BF_4)_2 \cdot H_2O$. Монокристаллы $\alpha\text{-}[FeL^{27}_2](BF_4)_2 \cdot H_2O$ кристаллизуются в пространственной группе $P2_1/c$. Средняя длина связи Fe–N во фрагменте FeL_2 составляет 1.947 Å при 200К. Двугранный угол между двумя среднеквадратичными плоскостями N,N,N-тридентатных лигандов, θ , составляет 86.7°. Угол φ , т.е. N(2)–Fe(1)–N(7) составляет 177.8°.

Эти значения также хорошо совпадают с найденными в фазах на основе L^{23} и являются структурными индикаторами низкоспинового состояния (Рис. 268).

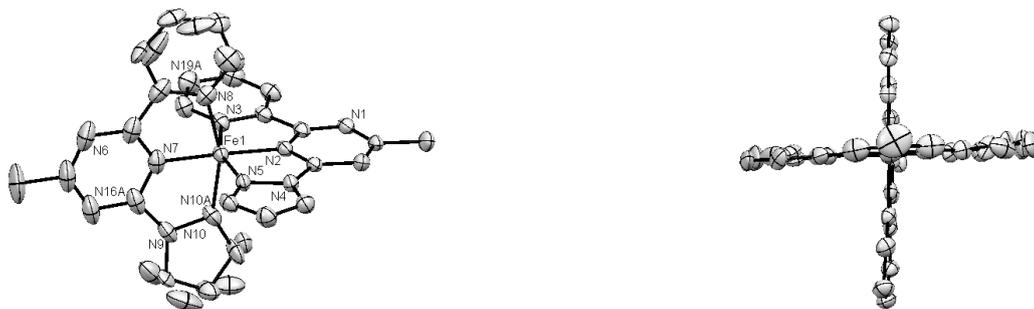


Рис. 268. Катион $[\text{FeL}^{27}_2]^{2+}$ в структуре $\alpha\text{-}[\text{FeL}^{27}_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Спиновый переход в твёрдой фазе. Фаза $\alpha\text{-}[\text{FeL}^{27}_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ находится в низкоспиновом состоянии при комнатной температуре (Рис. 269). В первом термическом цикле в запаянной ампуле образец $\alpha\text{-}[\text{FeL}^{27}_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ подвергается спиновому переходу около 410К. Этот переход сопровождается удалением молекул растворителя, что согласуется с данными ТГА. При дальнейшем циклировании комплекс показывает постепенный спиновый переход, центрированный около 360К. Фаза $\beta\text{-}[\text{FeL}^{27}_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при термическом циклировании в запаянной ампуле показывает полностью аналогичное поведение с постепенным спиновым переходом, небольшое различие с $\alpha\text{-}[\text{FeL}^{27}_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ наблюдается лишь для первого нагревания. По данным рентгенофазового анализа, воспроизводимый постепенный спиновый переход связан с образованием новой фазы $\text{A-}[\text{FeL}^{27}_2](\text{BF}_4)_2$. При измерении магнитной восприимчивости образцов $\alpha\text{-}[\text{FeL}^{27}_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\beta\text{-}[\text{FeL}^{27}_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в условиях вакуума в первом термическом цикле они проявляют весьма постепенный спиновый переход в интервале 300 – 495К. После этого, при охлаждении образцы начинают постепенно переключаться в низкоспиновое состояние. Однако, при достижении степени превращения около 0.5 при температуре 340К наблюдается резкое падение магнитного момента. При дальнейшем термическом циклировании мы наблюдаем резкий воспроизводимый спиновый переход в этой области температур с треугольным Δ -образным гистерезисом, $T_c \uparrow = 335\text{K}$, $T_c \downarrow = 322\text{K}$ (Рис. 269). При дальнейшем нагревании выше 340К спиновый переход становится постепенным. В результате термического циклирования в этом формате была получена новая фаза $\text{B-}[\text{FeL}^{27}_2](\text{BF}_4)_2$.

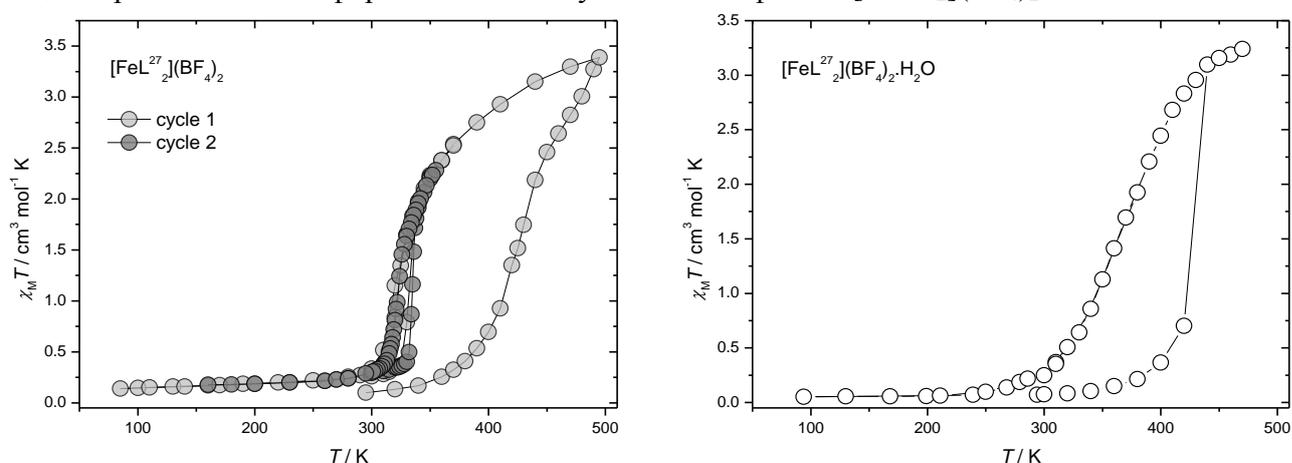


Рис. 269. Магнитные свойства $[\text{FeL}^{27}_2](\text{BF}_4)_2$ и $[\text{FeL}^{27}_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

В отличие от вышеописанных комплексов железа с L^{23} и L^{27} , комплекс с лигандом L^{51} , $[\text{FeL}^{51}_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, является высокоспиновым при комнатной температуре (Рис. 270). В условиях измерений магнитной восприимчивости в вакууме этот комплекс подвергается по-

степенному спиновому переходу в низкоспиновое состояние между 250 и 100К, $T_{1/2} = 204$ К. Этот режим спинового перехода хорошо воспроизводится при термическом циклировании. При экспериментах с образцами, запаянными в ампулы, ситуация заметно отличается от только что описанной – образец остаётся высокоспиновым до 80К. Тем не менее, после нагревания до 350К комплекс начинает показывать постепенный и хорошо воспроизводимый спиновый переход, центрированный около 250К. Несмотря на заметное смещение спинового перехода при измерениях в ампулах по отношению к магнитной кривой, наблюдаемой при измерениях в вакууме, дифрактограммы образцов демонстрируют значительное сходство.

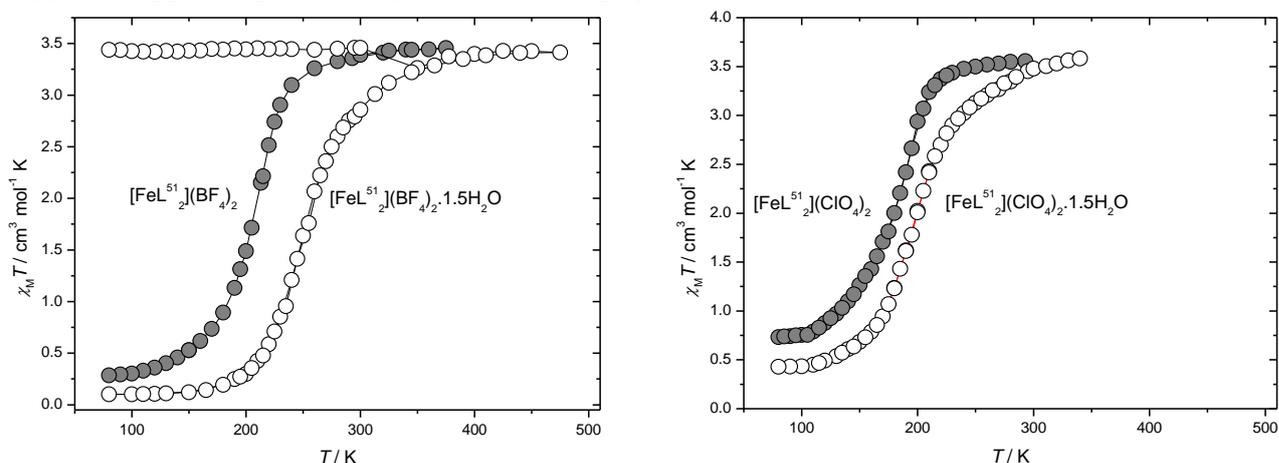


Рис. 270. Магнитные свойства $[\text{FeL}^{51}]_2\text{X}_2$ и $[\text{FeL}^{51}]_2\text{X}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{BF}_4, \text{ClO}_4$).

Для образцов комплекса перхлората железа(II) с L^{51} , $[\text{FeL}^{51}]_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, полученных из растворов в EtOH и MeOH, мы наблюдаем плавный спиновый переход (Рис. 270). При измерениях в вакууме температура перехода $T_{1/2}$ составляет около 180К. В низкоспиновом состоянии эти образцы показывают завышенные магнитные моменты. Хотя после измерений в вакууме детектируется потеря массы, при извлечении открытых ампул с образцами на воздух фиксируется очень быстрое восстановление массы – видимо, наличие аминогруппы в составе лиганда способствует быстрой ресорбции молекул воды. В запаянных ампулах образцы комплекса также показывают постепенные воспроизводимые переходы, $T_{1/2} = 200\text{К}$, однако остаточный магнитный момент в низкоспиновом состоянии заметно понижается по сравнению с наблюдаемым в условиях экспериментов в вакууме. Как и в случае тетрафтороборатного аналога, дифрактограммы образцов, подвергавшихся циклированию в вакууме и в запаянных ампулах, практически совпадают.

Подобно комплексам с L^{51} , комплекс тетрафторобората железа(II) с лигандом L^{36} , $[\text{FeL}^{36}]_2(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, находится в высокоспиновом состоянии при комнатной температуре (Рис. 271). При термическом циклировании в вакууме он демонстрирует двухступенчатый спиновый переход, $T_{1/2} = 260\text{К}$ для первой ступени и $T_{1/2} = 170\text{К}$ – для второй. Потеря массы, соответствующая удалению одной молекулы H_2O на формульную единицу $[\text{Fe}(\text{L}^{36})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (H_2O , 2.3 %), детектируется после циклирования в вакууме. На воздухе эта потеря массы очень быстро восстанавливается и масса образца возвращается к исходной. При циклировании в запаянных ампулах образец переключается в низкоспиновое состояние между 350 и 200К, $T_{1/2} = 275\text{К}$.

Образцы комплекса перхлората железа(II) с лигандом L^{36} , выделенные из растворов в MeOH и EtOH, $[\text{FeL}^{36}]_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, имеют практически идентичные дифрактограммы и показывают аналогичное магнитное поведение при измерениях в вакууме и в ампулах (Рис. 271).

Они обладают двухступенчатым спиновым переходом с $T_{1/2} = 270\text{K}$ для первой ступени и $T_{1/2} = 200\text{K}$ – для второй (эти значения несколько изменяются от образца к образцу). После измерений в вакууме мы детектируем потерю массы (2.3 – 2.5 %), соответствующую удалению молекулы воды из $[\text{Fe}(\text{L}^{36})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (H_2O , 2.2 %). Подобно своим тетрафторборатным аналогам, перхлоратные комплексы железа(II) с лигандом L^{36} быстро ресорбируют молекулы воды при их извлечении на воздух.

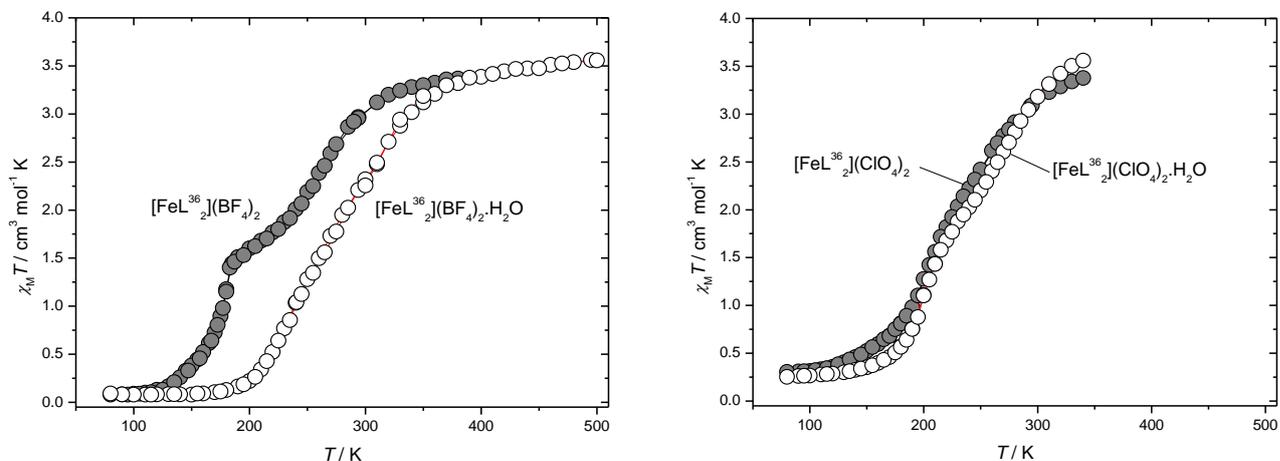


Рис. 271. Магнитные свойства $[\text{FeL}^{36}_2]\text{X}_2$ и $[\text{FeL}^{36}_2]\text{X}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{BF}_4, \text{ClO}_4$).

Спиновый переход в растворах. Известно, что на спиновый переход в твёрдой фазе всегда неизбежно влияют различные супрамолекулярные связи и особенности упаковки железосодержащих молекул/ионов. От этих супрамолекулярных взаимодействий зависит не только температура перехода, но и его резкость, и наличие термического гистерезиса. Поэтому, если ставить вопрос о влиянии замещения в лигандном остове на спиновое состояние железа(II) и на температуру спинового перехода, то, конечно, гораздо более информативным методом для разрешения этого вопроса является исследование спинового перехода в растворе. Понятно, что в этом случае исчезают сложности, связанные с упаковочными факторами. Несмотря на то, что в нашем случае, если рассматривать весь массив твёрдофазных измерений, ситуация с изменением силы поля лигандов кажется достаточно ясной ($\text{L}^{51} < \text{L}^{36} < \text{L}^{27} < \text{L}^{23}$), мы сочли необходимым исследовать спиновый переход в растворах комплексов. Надо заметить, что исследование спинового перехода в растворах имеет свои особенности и ограничения по сравнению с твёрдофазными экспериментами. Самая очевидная особенность растворных измерений заключается в том, что благодаря исчезновению сети супрамолекулярных взаимодействий между железосодержащими молекулами/ионами исчезают и кооперативные взаимодействия между ними. Это приводит к тому, что спиновый переход становится плавным. В этом случае мы практически неизбежно сталкиваемся с таким ограничением, как диапазон температур, в которых выбранный нами растворитель находится в жидком состоянии. При этом частыми являются ситуации, когда благодаря этому ограничению исследователям не удаётся зарегистрировать полное переключение из одного спинового состояния в другое. Важным достоинством растворных исследований является возможность исследования влияния природы растворителя на спиновый переход.

Спиновый переход в комплексах железа(II) с лигандами L^{23} , L^{27} , L^{51} и L^{36} исследовали в растворах в $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, CD_3CN и D_2O (Рис. 272,273) Эти растворители отличаются по своим свойствам и мы полагали, что переход от одного растворителя к другому может привести к изменению спинового состояния или смещению температуры спинового перехода. Комплексы

железа(II) с amino-лигандами L^{36} и L^{51} находятся в высокоспиновом состоянии в растворах в $(CD_3)_2CO$ и CD_3CN . При охлаждении они постепенно переключаются в низкоспиновое состояние. Для комплексов железа(II) с L^{36} мы наблюдали практически полное переключение в низкоспиновое состояние в $(CD_3)_2CO$, $T_{1/2} \sim 240K$. Температуры спинового перехода в комплексах с L^{51} заметно сдвинуты в область более низких значений T по сравнению с L^{36} , $T_{1/2} \sim 200K$; при 183K они по-прежнему содержат значительную высокоспиновую фракцию. Отметим, что для комплексов с L^{51} и L^{36} спиновый переход в D_2O смещён в область заметно более высоких температур. Это свидетельствует об относительной стабилизации низкоспинового состояния в D_2O по сравнению с $(CD_3)_2CO$ и CD_3CN . Видимо, это происходит за счёт образования сильных водородных связей между катионами $[FeL_2]^{2+}$ и молекулами D_2O , которым благоприятствует наличием аминогрупп в составе молекул лигандов. С другой стороны, комплексы железа(II) с лигандами L^{23} и L^{27} находятся преимущественно в низкоспиновом состоянии в растворах в $(CD_3)_2CO$, CD_3CN и D_2O . Завершая это обсуждение, отметим, что анион (перхлорат или тетрафтороборат) не оказывает заметного влияния на магнитные свойства комплексов в растворе.

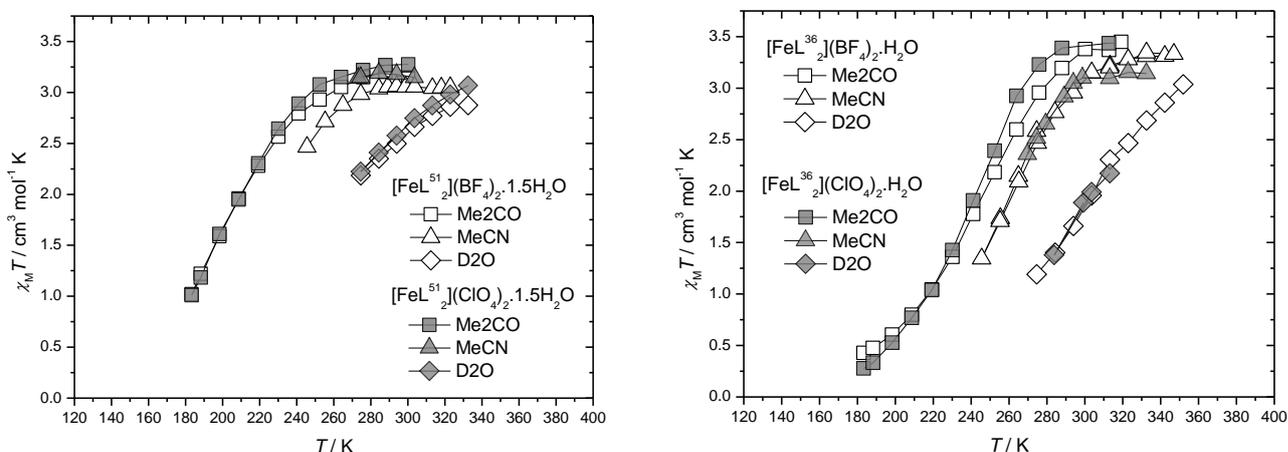


Рис. 272. Магнитные свойства $[FeL^{51}]_2X_2 \cdot 1.5H_2O$ ($X = BF_4, ClO_4$) и $[FeL^{36}]_2X_2 \cdot H_2O$ ($X = BF_4, ClO_4$) в растворах.

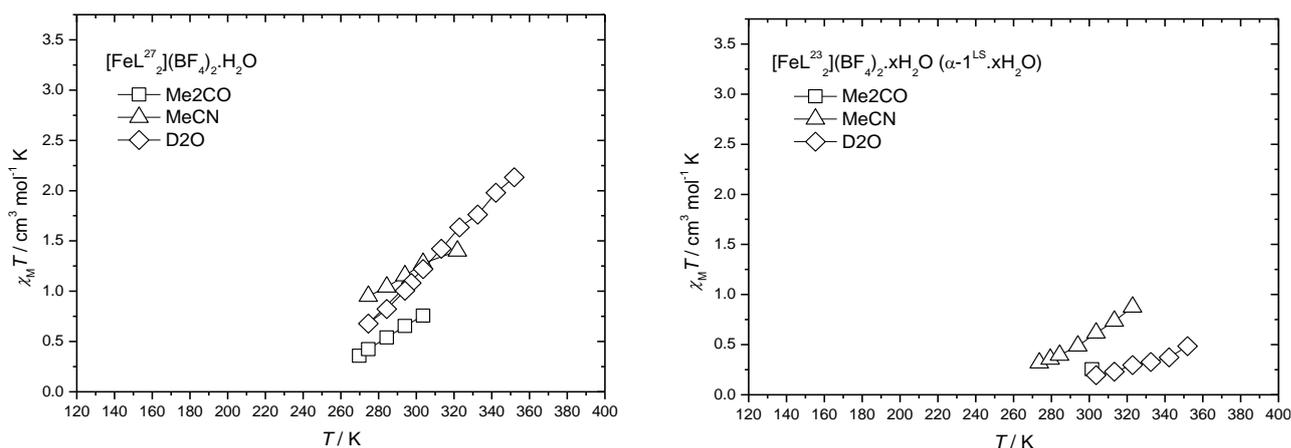


Рис. 273. Магнитные свойства $[FeL^{27}]_2(BF_4)_2 \cdot H_2O$ и $[FeL^{23}]_2(BF_4)_2 \cdot H_2O$ в растворах.

Используя результаты исследования спинового перехода в растворах комплексов железа(II) с лигандами L^{23} , L^{27} , L^{51} и L^{36} мы выполнили оценки термодинамических параметров перехода. Для оценки использовали уравнение

$$\chi_M T = \frac{(\chi_M T)_{max} - (\chi_M T)_{min}}{1 + \exp\left[\frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta H}{RT_{1/2}}\right]} + (\chi_M T)_{min}$$

где $(\chi_M T)_{max}$ и $(\chi_M T)_{min}$ – максимальное и минимальное значения $\chi_M T$, ΔH – энтальпия спинового перехода и $T_{1/2}$ – температура спинового перехода, т.е. та температура, при которой доля LS центров равна доле HS центров. В связи с ограниченным по сравнению с диапазоном спинового перехода температурным интервалом жидкого состояния растворителей мы принимали $(\chi_M T)_{max} = 3.5 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ и $(\chi_M T)_{min} = 0 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$. Значения ΔH (Табл. 24) хорошо совпадают с литературными данными [135,394] и указывают на отсутствие заметного вклада сольволиза в процесс переключения спина в растворах.

Таблица 24. Оценки ΔH , $T_{1/2}$ и ΔS спинового перехода в растворах комплексов железа(II).

Комплекс	Растворитель	ΔH , кДж/моль	$T_{1/2}$, К	ΔS , Дж К ⁻¹ моль ⁻¹
[FeL ⁵¹ ₂](BF ₄) ₂	Me ₂ CO	13.7(3)	202(1)	68(2)
	MeCN	15(1)	219(3)	69(5)
	D ₂ O	14.5(7)	254(2)	57(3)
[FeL ⁵¹ ₂](ClO ₄) ₂	Me ₂ CO	15.4(3)	202(1)	76(2)
	MeCN	–	–	–
	D ₂ O	18.2(4)	257(1)	71(2)
[FeL ³⁶ ₂](BF ₄) ₂	Me ₂ CO	20(2)	236(2)	85(8)
	MeCN	27(1)	255(1)	106(4)
	D ₂ O	26(1)	295(1)	88(4)
[FeL ³⁶ ₂](ClO ₄) ₂	Me ₂ CO	24(2)	234(2)	101(9)
	MeCN	23(2)	249(3)	91(9)
	D ₂ O	24(2)	295(1)	80(7)
[FeL ²⁷ ₂](BF ₄) ₂	Me ₂ CO	19(1)	330(1)	60(6)
	MeCN	–	–	–
	D ₂ O	17(1)	372(5)	46(3)
[FeL ²³ ₂](BF ₄) ₂	Me ₂ CO	19(1)	384(5)	60(6)
	MeCN	–	–	–
	D ₂ O	18(2)	504(22)	36(4)

Для каждого комплекса температура перехода возрастает в ряду (CD₃)₂CO < CD₃CN < D₂O. Это указывает на стабилизацию низкоспинового состояния в этом ряду. В этом же ряду возрастают такие параметры, как диэлектрическая проницаемость растворителя ($\epsilon = 20.7 < \epsilon = 38.8 < \epsilon = 80.4$) и параметр Камлета-Тафта α ($\alpha = 0.08 < \alpha = 0.19 < \alpha = 1.17$), характеризующий способность растворителей выступать донорами водородной связи. Мы полагаем, что усиление способности молекул растворителя образовывать вокруг иона [FeL₂]²⁺ сетку водородных связей и эффективно инкапсулировать его приводит к усилению сжатия октаэдра FeN₆ и увеличению стабилизации низкоспинового состояния, что в свою очередь, ведёт к росту температуры спинового перехода.

Отметим также, что в данном конкретном растворителе оценка температуры $T_{1/2}$ возрастает в ряду L⁵¹ < L³⁶ < L²⁷ < L²³ (Табл. 24). Это свидетельствует о росте силы поля лигандов в ряду L⁵¹ < L³⁶ < L²⁷ < L²³. Эту тенденцию можно объяснить следующим образом. Аминогруппа в положении 6 пиримидинового цикла обладает сильным π-электронодонорным влиянием (+M эффект), которое стабилизирует высокоспиновое состояние. Метильная группа в положении 6 пиримидинового цикла, является слабым σ-донором, поэтому её замена на аминогруппу приводит к понижению температуры спинового перехода. Замена атомов Н на метильные группы в положениях 3 и 5 пиразольного цикла способствуют увеличению температуры перехода в связи с упомянутым выше σ-электронодонорным влиянием.

4.3.5. Комплексы гексафторфосфата железа(II)

Поскольку, как мы уже установили, комплексы тетрафторбората железа(II) с лигандами L^{23} и L^{27} являются преимущественно низкоспиновыми около комнатной температуры и переходят в высокоспиновое состояние при нагревании, подчас весьма существенном, синтез их перхлоратных аналогов, в отличие от комплексов с amino-лигандами L^{51} и L^{36} (показывающих низкотемпературный спиновый переход), не выглядит столь же относительно безопасным. Поэтому для исследования влияния аниона на спиновый переход в комплексах с лигандами L^{23} и L^{27} мы выбрали другой относительно большой анион – PF_6^- .

Систематические исследования магнитных свойств комплексов железа(II) с 1,2,4-триазолами показали, что большие анионы, подобные PF_6^- способствуют относительной стабилизации высокоспинового состояния и сдвигу спинового перехода в область низких температур [313]. Что же касается другого важного класса комплексов, обладающих спиновым переходом, – одноядерных комплексов железа(II) с N,N,N-тридентатными лигандами, такими, как терпиридин и 2,6-бис(пиразолил)пиридина, то данные по влиянию гексафторфосфатных (и других больших) анионов на спиновое состояние комплексов железа(II) весьма ограничены. Обычно эти комплексы находятся в высокоспиновом состоянии [124,125,402,403,480,481], хотя есть примеры и низкоспиновых комплексов [125,482], и комплексов, обладающих спиновым переходом [136,416,483].

Тёмно-красные кристаллы комплексов гексафторфосфата железа(II), $[FeL^{27}_2](PF_6)_2 \cdot nH_2O$ и $[FeL^{23}_2](PF_6)_2 \cdot nH_2O$ ($n \leq 1$), синтезировали по реакциям $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, $(NBu_4)PF_6$ и соответствующего лиганда, L^{27} или L^{23} в спиртовых средах при мольном соотношении $Fe : PF_6^- : L = 1 : 2 : 2$ (Рис. 274) [484,485]. Синтез $[FeL^{27}_2](PF_6)_2 \cdot nH_2O$ из MeOH (Метод А) и EtOH (Метод В) приводит к получению одной и той же кристаллической фазы. Дифрактограммы обоих комплексов совпадают с рассчитанными по монокристалльным данным.

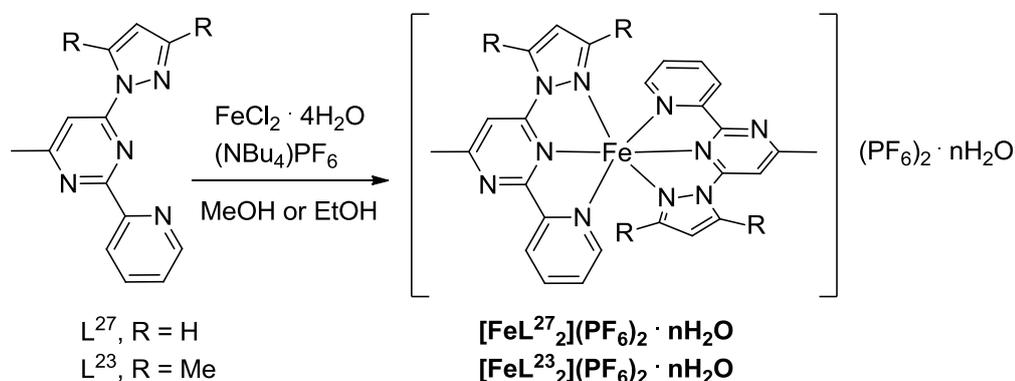


Рис. 274. Синтез комплексов $[FeL^{27}_2](PF_6)_2 \cdot nH_2O$ и $[FeL^{23}_2](PF_6)_2 \cdot nH_2O$.

В электронных спектрах, зарегистрированных в растворах в ацетоне, оба комплекса показывают весьма интенсивные полосы в области 375 – 575 нм (Рис. 275), ответственные за тёмно-красную окраску комплексов. Эти полосы связаны с переносом заряда металл-лиганд, $3d\pi(Fe) \rightarrow \pi^*(L)$ [135]. Эти асимметричные полосы могут быть аппроксимированы комбинацией нескольких Гауссовых функций. Низкоэнергетическая компонента в спектре комплекса с L^{23} сдвинута в красную область по сравнению со спектром $[FeL^{27}_2](PF_6)_2 \cdot nH_2O$. Это может свидетельствовать о более выраженной дативной связи (back-bonding) в $[FeL^{23}_2](PF_6)_2 \cdot nH_2O$ по сравнению с $[FeL^{27}_2](PF_6)_2 \cdot nH_2O$, что, свою очередь, даёт вклад в относительную стабилизацию низкоспинового состояния железа(II) в $[FeL^{23}_2](PF_6)_2 \cdot nH_2O$ по сравнению с $[FeL^{27}_2](PF_6)_2 \cdot nH_2O$.

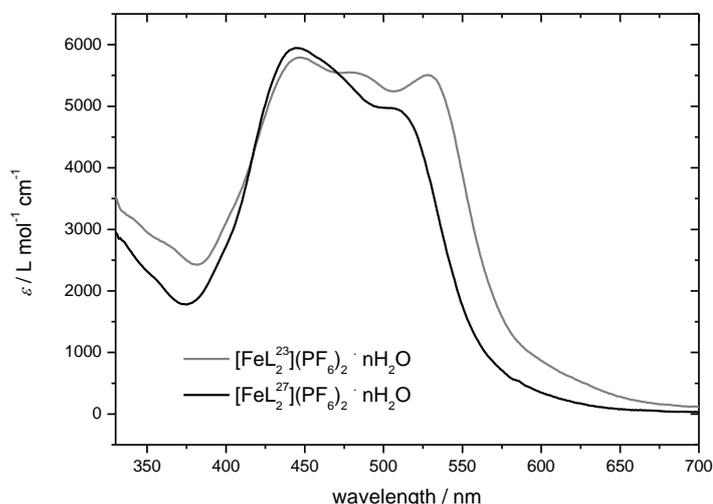


Рис. 275. Электронные спектры $[\text{FeL}^{27}_2](\text{PF}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{FeL}^{23}_2](\text{PF}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

По данным рентгеноструктурного анализа формула комплекса железа(II) с L^{23} может быть представлена, как $[[\text{FeL}^{23}_2](\text{PF}_6)_2] \cdot 0.19\text{H}_2\text{O}$. Монокристаллы комплекса имеют пространственную группу $P-1$. В этой структуре содержится два типа кристаллографически-независимых катионов – $[\text{Fe}(1)\text{L}^{23}_2]^{2+}$ и $[\text{Fe}(2)\text{L}^{23}_2]^{2+}$ (Рис. 276). Из четырёх приходящихся на них анионов PF_6^- два разупорядочены. Формула второго комплекса может быть представлена как $[\text{FeL}^{27}_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 0.55\text{H}_2\text{O}$. Он кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/n$, из двух приходящихся на катион $[\text{FeL}^{27}_2]^{2+}$ (Рис. 276) анионов PF_6^- один разупорядочен. Одна молекула L^{27} (N1 – N5) разупорядочена по двум позициям с занятостями 0.70(1):0.30(1) (поворот на 180° относительно связи Fe1–N2).

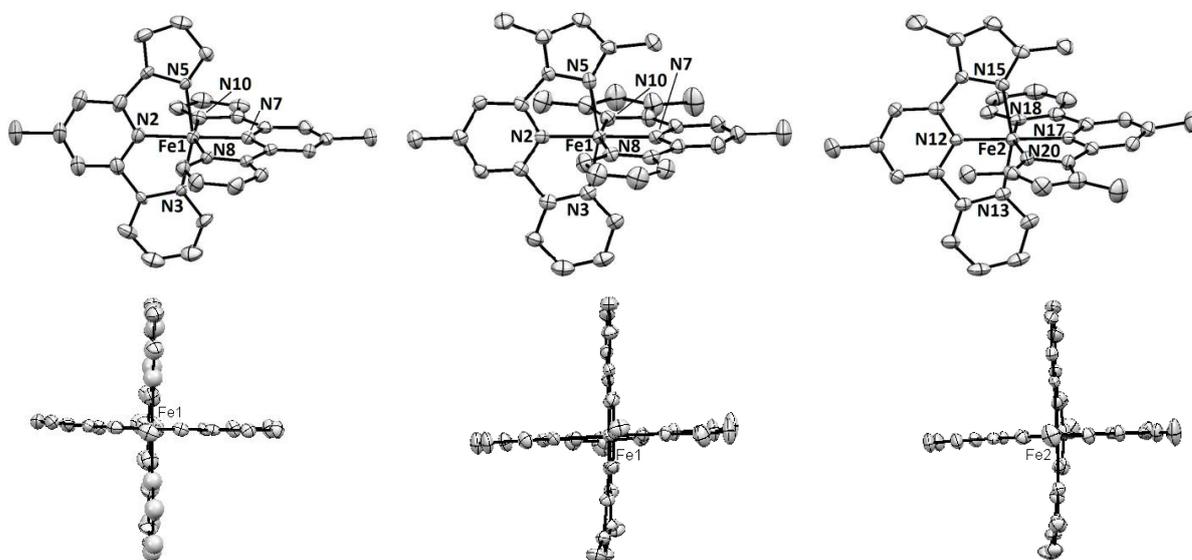


Рис. 276. Катионы в структурах комплексов: $[\text{FeL}^{27}_2]^{2+}$ (справа), $[\text{Fe}(1)\text{L}^{23}_2]^{2+}$ (по центру) и $[\text{Fe}(2)\text{L}^{23}_2]^{2+}$ (слева).
Атомы водорода не приводятся для ясности.

Для обоих комплексов средние значения длин связи Fe–N при 200K (1.94 – 1.95 Å), параметры искажения Σ (83 – 85°) и Θ (273 – 283°), двугранный угол между среднеквадратичными плоскостями молекул L, θ , (86 – 89°) и угол φ , N(2)–Fe(1)–N(7) или N(12)–Fe(2)–N(17) (177 – 179°) указывают на низкоспиновое состояние комплексов. Кратчайшие связи Fe–N в координационных узлах образуются с пиримидиновыми атомами N. Они практически одинаковы в обоих комплексах (Fe1–N7 1.877(3) Å, Fe1–N2 1.874(3) Å, Fe2–N17 1.874(3) Å, Fe2–N12 1.876(3) Å для $[[\text{FeL}^{23}_2](\text{PF}_6)_2] \cdot 0.19\text{H}_2\text{O}$; Fe1–N7 1.882(3) Å, Fe1–N2 1.877(3) Å для

(FeL^{27}_2)(PF_6) $_2$ ·0.55 H_2O). Что же касается связей Fe–N(пиразол), то связь Fe1–N10 в [FeL^{27}_2](PF_6) $_2$ ·0.55 H_2O (Fe1–N10 1.965(3) Å, Fe1–N5A 1.96(6) Å, Fe1–N5 1.987(8) Å) намного короче остальных связей Fe–N(пиразол) в [[FeL^{23}_2](PF_6) $_2$] $_2$ ·0.19 H_2O (Fe1–N5 1.976(3) Å, Fe1–N10 1.988(3) Å, Fe2–N15 1.995(3) Å, Fe2–N20 1.985(3) Å). Благодаря π -избыточному характеру пиразола это может давать вклад в относительную дестабилизацию низкоспинового состояния в [FeL^{27}_2](PF_6) $_2$ ·0.55 H_2O по сравнению с [[FeL^{23}_2](PF_6) $_2$] $_2$ ·0.19 H_2O .

Супрамолекулярная структура [FeL^{27}_2](PF_6) $_2$ ·0.55 H_2O (Рис. 277) организована посредством взаимодействий C–H... π , π ... π -стекинга и водородных связей C–H...F. Молекулы воды в структуре выступают и в роли акцептора водородной связи, и в роли донора.

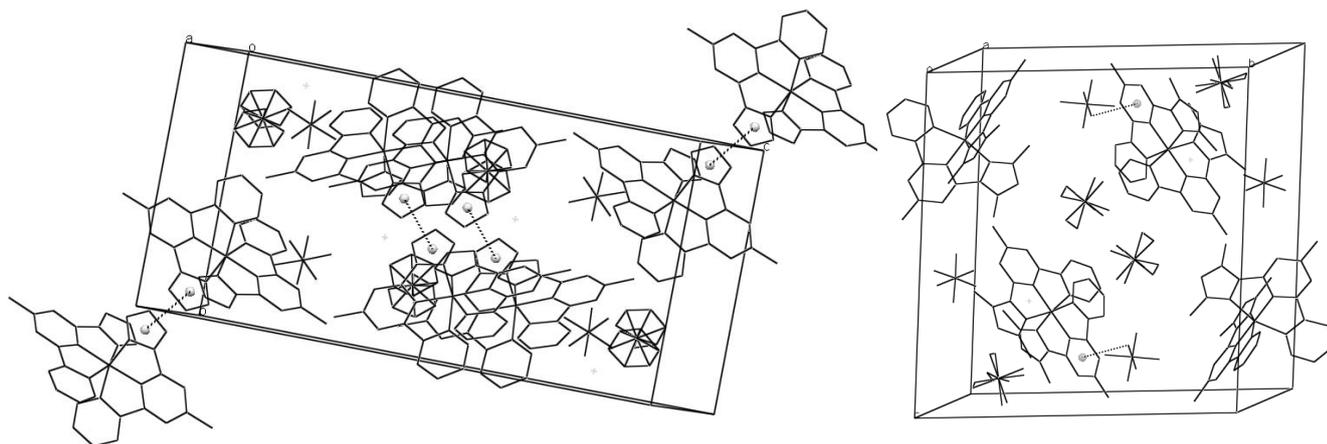


Рис. 277. Кристаллическая структура [FeL^{27}_2](PF_6) $_2$ ·0.55 H_2O (показаны π ... π стекинговые взаимодействия между пиразольными циклами) (слева). Кристаллическая структура [[FeL^{23}_2](PF_6) $_2$] $_2$ ·0.19 H_2O , показаны взаимодействия F... π (пиримидин) (справа).

В отличие от рассмотренной структуры, в кристаллической структуре [[FeL^{23}_2](PF_6) $_2$] $_2$ ·0.19 H_2O нет ни π ... π -стекинга, ни взаимодействий C–H... π (Рис. 277). В этом комплексе катионы и анионы собраны в трёхмерную структуру благодаря водородным связям C–H...F и взаимодействиям неподелённая пара электронов... π -система между атомами фтора анионов PF_6^- и π -дефицитными пиримидиновыми циклами.

При термическом циклировании в вакууме комплекс [FeL^{27}_2](PF_6) $_2$ · $n\text{H}_2\text{O}$ показывает постепенное переключение LS \rightarrow HS около 400К (Рис. 278). В последующих циклах комплекс подвергается обратимому постепенному переходу без гистерезиса, центрированному около 250К (Рис. 278). При 80К значение $\chi_{\text{M}}T$ составляет около 0.5 см^3 моль $^{-1}$ К. В запаянных ампулах образцы комплекса [FeL^{27}_2](PF_6) $_2$ · $n\text{H}_2\text{O}$ синтезированные из растворов в MeOH (метод А) и EtOH (метод В), демонстрируют другой режим спинового перехода (Рис. 278). При нагревании в первом цикле наблюдается резкое переключение LS \rightarrow HS около 400К. При охлаждении до 260К значения $\chi_{\text{M}}T$ снижаются постепенно. При этом степень превращения составляет при 260К около 0.5. При дальнейшем охлаждении мы наблюдаем резкий переход между 260 и 250К. При охлаждении до 80К образцы показывают несколько завышенные для низкоспинового состояния значения $\chi_{\text{M}}T$ около 0.3 см^3 моль $^{-1}$ К. Этот режим спинового перехода с резким переключением между 250 и 260К и постепенным изменением $\chi_{\text{M}}T$ выше 260К хорошо воспроизводится при циклировании. Отметим, что это поведение с очень узким Δ -образным гистерезисом аналогично наблюдавшемуся нами для тетрафтороборатного аналога этого комплекса (см. выше).

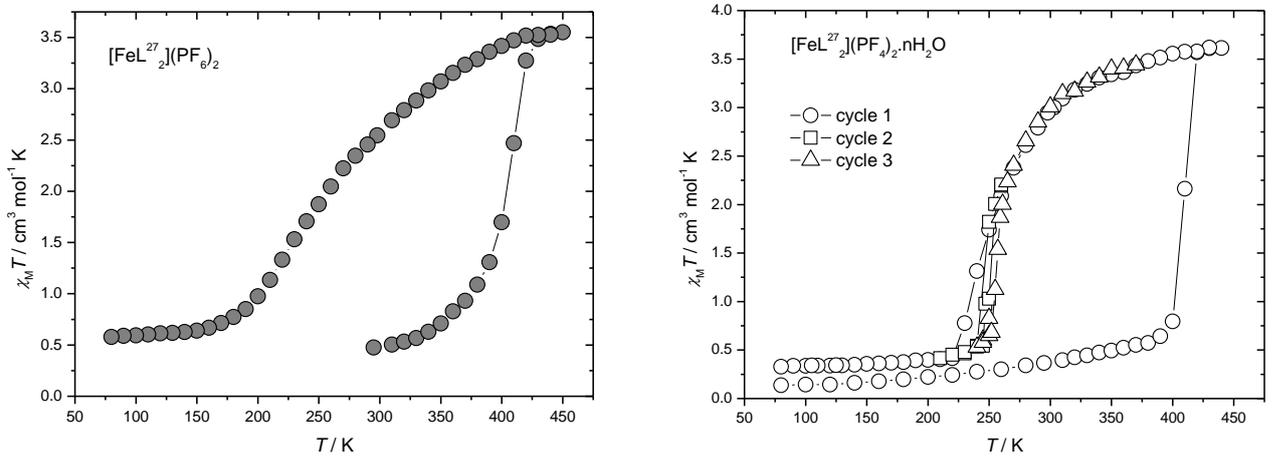


Рис. 278. Магнитные свойства $[\text{FeL}^{27}]_2(\text{PF}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в вакууме (слева) и в запаянной ампуле (справа).

Спиновый переход в комплексе $[\text{FeL}^{23}]_2(\text{PF}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ был исследован в условиях вакуума. В интервале температур до 375 К комплекс находится в низкоспиновом состоянии со значениями $\chi_{\text{M}}T$, приближающимися к нулю. При дальнейшем нагревании значения $\chi_{\text{M}}T$ медленно увеличиваются и при 495 К значение $\chi_{\text{M}}T$ составляет $0.9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. Таким образом, даже при 495 К спиновый переход далёк от завершения (Рис. 279).

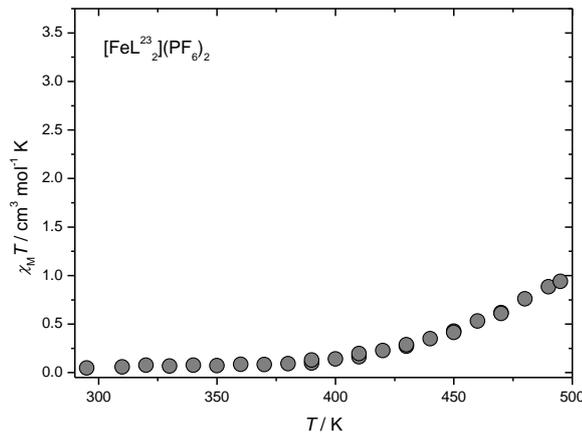


Рис. 279. Магнитные свойства $[\text{FeL}^{23}]_2(\text{PF}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в вакууме.

Постепенный спиновый переход в $[\text{FeL}^{23}]_2(\text{PF}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{FeL}^{27}]_2(\text{PF}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ свидетельствует об отсутствии заметных кооперативных взаимодействий. Поэтому мы оценили параметры спинового перехода ΔH и $\Delta S = \Delta H/T_{1/2}$ используя модель некооперативного перехода,

$$\chi_{\text{M}}T = \frac{(\chi_{\text{M}}T)_{\text{max}} - (\chi_{\text{M}}T)_{\text{min}}}{1 + \exp\left[\frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta H}{RT_{1/2}}\right]} + (\chi_{\text{M}}T)_{\text{min}},$$

где $(\chi_{\text{M}}T)_{\text{max}}$ и $(\chi_{\text{M}}T)_{\text{min}}$ – максимальное и минимальное значения $\chi_{\text{M}}T$, ΔH – энтальпия спинового перехода и T_c температура спинового перехода, т.е. та температура, при которой доля LS центров равна доле HS центров. По этим оценкам для $[\text{FeL}^{23}]_2(\text{PF}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $\Delta H = 44.3 \text{ kJ mol}^{-1}$, $T_{1/2} = 549 \text{ K}$ и $\Delta S = \Delta H/T_{1/2} = 80.8 \text{ Дж mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, тогда как для $[\text{FeL}^{27}]_2(\text{PF}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $\Delta H = 11.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $T_{1/2} = 279 \text{ K}$ и $\Delta S = \Delta H/T_{1/2} = 40.1 \text{ Дж mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Дифрактограммы исходных комплексов хорошо согласуются с расчётными (Рис. 280). Более того, дифрактограмма образца $[\text{FeL}^{23}]_2(\text{PF}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ после нагревания до 495 К в вакууме не отличается от таковой для исходного $[\text{FeL}^{23}]_2(\text{PF}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, что свидетельствует о неизменности структуры комплекса. Дифрактограммы образцов $[\text{FeL}^{27}]_2(\text{PF}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ после термического циклирования в вакууме или в запаянных ампулах обнаруживают отличия от дифрактограммы исходно-

го образца. Это указывает на структурные изменения после термического циклирования, уширение рефлексов свидетельствует об уменьшении размеров частиц в результате циклирования и объясняет завышение остаточных магнитных моментов в низкоспиновом состоянии.

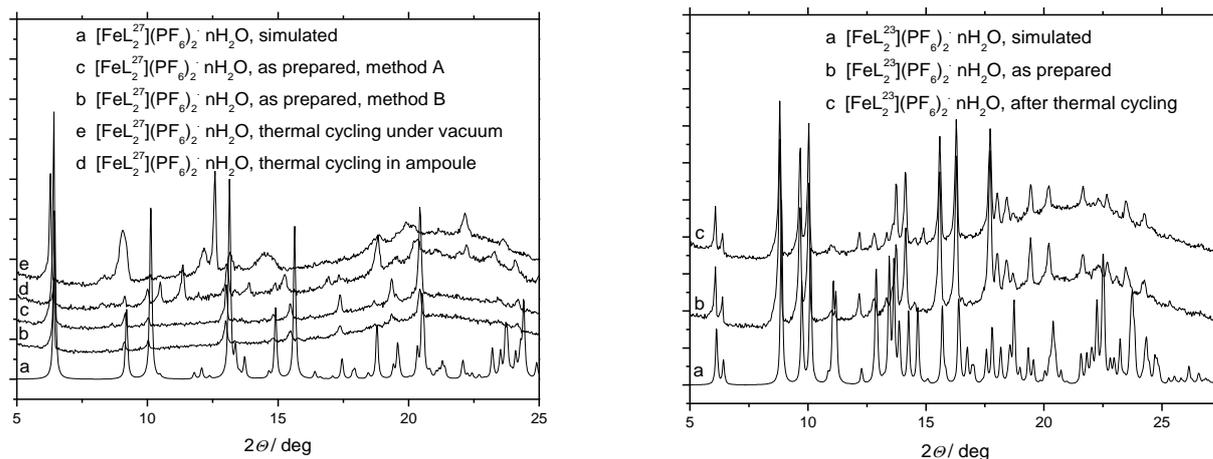


Рис. 280. Дифрактограммы образцов $[\text{FeL}^{27}]_2(\text{PF}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{FeL}^{23}]_2(\text{PF}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Комплексы $[\text{FeL}^{27}]_2(\text{PF}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{FeL}^{23}]_2(\text{PF}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ демонстрируют высокую термическую стабильность, подобную стабильности фаз комплекса $[\text{FeL}^{23}]_2(\text{BF}_4)_2$. Около 400К для обоих комплексов наблюдается потеря массы, соответствующая удалению внешних молекул H_2O (2 % для $[\text{FeL}^{27}]_2(\text{PF}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \approx 1$) и < 1 % для $[\text{FeL}^{23}]_2(\text{PF}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n < 1$)). Поэтому мы связываем первый спиновый переход в $[\text{FeL}^{27}]_2(\text{PF}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с дегидратацией. Эндотермический пик с максимумом при 410К хорошо совпадает с температурой первого переключения спина. При этом для комплекса $[\text{FeL}^{23}]_2(\text{PF}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ мы не наблюдаем каких-либо аномалий до начала разложения. Комплекс $[\text{FeL}^{27}]_2(\text{PF}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ начинает разлагаться при 480К, его диметильный аналог $[\text{FeL}^{23}]_2(\text{PF}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ начинает разлагаться выше 540К. Эта температура близка температуре начала разложения комплекса $[\text{FeL}^{23}]_2(\text{BF}_4)_2$.

4.3.6. Комплексы железа(II) с N,N,N-тридентатными лигандами на основе пиримидина: основные тенденции и настройка поля лигандов

Начиная синтез и исследования свойств комплексов железа(II) с N,N,N-тридентатными лигандами – 2-(пиридин-2-ил)-4(6)-(1H-пиразол-1-ил)пиримидинами – мы полагали, что замена одной из боковых пиразольных групп в 2,4(6)-бис(1H-пиразол-1-ил)пиримидиновом остове на пиридинную приведёт к усилению поля лигандов и относительной стабилизации низкоспинового состояния. В результате это позволит нам сдвинуть спиновый переход к более высоким температурам по сравнению с температурами перехода в комплексах железа(II) с 2,4(6)-бис(1H-пиразол-1-ил)пиримидинами. Наш расчёт оправдался, и наши работы в этой области привели к созданию нового класса комплексов железа(II) с N,N,N-тридентатными лигандами, демонстрирующих спиновый переход. Несомненным достоинством соединений данного класса является возможность варьировать температуру спинового перехода в широких пределах – от азотных температур до 500К только за счёт замены заместителей в 2-(пиридин-2-ил)-4(6)-(1H-пиразол-1-ил)пиримидиновом остове и не производя каких-либо замен в составе самого лигандного остова. В данном трёхъядерном лигандном остове в одну молекулу, центральным фрагментом которой является пиримидиновый цикл, объединены три разных гетероцикла. Такой класс несимметричных лигандов оказывается исключительно интересным и по той причине, что он предоставляет исследователю уникальную возможность менять местами неодинаковые заместители, находящиеся в положениях 2 и 4(6) пиримидинового цикла. В свете этого синтез несимметричных N,N,N-

тридентатных «трехъядерных» лигандов на основе пириимидина (центральный фрагмент трехъядерной молекулы) дает нам уникальную возможность изучать влияние изомерии положения двух неодинаковых «боковых» азаароматических фрагментов на структуру твердых фаз комплексов и на характер спинового перехода. Среди моно- и диазиновых гетероциклов (пиридин, пиридазин, пириимидин, пиазин) такая возможность, обусловленная расположением аза-атомов в шестичленном цикле, имеется только для пириимидинового цикла. Это открывает новые перспективы в направленном синтезе комплексов железа(II), обладающих спиновым переходом. По нашим данным, синтез таких изомеров – 2-(пиридин-2-ил)-4(6)-(1*H*-пиразол-1-ил)пириимидинов и 4(6)-(пиридин-2-ил)-2-(1*H*-пиразол-1-ил)пириимидинов – не приводит к заметному изменению силы поля лигандов (поскольку формально сводится к перестановке двух неодинаковых боковых фрагментов между положениями 2 и 4(6) центрального пириимидинового цикла) и спиновый переход в комплексах с изомерными лигандами наблюдается поэтому при близких температурах. Геометрия координированных изомерных молекул лиганда визуально изменяется очень мало, поскольку перестановка неодинаковых боковых гетероциклических фрагментов между положениями 2 и 4(6) центрального пириимидинового цикла эквивалентна перестановке атома N и СН-группы между положениями 3 и 5 пириимидинового цикла. Поэтому синтез комплексов железа(II) с несимметричными N,N,N-тридентатными трехъядерными лигандами на основе пириимидина даёт возможность изучать влияние тонких структурных факторов на кристаллическую структуру твёрдых фаз комплексов и на характер спинового перехода, проявляемого этими комплексами. Результаты проведённых нами исследований магнитных свойств одноядерных комплексов железа(II) с 2,4(6)-*бис*(1*H*-пиразол-1-ил)пириимидинами, 2-(пиридин-2-ил)-4(6)-(1*H*-пиразол-1-ил)пириимидинами и 4(6)-(пиридин-2-ил)-2-(1*H*-пиразол-1-ил)пириимидинами позволяют нам расположить эти N,N,N-тридентатные лиганды в следующий ряд по возрастанию силы поля лигандов (Рис. 281).

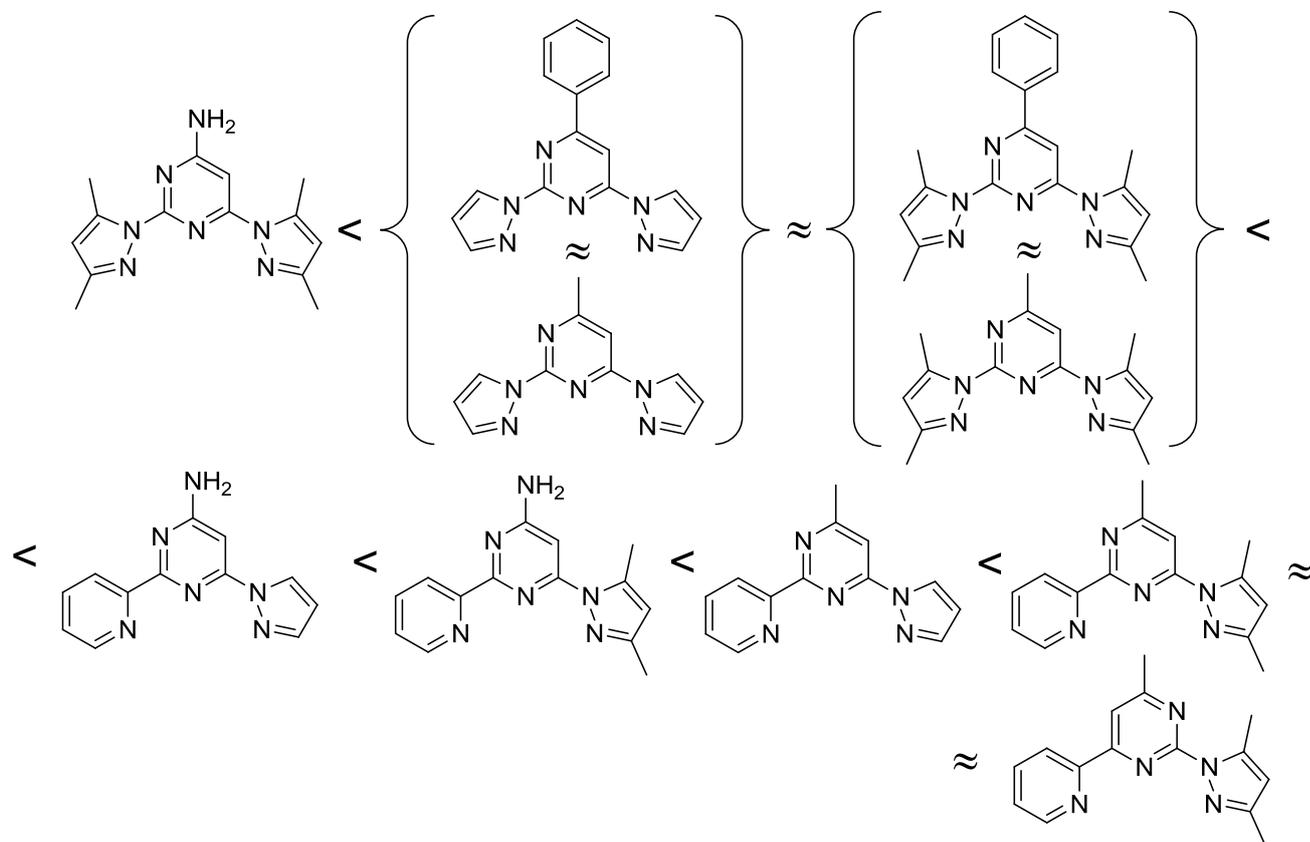


Рис. 281. 2,4(6)-*бис*(1*H*-пиразол-1-ил)пириимидины, 2-(пиридин-2-ил)-4(6)-(1*H*-пиразол-1-ил)пириимидины и 4(6)-(пиридин-2-ил)-2-(1*H*-пиразол-1-ил)пириимидины, расположенные в ряд по возрастанию силы поля лигандов.

4.4. Кинетика спинового перехода

Введение. Спиновый переход представляет собой переключение между низкоспиновым состоянием (LS) и высокоспиновым состоянием (HS), сопровождаемое на молекулярном уровне сильными структурными изменениями, включающими изменения длин связи металл-лиганд и искажение формы молекулы/иона. В растворах переходы являются постепенными [486], но в твердом состоянии характер переходов может быть более сложным в силу воздействия молекулярных структурных искажений на кристаллическую структуру [394]. Поэтому в некоторых случаях спиновый переход является резким и сопровождается термическим гистерезисом. В литературе причины возникновения гистерезиса связываются с высокими барьерами активации, разделяющими состояния LS и HS [154,156]. Однако до наших работ [487-491] в литературе отсутствовали экспериментальные попытки оценить энергию активации гистерезисных спиновых переходов. Модель Сликтера-Дрикамера, хотя и предсказывает наличие барьера между состояниями LS и HS при наличии сильных кооперативных взаимодействий между спиновопереходными центрами, приводит к очень низким оценкам высоты этого барьера [154]. Кроме того, на сегодняшний день относительно мало известно о кинетике переключения спиновых состояний в области термического гистерезиса [114,158,183,205,372]. При этом исследование резкого переключения спинового состояния в области гистерезиса имеет большое значение (в том числе для потенциального практического применения) даже в самом простом варианте, когда определяется лишь время протекания процесса на определённую глубину при определённой температуре без какого-либо анализа полученных данных [154]. Более глубокие исследования могут включать определение вида кинетики процесса и оценку констант скорости переключения спинового состояния в области петли гистерезиса при разных температурах или при разных скоростях нагревания с последующей оценкой таких кинетических параметров, как энергия активации и предэкспонента даже без их интерпретации, поскольку полученные оценки могут использоваться как эффективные параметры для предсказания скорости процесса при разных температурах.

В принципе, кривые спинового перехода содержат всю информацию о механизме этого процесса; вопрос только в том, как получить эту информацию. Для определения возможных моделей процессов спинового переключения и оценки энергии активации гистерезисного спинового перехода мы использовали анализ кинетических данных, полученных как в изотермических, так и в неизотермических условиях. Насколько нам известно, наши работы в области исследования кинетики представляют первый шаг в получении оценок энергии активации спинового перехода.

Оценка энергии активации спинового перехода $1^{A/LS} \rightarrow 1^{A/HS}$ по кинетическим данным, полученным в изотермических условиях. Мы использовали значения констант скорости процесса $1^{A/LS} \rightarrow 1^{A/HS}$, полученные при разных температурах в рамках аппроксимации кинетических данных моделью Авраами-Колмогорова, чтобы оценить энергию активации перехода $1^{A/LS} \rightarrow 1^{A/HS}$. Для оценки энергии активации E и предэкспоненциального множителя строили графики Аррениуса, $\ln k$ vs T^{-1} для образцов **14-1**, **9**, **4**, **5-1**, **7**, **3** и **1**, для которых значения констант скорости были получены при разных температурах. Оказалось, что энергия активации уменьшается в ряду **14-1** > **9** > **5-1** > **4** > **1** > **7** > **3** и изменяется от 447 кДж/моль ($\ln A = 104$) для образца **14-1** до 62 кДж/моль для образца **3** ($\ln A = 9$) (Табл. 25). Аррениусовские прямые для образцов **14-1**, **9**, **4**, **5-1**, **7** и **3** проходят около точки с координатами $x = 1/T \approx 0.00204 \text{ K}^{-1}$ и $y = \ln k \approx -6$ (Рис. 282). Поскольку значения $\ln k$ и T^{-1} являются независимыми па-

раметрами, то статистически значимое пересечение Аррениусовских графиков в одной точке для серии однотипных процессов может означать наличие для них изокинетического эффекта [492-496]. Температура точки пересечения называется изокинетической температурой, T_{iso} .

Таблица 25. Оценки энергии активации (E , кДж/моль) и логарифма предэкспоненты для спинового перехода $1^{ALS} \rightarrow 1^{AHS}$ (образцы **14-1**, **9**, **5-1**, **1**, **4**, **7** и **3**)

	3	7	4	1	5-1	9	14-1
E	62±21	95±15	159±35	175±88	280±57	373±48	447±26
$\ln A$	9±6	17±4	33±9	47±26	62±14	85±12	104±7

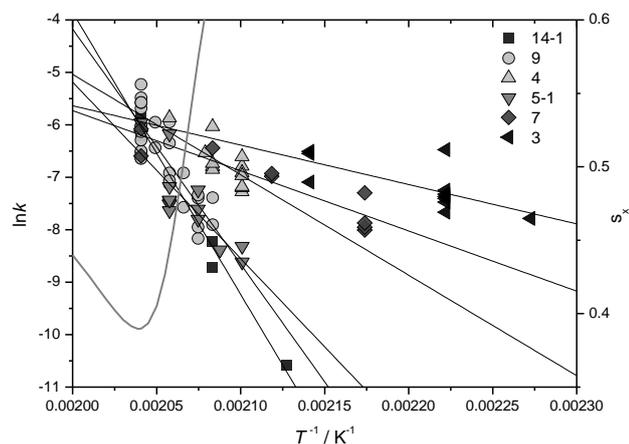


Рис. 282. Аррениусовские графики для перехода $1^{ALS} \rightarrow 1^{AHS}$ в образцах **14-1**, **9**, **5-1**, **4**, **7** и **3**.

В литературе используется два статистических теста для проверки наличия изокинетического эффекта – Экснера [497,498] и Линерта [499-501]. Для проверки наличия изокинетического эффекта мы использовали улучшенную процедуру Линерта [499-501]. В этой процедуре необходимо найти координаты общей точки пересечения для набора регрессионных прямых, полученных в рамках изокинетического ограничения (т.е. при условии, что для всех прямых есть одна точка пересечения, в дальнейшем обсуждении такие линии мы будем называть ограниченными линиями) и сравнить остаточную сумму квадратов для этих линий с остаточной суммой квадратов Аррениусовских линий, полученных без каких-либо ограничений (в дальнейшем обсуждении такие линии мы будем называть свободными линиями) используя F -тест.

Координаты общей точки пересечения Аррениусовских прямых могут быть найдены по минимальному значению остаточной суммы квадратов для ограниченных линий (S_x). Это минимальное значение S_x обозначим S_0 . Координаты общей точки пересечения Аррениусовских линий для образцов **14-1**, **9**, **4**, **5-1**, **7** и **3**, найденные по минимальному значению S_x , составляют $x_{iso} = 1/T_{iso} = 0.002038 \text{ K}^{-1}$ ($T_{iso} = 491 \pm 2\text{K}$) и $y_{iso} = \ln k_{iso} = -6.0 \pm 0.2$. Функция $s_x = (S_x/f_x)^{1/2}$ (где $f_x = \sum m_i - l - 1$, m – число точек на i -той прямой, l – число прямых) показана на рисунке 282 вместе с Аррениусовскими прямыми чтобы показать положение минимума, $1/T_{iso} = 0.002039 \text{ K}^{-1}$. Остаточная сумма квадратов, S_{00} , была также вычислена для свободных прямых. Затем в рамках Линертовской процедуры мы рассчитали значение коэффициента F , используя уравнение

$$F = \frac{S_0 - S_{00}}{f_1} \times \frac{f_{00}}{S_{00}}$$

(где $f_1 = l - 1$ и $f_{00} = \sum m_i - 2l$). В нашем случае $F_{5;70} = 1.498 < 2.346$ (где $5 = f_1$ и $70 = f_{00}$; $P = 0.95$), что указывает на то, что изокинетическая гипотеза о пересечении Аррениусовских линий для образцов **14-1**, **9**, **4**, **5-1**, **7** и **3** не может быть статистически отвергнута.

Отметим, что наличие изокинетического эффекта для серии процессов подразумевает наличие одного и того же механизма для всех них. Аррениусовская прямая для образца **1** проходит далеко от области пересечения Аррениусовских прямых остальных образцов, что указывает на определённые отличия в механизме перехода для образца **1** по сравнению с **14-1**, **9**, **4**, **5-1**, **7** и **3**. Заметим, что предположение о некоем изменении механизма независимо согласуется с видом магнитных кривых для этих образцов – при увеличении значений m/V наблюдается переход от ∇ -образных кривых (характерных для большинства образцов) с переходом $1^{ALS} \rightarrow 1^{AHS}$, становящимся всё более и более постепенным при увеличении отношения m/V , к очень узким кривым с исключительно резким переходом $1^{ALS} \rightarrow 1^{AHS}$ (см. образцы **1**, **14**, **15**).

Для процессов, протекающих с участием конденсированных фаз, $T_{iso}k_B$ может быть интерпретирована как энергия возбуждений, например колебаний в низкочастотной области ИК-спектра или фононов, $T_{iso}k_B = h\nu$ [496]. Значение $T_{iso} \sim 490\text{K}$ приводит к волновому числу 340 см^{-1} . Заметим, что ИК спектр фазы 1^{ALS} в этой области имеет полосу с максимумом при 350 см^{-1} [489]. Эта полоса связана, по-видимому, с валентными колебаниями связей $\text{Fe}^{LS}\text{-N}$, т.е. связей, непосредственно вовлечённых в механизм спинового перехода.

Ширина петли термического гистерезиса для образцов **14-1**, **9**, **4**, **5-1**, **7** и **3** (Рис. 283) сильно зависит от энергии активации перехода $1^{ALS} \rightarrow 1^{AHS}$. На рисунке 284 (слева) для сравнения приведены некоторые характерные магнитные кривые для образцов **14-1** и **3**, имеющих наибольшую и наименьшую энергию активации, соответственно (Рис. 284, справа). Для одинаковой скорости нагревания/охлаждения термический гистерезис для образца **14-1** заметно шире, чем для образца **3**. Образец **3** при этом показывает гораздо более сильную зависимость ширины термического гистерезиса от скорости нагревания/охлаждения по сравнению с образцом **14-1** и, в отличие от образца **3**, ширина петли гистерезиса для образца **14-1** лишь незначительно зависит от скорости. Практически для всех скоростей циклирования переход $1^{ALS} \rightarrow 1^{AHS}$ для образца **3** начинается при значительно более низких температурах по сравнению с образцом **14-1** – около $410 - 420\text{K}$. При этом, хотя переход $1^{ALS} \rightarrow 1^{AHS}$ в образце **3** является гораздо более плавным, чем в образце **14-1**, он успевает завершиться до начала перехода в образце **14-1**. Это независимо подтверждается и данными наших изотермических экспериментов, а именно, тем, что для образца **14-1** мы не детектируем даже начала процесса $1^{ALS} \rightarrow 1^{AHS}$ при 460K в девятичасовом эксперименте, тогда как процесс переключения в образце **3** при гораздо менее высокой температуре 440K полностью завершается за 1.5 ч. Ширины петель гистерезиса для образцов **9**, **4**, **5-1** и **7**, имеющих энергии активации, промежуточные между **14-1** и **3**, при заданной скорости циклирования находятся между этими крайними случаями (Рис. 283). На рисунке 284 (справа) приведены все данные по зависимости ширины петли термического гистерезиса от энергии активации перехода и скорости циклирования для всех образцов серии, показывающих изокинетический эффект – **14-1**, **9**, **4**, **5-1**, **7** и **3**. Видно, что чем выше энергия активации перехода $1^{ALS} \rightarrow 1^{AHS}$ и логарифм предэкспоненты, тем шире петля термического гистерезиса для спинового перехода $1^{ALS} \leftrightarrow 1^{AHS}$ и тем меньше она зависит от скорости нагревания/охлаждения. Отметим, что оценки энергии активации перехода $1^{ALS} \rightarrow 1^{AHS}$ и зависимость ширины петли термического гистерезиса от энергии активации являются первым экспериментальным подтверждением гипотезы, что термический гистерезис для комплексов, обладающих спиновым переходом, связан с высокими барьерами, разделяющими низкоспиновое и высокоспиновое состояния.

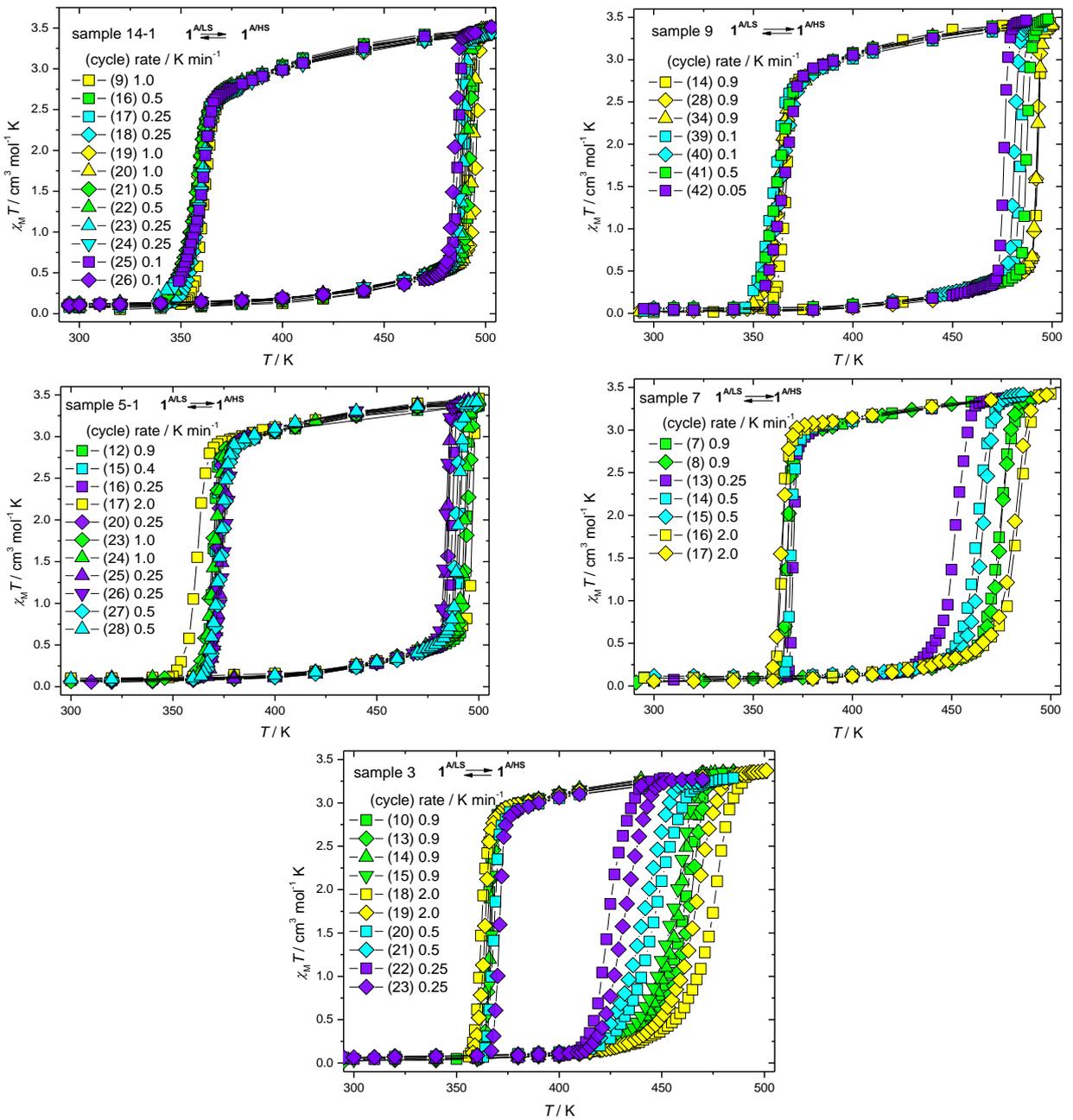


Рис. 283. Термический гистерезис $1^{A/LS} \leftrightarrow 1^{A/Hs}$ для образцов 14-1, 9, 5-1, 7 и 3 как функция скорости термического циклирования.

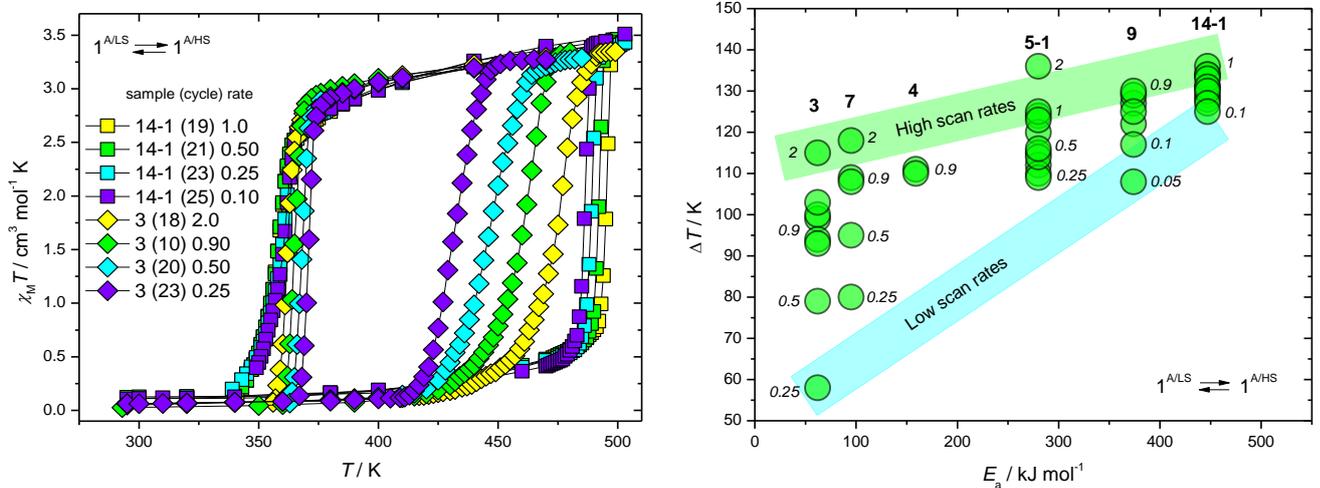


Рис. 284. Сравнение ширины гистерезиса для образцов 14-1 и 3 (слева). Термический гистерезис $1^{A/LS} \leftrightarrow 1^{A/Hs}$ для образцов 14-1, 9, 4, 5-1, 7 и 3 как функция скорости термического циклирования (даны курсивом возле точек, К/мин) и энергии активации, оценённой по изотермическим данным (справа).

Безмодельные методы. Спиновый переход в твердом состоянии можно рассматривать как топохимическую реакцию $LS \rightarrow HS$. Скорость одностадийных топохимических реакций, da/dt , обычно представляется уравнением

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha)$$

где α - степень превращения ($0 \leq \alpha \leq 1$), $k(T)$ - константа скорости, $f(\alpha)$ - модель реакции, E - энергия активации, A - предэкспонента [502,503]. Разделив переменные и проинтегрировав полученное уравнение мы имеем

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT,$$

где β - скорость нагревания. Это уравнение имеет приближённое решение в общем виде

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^B}\right) = const - C \frac{E_a}{RT_{\alpha}},$$

где B и C - параметры, зависящие от конкретного приближения, $T_{\alpha,i}$ - температура, соответствующая степени превращения α при i -ой скорости нагревания и E_a - энергия активации, соответствующая степени превращения α . Если все значения E_a практически постоянны для практически всего интервала степеней превращения $\alpha = 0.05 - 0.95$, то процесс является одностадийным и может быть описан единственным кинетическим уравнением [502]. Из вида последнего уравнения понятно, что для оценки изоконверсионных значений E_a требуются данные по зависимости степени превращения от скорости нагревания для не менее, чем трёх разных скоростей нагревания. Достоинством изоконверсионных методов является их простота, поскольку они не требуют никаких предположений о виде функции $f(\alpha)$, описывающей вклад степени превращения в скорость процесса.

Чтобы оценить энергию активации перехода $\mathbf{1}^{ALS} \rightarrow \mathbf{1}^{AHS}$ мы проанализировали данные по зависимости $\chi_M T(T)$ при разных скоростях нагревания для пяти образцов фазы $\mathbf{1}^A - \mathbf{14-1, 9, 5-1, 7}$ и $\mathbf{3}$, используя метод Старинка [504], который даёт более адекватные значения энергии активации по сравнению с методом Киссенджера-Акахиры-Сунозе [505] или методом Озавы-Флинна-Уолла [506,507]. Уравнение Старинка записывается в виде

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^{1.92}}\right) = const - 1.0008 \frac{E_a}{RT_{\alpha}}.$$

В рамках метода Старинка, энергия активации, соответствующая степени превращения α , оценивается по наклону прямой в координатах $\ln(\beta_i/(T_{\alpha,i})^{1.92})$ vs обратная температура, соответствующая степени превращения α .

Чтобы выделить из кривой $\chi_M T$ vs. T область, соответствующую процессу $\mathbf{1}^{ALS} \rightarrow \mathbf{1}^{AHS}$, мы использовали следующие подходы. В рамках первой процедуры (процедура А) температуры начала и конца процесса определяли по пересечению касательных к пику в координатах $d(\chi_M T)/dT$ vs. T с осью T (Рис. 285). Вторая процедура (процедура В) заключалась в следующем. Температуру начала процесса оценивали по температуре, при которой вторая производная $d^2(\chi_M T)/dT^2$ начинает заметно расти. Температуру окончания процесса оценивали по аналогичной процедуре, как температуру, при которой значения $d^2(\chi_M T)/dT^2$ выходят на плато после завершения процесса (Рис. 285). Эта процедура вырезает больший температурный диапазон перехода $LS \rightarrow HS$ из кривых $\chi_M T$ vs. T , чем первая процедура (заметим, что несмотря на это отличие, изоконверсионные значения E_a практически идентичны для обеих процедур). После

этого фрагменты кривых $\chi_M T$ vs. T , соответствующие этим температурным диапазонам, вырезали из кривых $\chi_M T$ vs. T и нормализовали на $[0,1]$. Значения степени превращения, α , (или доли высокоспиновой фазы) определяли из нормализованных кривых.

Используя этот алгоритм, мы оценили значения энергии активации процесса $1^{ALS} \rightarrow 1^{AHS}$ для образцов **14-1**, **9**, **5-1**, **7** и **3**, соответствующие степеням превращения α от 0.05 до 0.95 с шагом 0.05. Относительная погрешность полученных значений составляет 10 – 15 % (Рис. 285). Для каждого из образцов **14-1**, **9**, **5-1**, **7** и **3** обе процедуры выделения области спинового перехода $1^{ALS} \rightarrow 1^{AHS}$ из магнитной кривой дают практически одинаковые оценки энергии активации (Рис. 285). В пределах погрешности мы не наблюдаем зависимости энергии активации процесса $1^{ALS} \rightarrow 1^{AHS}$ от степени превращения (Рис. 285). Это значит, что процесс $1^{ALS} \rightarrow 1^{AHS}$ является кинетически простым для образцов **14-1**, **9**, **5-1**, **7** и **3** и может быть описан кинетическим уравнением для одностадийного процесса [502]. Этот результат хорошо согласуется с тем фактом, что кинетические кривые перехода $1^{ALS} \rightarrow 1^{AHS}$ хорошо описываются в рамках одностадийной реакции (модель Аврамы-Колмогорова).

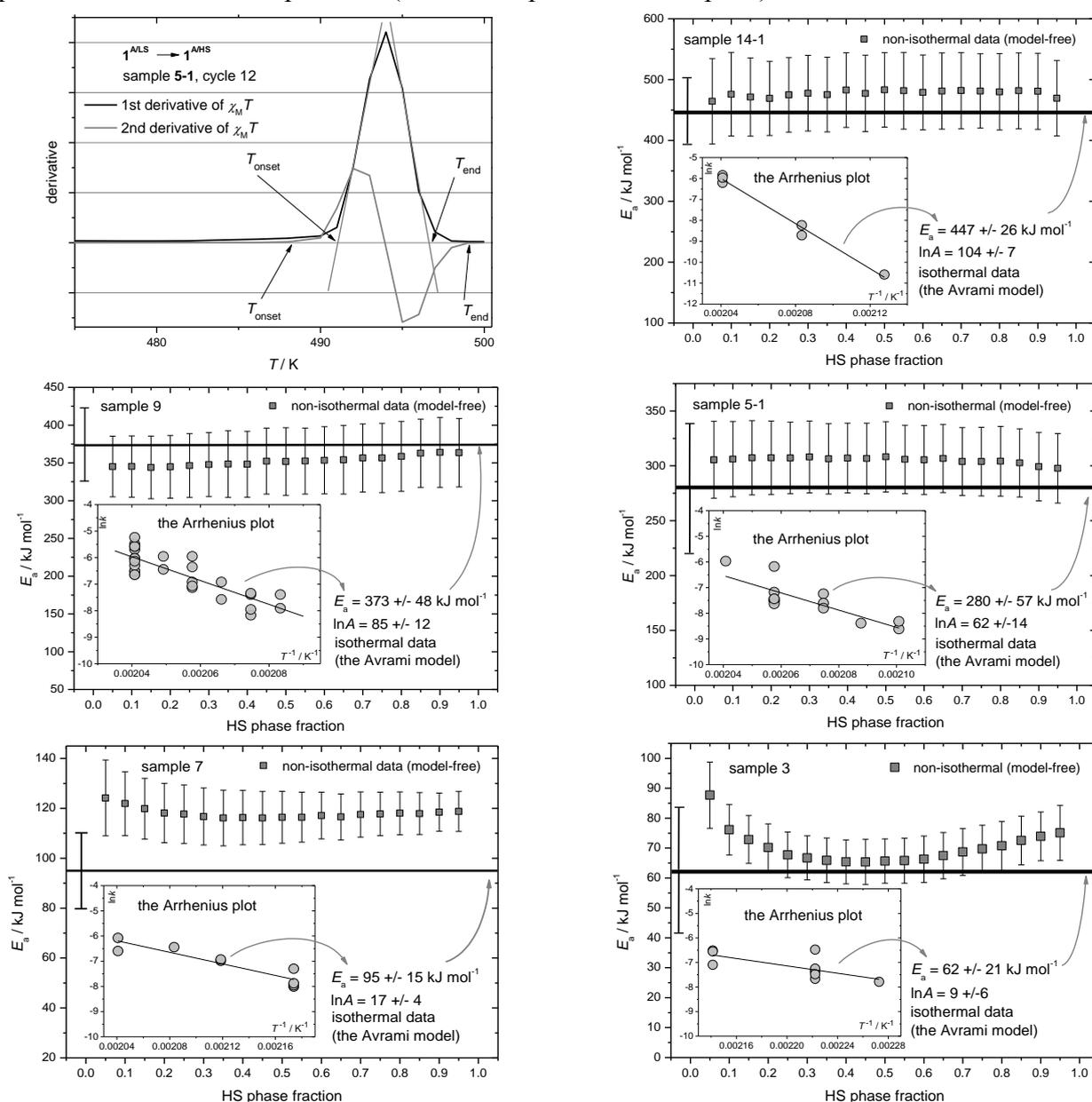


Рис. 285. Сравнение оценок энергии активации перехода $1^{ALS} \rightarrow 1^{AHS}$, полученных при анализе кинетики процесса в изотермических и неизотермических условиях для образцов **14-1**, **9**, **5-1**, **7** и **3**.

Определение модели процесса и оценка кинетических параметров. Феноменологически топохимические реакции могут быть разделены на три типа: реакции с ускорением, сигмоидальные реакции и замедляющиеся реакции [502,503]. Проведение экспериментов в изотермических условиях позволяет легко различать эти типы реакций. Ускоряющиеся реакции описываются моделями n -го порядка (P_n, P_4, P_3, P_2) (Табл. 26). Как правило, применимость этих моделей ограничена начальными стадиями превращения. Сигмоидальные кинетические реакции свидетельствуют о механизме, основанном на нуклеации и росте (модели Аврамии-Ерофеева, A_n, A_4, A_3, A_2) или о механизме, связанном с автокатализом (модели C_nB и $C1B$, модели Праута-Томпкинса $B1$ и Bna) (Табл. 26). В последнем случае просматривается аналогия с цепными реакциями - образование и рост фазы продукта приводит к появлению новых зародышей фазы продукта. Это может происходить, например, за счёт дефектообразования при топохимической реакции. Замедляющиеся реакции могут быть описаны в рамках моделей n -го порядка (F_n, F_2, F_1), моделей, связанных с диффузией (D_4, D_3, D_2, D_1) и моделей сжатия (R_3, R_2, R_1) (Табл. 26). В данном случае скорость роста фазы продукта тем меньше, чем больше степень превращения (аналогия с радиоактивным распадом). К сожалению, в неизотермических условиях кинетические кривые становятся более или менее сигмоидальными. Это затрудняет различие между ускоряющимися, сигмоидальными или замедляющимися типами реакций.

Таблица 26. Модели топохимических реакций.

модель	$f(\alpha)$
F1	$(1 - \alpha)$
F2	$(1 - \alpha)^2$
F3	$(1 - \alpha)^3$
F_n	$(1 - \alpha)^n$
R2	$2(1 - \alpha)^{1/2}$
R3	$3(1 - \alpha)^{2/3}$
D1	$1/(2\alpha)$
D2	$- [1/\ln(1 - \alpha)]$
D3	$[3(1 - \alpha)^{2/3}]/[2(1 - (1 - \alpha)^{1/3})]$
D4	$3/[2((1 - \alpha)^{-1/3} - 1)]$
B1	$\alpha(1 - \alpha)$
Bna	$\alpha^n(1 - \alpha)^n$
$C1B$	$(1 - \alpha)(1 + K_{cat}\alpha)$
C_nB	$(1 - \alpha)^n(1 + K_{cat}\alpha)$
A2	$2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
A3	$3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{2/3}$
A4	$4(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{3/4}$
A_n	$n(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{(n-1)/n}$

Учитывая эти сложности, мы поставили вопрос о том, могут ли кинетические исследования спинового перехода в неизотермических условиях правильно определить тип его кинетики (ускоряющаяся, сигмоидальная или замедляющаяся) и определить наиболее вероятную его модель. Решение этого вопроса важно в связи с тем, что, как мы показали выше, исследования кинетики перехода в области петли гистерезиса в изотермических условиях редки и, с другой стороны, могут быть времязатратными. При этом прохождение области термического гистерезиса при трёх-четырёх скоростях нагревания/охлаждения и последующий кинетиче-

ский анализ этих данных может быть хорошей и менее времязатратной альтернативой изотермическим измерениям.

Для решения этой задачи мы использовали комплексы $[\text{Fe}(\text{ATrz})_3](\text{NO}_3)_2$, $[\text{FeL}^{23}]_2(\text{BF}_4)_2$ ($\mathbf{1}^{\text{A}}$), $[\text{FeL}^{23}]_2(\text{BF}_4)_2 \cdot y\text{EtOH} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($\mathbf{1}^{\text{E/LS}} \cdot y\text{EtOH} \cdot z\text{H}_2\text{O}$), $[\text{Fe}(i\text{-L}^{23})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{EtOH}$ ($\mathbf{2}^{\text{E/LS}} \cdot \text{EtOH}$) и $[\text{Fe}(i\text{-L}^{23})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot y\text{EtOH} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($\mathbf{2}^{\text{E/LS}} \cdot y\text{EtOH} \cdot z\text{H}_2\text{O}$). Напомним, что для полимерного комплекса железа(II) с 4-амино-1,2,4-триазолом мы наблюдали замедляющуюся экспоненциальную кинетику перехода $\text{LS} \rightarrow \text{HS}$, тогда как для остальных (одноядерных) соединений наблюдалась сигмоидальная кинетика.

Для анализа кинетических данных, полученных в неизотермических условиях, мы использовали программу Netzsch Thermokinetics 3.1 (версия 072010). Области кривых $\chi_{\text{M}}T(T)$, соответствующие спиновому переходу $\text{LS} \rightarrow \text{HS}$, вырезали и нормализовали на $[0,1]$. Для анализа использовали точки, находящиеся в интервале степени превращения $[0.0005 - 0.9995]$. Кинетические параметры ($\log A$, E , порядок реакции n и другие) оценивали на первом этапе в рамках множественной линейной регрессии. Для этого уравнения скорости реакции переводили в линейную форму вида

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln A - \frac{E}{RT} + \ln f(\alpha).$$

Кинетические параметры для каждой из моделей $f(\alpha)$ оценивали используя метод наименьших квадратов. Полученные в рамках такой процедуры оценки кинетических параметров уточняли в рамках нелинейной регрессии используя итерационные процедуры. После этого проводили сравнение моделей с наилучшей моделью используя F-тест. Для каждой модели рассчитывали значение коэффициента $F_{\text{exp}}(\text{DF1}, \text{DF2}) = [(\text{LS1}/\text{DF1})/(\text{LS2}/\text{DF2})]$ где LS1 и DF1 – сумма квадратов и число степеней свободы для данной конкретной модели и LS2 и DF2 – сумма квадратов и число степеней свободы для лучшей модели. Полученные значения $F_{\text{exp}}(\text{DF1}, \text{DF2})$ сравнивали с $F_{\text{crit}}(\text{DF1}, \text{DF2})$ при уровне значимости 0.05. Отличие всех моделей с $F_{\text{exp}}(\text{DF1}, \text{DF2}) < F_{\text{crit}}(\text{DF1}, \text{DF2})$ от лучшей модели незначимо. Оценки кинетических параметров для всех комплексов приведены в табл. 27 (только модели с $F_{\text{exp}}(\text{DF1}, \text{DF2}) < F_{\text{crit}}(\text{DF1}, \text{DF2})$).

Оценки энергии активации спинового перехода для всех образцов комплекса $\mathbf{1}^{\text{A}}$ хорошо согласуются с оценками энергии активации, полученными в рамках безмодельного метода Старинка, а также с оценками, полученными при анализе изотермических кинетических данных. Во всех случаях (Табл. 27) лучшее описание ($F_{\text{exp}}(\text{DF1}, \text{DF2}) < F_{\text{crit}}(\text{DF1}, \text{DF2})$) достигается в рамках сигмоидальных моделей An , A3 , A2 , CnB , C1B , BnA и B1A (кривые для модели A2 показаны на рисунке 286).

Значения коэффициента $F_{\text{exp}}(\text{DF1}, \text{DF2})$ для всех этих моделей близки друг другу, что несколько затрудняет выбор наиболее адекватных переходу моделей на основании чисто статистических критериев. Тем не менее, такие модели, как BnA , An и CnB имеют слишком высокие ошибки в оценках параметров n и a . Во всех случаях вполне приемлемые результаты получаются в рамках моделей с меньшим количеством подгоночных параметров – A2 , A3 и C1B . При этом результаты подгонки модели C1B к индивидуальным циклам приводит к слишком большому разбросу результатов, чего не наблюдается для модели Авраами и позволяет сделать выбор в пользу последней. Ещё раз заметим, что изотермические кинетические данные хорошо описываются в рамках именно этой модели.

Описание перехода в одноядерных комплексах $\mathbf{1}^{\text{E/LS}} \cdot y\text{EtOH} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ и $\mathbf{2}^{\text{LS}} \cdot \text{EtOH}$ ограничиваются сигмоидальными моделями BnA , CnB , C1B , An , A3 и A2 . Это согласуется с резуль-

татами изотермического мониторинга кинетики перехода. Во всех случаях лучшее описание достигается в рамках модели Праута-Томпкинса ВnА. Эта модель описывает «цепные» топохимические реакции, в которых рост новой фазы индуцирует образование дефектов, на которых происходит образование новых зародышей. Такое поведение является, фактически, автокаталитическим. Данный механизм характерен для топохимических реакций, сопровождающихся образованием газообразных продуктов. К примерам таких реакций относятся термическое разложение перманганатов металлов, первая стадия декарбоксилирования комплекса Ti(IV) с ЭДТА и некоторые другие. Таким образом, тот факт, что спиновый переход в комплексах $1^{E/LS} \cdot yEtOH \cdot zH_2O$ и $2^{LS} \cdot EtOH$ связан с удалением молекул этанола и оксида водорода в газовую фазу, хорошо согласуется с лучшим кинетическим описанием данного процесса в рамках модели Праута-Томпкинса ВnА (Рис. 286).

В отличие от образцов одноядерных комплексов железа(II) полимерный комплекс $[Fe(ATrz)_3](NO_3)_2$ продемонстрировал очень слабую зависимость ширины петли гистерезиса от скорости нагревания/охлаждения. Это указывает на сравнительно высокую энергию активации. Наилучшее описание кинетических кривых достигается для модели Fп (замедляющаяся реакция n -го порядка). Приемлемое описание экспериментальных данных с $F_{exp}(DF1,DF2) < F_{crit}(DF1,DF2)$ достигается также для моделей СпВ и ВnА (с автокатализом) и модели Ап (нуклеация и рост). Однако ошибки в оценках некоторых кинетических параметров этих моделей настолько велики, что сами параметры статистически неотличимы от нуля, что фактически делает данные параметры избыточными. В рамках модели Ап мы имеем $n < 1$, что является нефизичным для данной модели. Наконец, полученные параметры описывают замедляющуюся экспоненциальную кинетику, а не сигмоидальную (для описания которой эти модели изначально предлагались), что фактически сводит данные модели к модели Fп. Последняя приемлемая модель – F2 (Рис. 286) – является, очевидно, частным случаем модели Fп. Подгонка моделей Fп и F2 к индивидуальным термическим циклам приводит к значениям энергии активации, сравнимым с таковыми для подгонки этих моделей ко всем циклам. Таким образом, полученные нами результаты анализа неизотермической кинетики спинового перехода LS → HS для комплекса $[Fe(ATrz)_3](NO_3)_2$ хорошо согласуются с замедляющейся экспоненциальной кинетикой, обнаруженной в изотермических экспериментах.

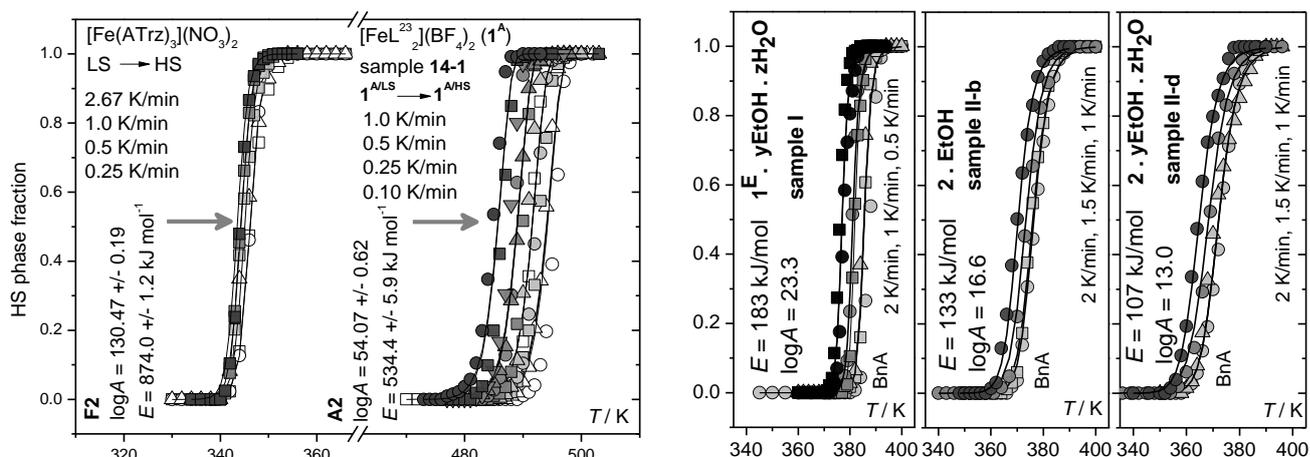


Рис. 286. Примеры описания кинетики спинового перехода LS → HS в неизотермических условиях.

Заключение. Завершая этот раздел, отметим, что подходы к анализу кинетических данных, полученных в неизотермических условиях, позволяют не только оценить энергию активации спинового перехода, но и определить тип его кинетики и наиболее вероятную модель

реакции. Так, мы смогли отличить замедляющуюся экспоненциальную кинетику спинового перехода $LS \rightarrow HS$ в полимерном комплексе $[Fe(ATrz)_3](NO_3)_2$ от сигмоидальной кинетики в одноядерных комплексах $[FeL^{23}_2](BF_4)_2$ (1^A), $[FeL^{23}_2](BF_4)_2 \cdot yEtOH \cdot zH_2O$ ($1^{E/LS} \cdot yEtOH \cdot zH_2O$), $[Fe(i-L^{23})_2](BF_4)_2 \cdot EtOH$ ($2^{E/LS} \cdot EtOH$) и $[Fe(i-L^{23})_2](BF_4)_2 \cdot yEtOH \cdot zH_2O$ ($2^{E/LS} \cdot yEtOH \cdot zH_2O$). Отметим, что при этом мы также смогли сделать вывод о наиболее вероятном типе сигмоидальной кинетики для рассматриваемых одноядерных комплексов – если для комплекса $[FeL^{23}_2](BF_4)_2$ (1^A) наиболее вероятным механизмом является нуклеация и рост новой фазы в рамках модели Авраами, то для изомерных комплексов $[FeL^{23}_2](BF_4)_2 \cdot yEtOH \cdot zH_2O$ ($1^{E/LS} \cdot yEtOH \cdot zH_2O$), $[Fe(i-L^{23})_2](BF_4)_2 \cdot EtOH$ ($2^{E/LS} \cdot EtOH$) и $[Fe(i-L^{23})_2](BF_4)_2 \cdot yEtOH \cdot zH_2O$ ($2^{E/LS} \cdot yEtOH \cdot zH_2O$) наиболее вероятна сигмоидальная кинетика с автокатализом, которая описывается моделью Праута-Томпкинса. В заключение заметим, что замедляющаяся кинетика перехода $LS \rightarrow HS$ в полимерном комплексе $[Fe(ATrz)_3](NO_3)_2$ кажется несколько неожиданной. Одно из возможных объяснений этому факту заключается в следующем. Если допустить, что домены в кристаллах комплекса $[Fe(ATrz)_3](NO_3)_2$ являются практически невзаимодействующими и переход в каждом домене происходит быстро и независимо от других доменов, то скорость процесса должна падать с ростом числа доменов, в которых уже произошёл спиновый переход.

Мы получили весьма высокие оценки значений энергии активации спинового перехода $LS \rightarrow HS$. При этом для спинового перехода $1^{A/LS} \rightarrow 1^{A/HS}$ нами найдена зависимость ширины петли гистерезиса от энергии активации перехода – чем больше энергия активации (и предэкспонента), тем шире петля термического гистерезиса и тем в меньшей степени она зависит от скорости термического циклирования. Эта тенденция качественно подтверждает гипотезу о связи термического гистерезиса с высокими барьерами, разделяющими спиновые состояния [154,156]. Мы сравнили наши экспериментальные оценки с оценками, получаемыми в рамках модели Сликтера-Дрикамера [218]. Эта модель вводит в энергию Гиббса системы, образованной низкоспиновыми и высокоспиновыми центрами, параметр кооперативного взаимодействия Γ , который можно связать с тенденцией молекул в одном спиновом состоянии быть окружёнными молекулами в том же спиновом состоянии:

$$G = xG_{HS} + (1 - x)G_{LS} + RTx \ln x + RT(1 - x) \ln(1 - x) + \Gamma x(1 - x),$$

где x – мольная доля высокоспиновых центров, G_{HS} и G_{LS} – энергии Гиббса высокоспинового и низкоспинового компонентов в высокоспиновой и низкоспиновой фазах. Принимая $G_{LS}=0$, уравнение можно переписать в виде

$$G = x\Delta H - xT\Delta S + RTx \ln x + RT(1 - x) \ln(1 - x) + \Gamma x(1 - x),$$

где ΔH и ΔS – энтальпия и энтропия перехода между низкоспиновой и высокоспиновой фазами (полностью образованными низкоспиновыми и высокоспиновыми центрами, соответственно). Для удобства оценки параметра кооперативного взаимодействия из зависимостей $x(T)$ уравнение обычно преобразовывают к виду

$$T = \frac{\Delta H + (1 - 2x)\Gamma}{R \ln \frac{1 - x}{x} + \Delta S}.$$

Оценка параметра кооперативного взаимодействия Γ в рамках модели Сликтера-Дрикамера приводит к величинам $\Gamma = 8800$ Дж/моль (если оценка производится только по ветви перехода $LS \rightarrow HS$) и $\Gamma = 13000$ Дж/моль (если оценка производится по петле гистерезиса) (Рис. 287). Моделирование энергии Гиббса системы для $\Gamma = 13000$ Дж/моль при разных

температурах предсказывает барьер между низкоспиновым и высокоспиновым состоянием, не превышающий 1 кДж/моль (Рис. 287). Такая невысокая величина хорошо согласуется с оценками высоты барьера, приводимыми, например, в недавнем обзоре Брукер [154]. Остаётся лишь согласиться с автором этого обзора в том, что хотя модель Слихтера-Дрикамера [218] очень хорошо концептуально иллюстрирует то, как возникает гистерезис, связывая его с барьерами между спиновыми состояниями, она не даёт адекватных величин этих барьеров [154].

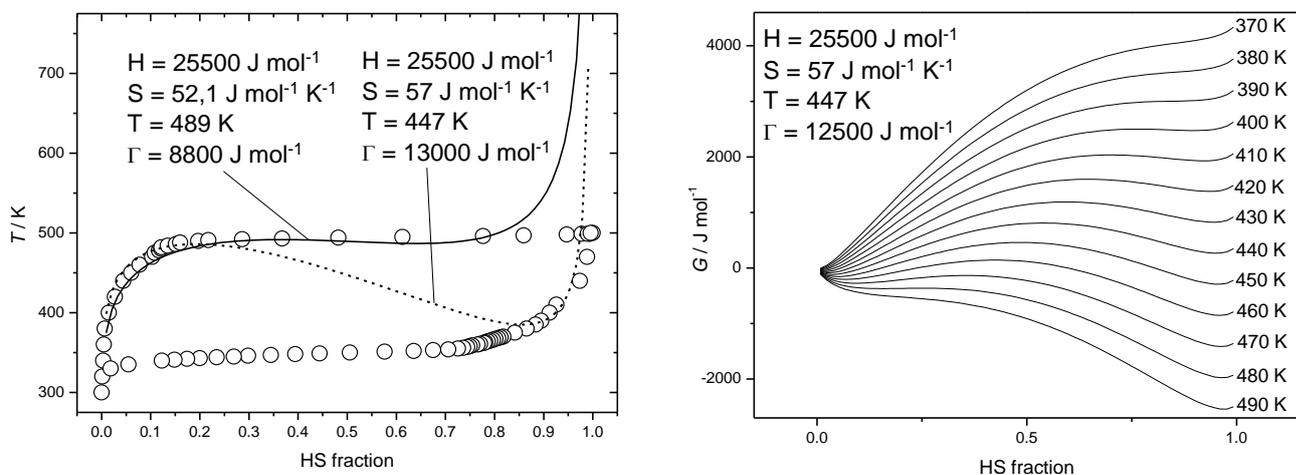


Рис. 287. Оценка параметра кооперативного взаимодействия Γ по Слихтеру-Дрикамеру (слева). Зависимость энергии Гиббса системы от доли высокоспиновых центров при разных температурах (справа).

Полученные нами оценки превосходят и экспериментальные оценки величины активационного барьера для процесса релаксации системы из световозбуждённого высокоспинового состояния в низкоспиновое при низких температурах (порядка 1 – 10 кДж/моль, [508,509]). Видимо, невысокие оценки энергии активации для такой релаксации можно связать с тем, что структурная реорганизация системы при переходе из световозбуждённого высокоспинового состояния в низкоспиновое в целом, незначительна. Полученные же нами весьма высокие оценки барьера для процесса $LS \rightarrow HS$ могут указывать на значительную структурную перестройку системы при спиновом переходе.

Таблица 27. Кинетические параметры спинового перехода LS → HS в комплексах железа(II), полученные при анализе неизотермических кинетических данных.

	F_{exp}	F_{crit}	DF	$f(\alpha)$	logA	$E, \text{ kJ mol}^{-1}$	n	$\log K_{\text{cat}}$	a	r
[FeL ²³ ₂](BF ₄) ₂ (14-1)	1.00	1.34	127	A2	54.07±0.62	534.4±5.9				0.944
	1.01	1.34	126	An	53.64±0.14	530.4±1.2	2.08±0.78			0.944
	1.01	1.34	125	Bna	54.37±0.99	533.2±6.3	1.0±2.0		0.59±0.55	0.945
	1.02	1.34	125	CnB	53.15±0.16	533.7±6.4	1.3±3.3	1.51±0.16		0.944
	1.02	1.34	126	C1B	52.78±0.05	528.91±0.66		1.22±0.14		0.943
	1.11	1.34	127	A3	51.27±0.04	508.17±0.39				0.938
	1.23	1.34	126	Fn	56.4±5.4	558±51	(2.4×10 ⁻⁵)±0.3			0.931
[FeL ²³ ₂](BF ₄) ₂ (9)	1.00	1.47	75	CnB	33.80±0.13	356.82±2.8	1.6±1.1	2.25±0.33		0.928
	1.02	1.47	76	An	35.97±0.21	363.8±1.9	2.4±1.4			0.925
	1.03	1.47	76	C1B	34.89±0.38	362.2±7.8		1.5±0.8		0.925
	1.03	1.46	77	A3	35.29±0.14	357±1.3				0.924
	1.04	1.46	77	A2	36.87±0.13	372.2±1.1				0.923
	1.04	1.47	75	Bna	36.0±3.1	357±26	1.40±0.74		0.77±0.29	0.928
	1.29	1.47	76	Fn	39.08±0.75	394.7±6.9	(1.3×10 ⁻⁵)±0.5			0.905
	1.40	1.46	77	R2	40.88±0.20	413.3±1.9				0.894
	1.46	1.46	77	R3	41.61±0.29	421.4±2.6				0.889
[FeL ²³ ₂](BF ₄) ₂ (5-1)	1.00	1.38	108	CnB	27.23±0.19	301.7±2.7	1.45±0.65	2.96±0.46		0.935
	1.02	1.38	108	Bna	30.1±2.4	301±19	1.32±0.55		0.87±0.22	0.936
	1.02	1.38	109	C1B	27.68±0.13	300.6±1.4		2.23±0.32		0.933
	1.03	1.38	109	An	29.21±0.08	301.5±1.0	3.7±1.7			0.932
	1.05	1.37	110	A3	30.11±0.06	309.79±0.54				0.930
	1.34	1.37	110	A2	33.38±0.11	340.2±1.1				0.910
	1.36	1.37	110	B1	29.22±0.04	291.57±0.36				0.909
[FeL ²³ ₂](BF ₄) ₂ (7)	1.00	1.40	98	C1B	7.41±0.62	104.4±6.7		1.71±0.32		0.972
	1.01	1.40	99	A3	8.32±0.06	103.26±0.56				0.971
	1.01	1.40	97	CnB	7.35±0.69	104.4±7.0	1.08±0.48	1.79±0.46		0.972
	1.01	1.40	98	An	8.74±0.14	104.5±1.3	2.81±0.84			0.971
	1.02	1.40	97	Bna	8.96±0.97	104.4±8.6	0.85±0.38		0.68±0.11	0.971

	1.21	1.40	99	A2	9.57±0.24	114.2±2.1				0.965
[FeL ²³] ₂ (BF ₄) ₂ (3)	1.00	1.23	260	An	4.67±0.21	68.7±1.7	2.10±0.29			0.968
	1.00	1.23	261	A2	4.76±0.40	69.5±3.4				0.968
	1.00	1.23	260	C1B	3.94±0.23	68.6±2.5		1.21±0.17		0.968
	1.00	1.23	259	Bna	4.99±4.0	68.8±3.3	0.76±0.23		0.519±0.085	0.968
	1.01	1.23	259	CnB	3.92±0.41	68.5±3.3	1.05±0.24	1.26±0.25		0.968
	1.22	1.23	261	A3	4.20±0.15	64.8±1.2				0.959
[Fe(ATrz) ₃](NO ₃) ₂	1.00	1.60	50	Fn	172.27±0.16	1147±2	3.29±0.66			0.990
	1.02	1.61	49	Bna	171±19	1141±120	3.27±0.68		(4×10 ⁻⁵)±1	0.990
	1.04	1.61	49	CnB	170±17	1132±120	3.6±1.8	(8×10 ⁻⁵)±6		0.990
	1.44	1.60	50	An	166±0.42	1113.2±2.3	0.47±0.14			0.986
	1.47	1.60	51	F2	130.47±0.19	874.0±1.2				0.985
[Fe(<i>i</i> -L ²³) ₂](BF ₄) ₂ ·EtOH (2 ^{LS} ·EtOH, образец II-b)	1.00	1.69	41	BnA	16.6±0.8	133.3±1.9	1.53±0.35		0.67±0.40	0.995
	1.19	1.69	41	CnB	14.96±0.12	133.0±2.1	1.79±0.24	1.8±0.4		0.994
[Fe(<i>i</i> -L ²³) ₂](BF ₄) ₂ ·yEtOH·zH ₂ O (2 ^{LS} ·yEtOH·zH ₂ O, образец II-d)	1.00	1.61	49	BnA	13.0±1.9	107±7	1.5±0.2		0.66±0.14	0.995
	1.16	1.61	49	CnB	11.4±1.2	106±9	2.4±1.4	1.72±0.27		0.995
[FeL ²³] ₂ (BF ₄) ₂ ·yEtOH·zH ₂ O (1 ^{E/LS} ·yEtOH·zH ₂ O, образец I)	1.00	1.52	64	BnA	23.4±1.8	183±7	1.5±0.8		0.89±0.46	0.964
	1.00	1.52	64	CnB	20.34±0.12	183.3±1.3	1.6±0.6	3.08±0.27		0.64
	1.09	1.51	65	C1B	20.9±0.9	182±10		2.1±0.7		0.959
	1.11	1.51	66	A3	22.88±0.08	186.3±0.6				0.958
	1.11	1.51	65	An	22.38±0.13	182.7±1.1	3.4±1.7			0.958
	1.44	1.51	66	A2	25.61±0.15	206.0±1.1				0.944

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Целенаправленная модификация лигандного остова азольных и азиновых лигандов и внутримолекулярное замещение позволили нам получить новые классы комплексов меди(I) и цинка(II), обладающих фото- и электролюминесценцией, а также новые классы комплексов железа(II), демонстрирующих спиновый переход. Среди этих классов комплексов особо выделим следующие. Во-первых, это комплексы цинка(II) с производными 4-(1*H*-пиразол-1-ил)-6-(2-гидроксифенил)пиримидина, демонстрирующие эмиссию, зависящую от длины волны возбуждающего света и связанную с такими процессами, как быстрая и замедленная флуоресценция, внутримолекулярный перенос протона в возбуждённом состоянии и, по-видимому, нарушение правила Каши-Вавилова. Во-вторых, это комплексы железа(II) с изомерными лигандами – производными 2-(пиридин-2-ил)-4(6)-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидина и 2-(1*H*-пиразол-1-ил)-4(6)-(пиридин-2-ил)пиримидина, демонстрирующие спиновый переход в твёрдом теле и в растворах в широком диапазоне температур – от 78 до 500К, – в том числе, спиновый переход с петлёй термического гистерезиса шириной до 150К. Отметим также наши систематические исследования кинетики спинового перехода в области петли гистерезиса для одноядерных и полимерных комплексов железа(II), результаты которых дают первое экспериментальное подтверждение гипотезе о связи термического гистерезиса с высокими активационными барьерами. Наконец, результаты наших исследований полиморфизма и сольватоморфизма комплексов с азольными и азиновыми лигандами, особенно комплексов железа(II), демонстрирующих спиновый переход, показывают важность этого фактора для контроля, например, режима спинового перехода.

Перспективы развития данного исследования представляются нам весьма заманчивыми. Это касается обоих его главных направлений – как синтеза комплексов, обладающих люминесценцией, так и синтеза комплексов, демонстрирующих спиновый переход.

Так, логичным продолжением работы, представленной в нашей диссертации, является исследование влияния природы иона металла на люминесценцию комплексов с лигандами, содержащими короткую внутримолекулярную водородную связь как предпосылку реализации переноса протона в возбуждённом состоянии. Кроме этого, многообещающим представляется и исследование люминесценции подобных соединений в растворах, поскольку оно может привести к созданию люминесцентных сенсоров, в частности, для биомедицинских приложений. В области синтеза комплексов, демонстрирующих спиновый переход, мы считаем важным дальнейшую модификацию остова лигандов на основе пиримидина и исследование механизма спинового перехода. Устойчивые комплексы, демонстрирующие спиновый переход в растворе, интересны как возможные термометрические индикаторы.

Интереснейшей особенностью пиримидинового цикла является возможность синтеза изомерных серий лигандов с центральным пиримидиновым фрагментом и неодинаковыми “боковыми” функциональными группами. Синтез комплексов металлов с изомерными лигандами на основе пиримидина открывает перспективы детального исследования влияния изомерии на люминесценцию (в том числе с переносом протона) и спиновый переход. Некоторые возможности синтеза комплексов с такими лигандами были продемонстрированы в этой работе. Мы связываем большие надежды с развитием этого направления исследований.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Проведены систематические исследования в области координационной химии железа(II), меди(I), меди(I,II), меди(II), цинка(II) и кадмия(II) с полидентатными лигандами – производными азолов и азинов и разработаны методики синтеза порядка 150 новых комплексных соединений. Исследовано влияние строения молекул лигандов (включая изомерию молекул лигандов и возможность образования короткой внутримолекулярной водородной связи) и условий синтеза (включая термическое циклирование) на состав, строение, полиморфизм и сольватоморфизм комплексов, их люминесцентные и магнитные свойства.

1) Продемонстрирован синтетический потенциал лигандов – производных пиримидина, для синтеза комплексов, обладающих люминесценцией, чувствительной к изменению внешних условий, и комплексов, подвергающихся спиновому переходу:

– разработан подход к синтезу принципиально нового класса комплексов цинка(II) с лигандами – производными пиримидина, содержащими короткую внутримолекулярную водородную связь $O-H \cdots N$ ($O \cdots N \approx 2.6 \text{ \AA}$) и обладающих эмиссией, зависящей от энергии возбуждающих квантов;

– разработаны подходы к настройке поля лигандов – производных пиримидина и подходы к синтезу новых классов комплексов железа(II) с этими лигандами, демонстрирующих спиновый переход в твёрдой фазе и в растворах, получены комплексы железа(II), показывающие кооперативный спиновый переход с гистерезисом, в том числе с гигантским термическим гистерезисом шириной до 150К.

2) Обнаружено, что реакции солей меди(I) и меди(II) с пиразолилпиримидиновыми лигандами приводят к выделению комплексов меди(I), меди(I,II) и меди(II), имеющих одно-, двух-, олиго- и полиядерное строение за счёт мостиковой функции как анионов, так и пиразолилпиримидиновых лигандов.

– Комплексы бромиды меди(II) с пиразолилпиримидинами склонны к реакциям самоокисления-самовосстановления, протекающим как с бромированием π -электроноизбыточного фрагмента молекулы лиганда – пиразольного цикла (в случае наличия метильных групп в положениях 3,5 пиразольного цикла), так и без бромирования (в случае наличия более объёмных заместителей – фенильных групп – в этих положениях).

– Установлено, что уменьшение искажения тетраэдрического координационного узла комплексов меди(I) приводит к увеличению яркости эмиссии и росту квантового выхода. Показано, что в сериях однотипных комплексов замена координированного галогенидного аниона в ряду $Cl^- - Br^- - I^-$ приводит к смещению максимума эмиссии в коротковолновую область и росту квантового выхода. Обнаружено, что переход от мономерного комплекса меди(I) к димерному с коротким расстоянием $Cu \cdots Cu (\approx 2.5 \text{ \AA})$ приводит к увеличению квантового выхода люминесценции.

– Показана принципиальная возможность применения одноядерных разнолигандных комплексов меди(I) с пиразолилпиримидиновыми лигандами как светоизлучающих компонентов электролюминесцентных устройств.

3) Определено, что комплексы цинка(II) и кадмия(II) с производными пиримидина, содержащими заместители, не способные к образованию короткой внутримолекулярной водородной связи, проявляют люминесценцию в синей области спектра, обусловленную внутрилигандными переходами; замена таких заместителей на гидроксифенильную группу, образуя-

щую короткую внутримолекулярную водородную связь $O-H \cdots N$ ($O \cdots N \approx 2.6 \text{ \AA}$) в комплексах цинка(II), приводит к эмиссии, зависящей от длины волны возбуждающего света, что не имеет прецедентов для комплексов цинка(II). Установлено, что эмиссия, зависящая от длины волны возбуждающего света, связана с термически активированной замедленной флуоресценцией, внутримолекулярным переносом протона в возбуждённом состоянии и, по-видимому, с нарушением правила Каши-Вавилова, что наблюдается впервые и открывает новые возможности для синтеза люминесцирующих материалов, обладающих повышенным откликом на изменение внешних условий.

4) Исследовано влияние условий синтеза и условий термического циклирования, в том числе наличия и содержания молекул растворителей (H_2O , EtOH) в исследуемой системе, на образование полиморфных и сольватоморфных модификаций комплексов железа(II) и переходы между ними.

– Показано, что варьирование содержания молекул растворителей в исследуемой системе приводит как к получению различных поли- и сольватоморфных модификаций одного и того же комплекса, что позволяет рассматривать термическое циклирование как новый препаративный метод синтеза таких фаз, так и к сильному изменению ширины петли термического гистерезиса для одной и той же кристаллической фазы.

– Обнаружена зависимость характера спинового перехода в классическом полимерном комплексе нитрата железа(II) с 4-амино-1,2,4-триазолом от условий синтеза: показано, что увеличение продолжительности старения осадка комплекса приводит к уширению петли термического гистерезиса; определены условия синтеза новой сольватоморфной модификации этого комплекса.

5) Определены факторы, контролирующие спиновое состояние железа(II) и температуру спинового перехода для комплексов железа(II) с би-, три- и полидентатными лигандами. Переход от пиридинных аналогов к пиримидиновым ослабляет поле лигандов и приводит к получению высокоспиновых комплексов или комплексов, проявляющих спиновый переход при низких температурах. Найдены пути повышения температуры спинового перехода в комплексах с лигандами – производными пиримидина и полидентатными хелатообразующими лигандами. Замещение пиразолильной группы на пиридинную в N,N,N-тридентатных лигандах с центральным пиримидиновым циклом, а также уменьшение размеров металлоцикла в комплексах с полидентатными лигандами, приводит к усилению поля лигандов и сдвигу спинового перехода в область комнатных и более высоких температур. Исследовано влияние изомерии N-донорных лигандов на состав, строение и магнитные свойства комплексов железа(II). Впервые обнаружен кооперативный спиновый переход с термическим гистерезисом в комплексах железа(II) с изомерными N,N,N-тридентатными лигандами, что открывает новые возможности для синтеза комплексов, проявляющих кооперативный спиновый переход.

6) Выявлен характер влияния заместителей в лигандном остове на спиновое состояние и температуру спинового перехода в комплексах железа(II) в комплексах с N,N,N-тридентатными лигандами – производными пиримидина. Установлено, что введение аминогруппы в положение 6 пиримидинового цикла стабилизирует высокоспиновое состояние комплексов за счёт π -электронодонорного эффекта, тогда как введение метильной группы – низкоспиновое за счёт слабого σ -электронодонорного эффекта, что позволяет сдвигать спиновый переход в высокотемпературную область. Введение метильных групп в положения 3,5 пира-

зольного цикла способствует стабилизации низкоспинового состояния по сравнению с незамещённой пиразолильной группой благодаря σ -электронодонорному эффекту.

7) Впервые исследована кинетика перехода из низкоспинового состояния в высокоспиновое для одноядерных и полимерных комплексов железа(II), определены её основные типы (замедляющаяся и сигмоидальная) и модели, получены значения кинетических параметров. Обнаружено, что одноядерные комплексы железа(II) демонстрируют сигмоидальную кинетику перехода, что свидетельствует о сильных кооперативных взаимодействиях между ионами Fe^{2+} , тогда как полимерные комплексы демонстрируют замедляющуюся кинетику. Показана возможность определения типа кинетики и модели перехода из низкоспинового состояния в высокоспиновое при анализе кинетических данных, получаемых в неизотермических условиях. Кинетика перехода из высокоспинового состояния в низкоспиновое в области петли гистерезиса не зависит от типа комплекса (одноядерный или многоядерный), но зависит от наличия и содержания молекул растворителей в исследуемой системе – при малых содержаниях наблюдается замедляющаяся кинетика, при высоких – сигмоидальная.

8) Предложены подходы к экспериментальной оценке энергии активации перехода из низкоспинового состояния в высокоспиновое, основывающиеся на мониторинге и анализе кинетики спинового перехода как в изотермическом, так и в неизотермическом режиме. Впервые оценена энергия активации перехода из низкоспинового состояния в высокоспиновое и получено первое экспериментальное подтверждение гипотезы, что термический гистерезис в комплексах железа(II) связан с высокими активационными барьерами, намного превышающими барьеры между низкоспиновым и высокоспиновым состояниями, получаемые в рамках модели Сликтера-Дрикамера и экспериментально оцениваемые энергии активации перехода из световозбуждённого высокоспинового состояния в низкоспиновое. Впервые показано, что в ряду аналогичных систем на основе одноядерного комплекса железа(II), проявляющего спиновый переход, ширина петли гистерезиса увеличивается при увеличении энергии активации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виноградова К.А. Синтез, строение и люминесцентные свойства комплексов меди, цинка и кадмия с 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинами // Дисс... кандидата химич. наук: ИНХ СО РАН, Новосибирск. 2015. 165с.
2. Иващенко А.В., Васильев А.И., Гаричева О.Н., Зайцева Е.С. Синтез и исследование комплексных соединений галогенидов кобальта(II) с производными 2- и 4-(1*H*-пиразол-1-ил)-пиримидина // Коорд. химия. – 1981. – Т. 7, №8. – С. 1236-1241.
3. Иващенко А.В., Богданов А.П., Васильев А.И., Гаричева О.Н., Зайцева Е.С., Оликов И.И. Синтез и исследование комплексных соединений галогенидов кобальта(II) с новыми бидентатными лигандами // Коорд. химия. – 1981. – Т. 7, №7. – С. 1084-1090.
4. Иващенко А.В., Гаричева О.Н., Богданов А.П., Малышкин А.П. Синтез и строение комплексов галогенидов кобальта(II) и меди(II) с производными 3-[2-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидин-4-ил]- и 3-[4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидин-2-ил]-амино-1(2)*H*-1,2,4-триазола // Коорд. химия. – 1983. – Т. 9, №8. – С. 1089-1095.
5. Иващенко А.В., Иванов О.В., Васильев А.И., Погарёва В.Г., Дзиомко В.М., Синтез и исследование комплексных соединений 5-этил-6-метил-2-(4-этил-3,5-ди-*n*-пропил-1-пиразолил)-3*H*-4-пиримидинона с галогенидами кобальта(II), никеля(II) и меди(II) // Коорд. химия. – 1977. – Т. 3, №4. – С. 553-557.
6. Иващенко А.В., Богданов А.П., Дзиомко В.М., Зеленцов В.В., Титов В.В. Синтез и исследование комплексных соединений кобальта(II) и никеля(II) с производными 2-(пиразол-1-ил)-4(3*H*)-пиримидинона // Коорд. химия. – 1978. – Т. 4, №11. – С. 1712-1717.
7. Дзиомко В.М., Авилина В.Н., Иващенко А.В. Экстракционное разделение переходных металлов производными 2-(пиразол-1-ил)-4(3*H*)-пиримидинона // Коорд. химия. – 1980. – Т. 6, №3. – С. 328-331.
8. Steel P.J., Constable E.C. Syntheses of New Pyrazole-derived Chelating Ligands // J. Chem. Research (S). – 1989. – P. 189.
9. Steel P.J., Constable E.C. Syntheses of New Pyrazole-derived Chelating Ligands // J. Chem. Research (M). – 1989. – P. 1601-1609.
10. Steel P.J., Constable E.C. Synthesis, Spectroscopy, and Electrochemistry of Homo- and Hetero-leptic Ruthenium(II) Complexes of New Pyrazole-containing Bidentate Ligands // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1990. – N 4. – P. 1389-1396.
11. Gupta S., Pal S., Barik A.K., Roy S., Hazra A., Mandal T.N., Butcher R.J., Kar S.K. Molybdenum(VI) complexes of a few pyrimidine derived ligands and the study of metal mediated C = N bond cleavage resulting in ligand transformation during complex formation // Polyhedron. – 2009. – V. 28, N 4. – P. 711-720.
12. Elguero J., Guerrero A., de la Torre F.G., de la Hoz A., Jalon F.A., Manzano B.R., Rodriguez A. New complexes with pyrazole-containing ligands and different metallic centres. Comparative study of their fluxional behaviour involving M-N bond rupture // New J. Chem. – 2001. – V. 25, N 8. – P. 1050-1060.
13. Carrion M.C., Diaz A., Guerrero A., Jalon F.A., Manzano B.R., Rodriguez A. New palladium and platinum polyfluorophenyl complexes with pyrazolyl N-donor ligands. Analysis of the restricted rotation of the poly fluorophenyl rings // New J. Chem. – 2002. – V. 26, N 3. – P. 305-312.

14. Canellas P., Bauza A., Garcia-Raso A., Fiol J.J., Deya P.M., Molins E., Mata I., Frontera A. Synthesis, X-ray characterization and computational studies of Cu(II) complexes of N-pyrazolyl pyrimidine // *Dalton Trans.* – 2012. – V. 41, N 36. – P. 11161-11169.
15. Canellas P., Torres M., Bauzá A., Cánaves M.M., Sánchez K., Cabra M.I., García-Raso A., Fiol J.J., Deyà P.M., Molins E., Mata I., Frontera A. Complexes of Zinc(II) with N-Imidazolyl- and N-Pyrazolylpyrimidine Donor Ligands: Synthesis, Crystal Structures, and Theoretical Study // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2012. – V. 2012, N 25. – P. 3995-4003.
16. Saha N., Mukherjee D. Metal complexes of pyrimidine-derived ligands. Tris-complexes of Co(II), Ni(II) and Cu(II) fluoroborates, perchlorates and iodides with 3,5-dimethyl-1-(4',6'-dimethyl-2'-pyrimidyl)pyrazole, a potential anti-tumor agent // *Polyhedron* – 1983. – V. 2, N 1. – P. 47-51.
17. Saha N., Mukherjee D. Metal-complexes of pyrimidine-derived ligands. 6. Bischelates of cobalt(II), nickel(II) and monochelates of copper(II) with 3,5-dimethyl-1-(4',6'-dimethyl-2'-pyrimidyl)pyrazole, a potential antitumor agent // *Trans. Met. Chem.* – 1987. – V. 12, N 2. – P. 156-159.
18. Saha N., Mukherjee D. Metal Complexes of Pyrimidine-derived Ligands. Palladium(II), Platinum(II) and Rhodium(III) Complexes with 3,5-Dimethyl-1-(4,6-dimethyl-2-pyrimidyl)pyrazol // *Inorg. Chim. Acta.* – 1987. – V. 137, N 3. – P. 161-166.
19. Mukherjee D. Synthesis and characterization of a few bis- and tris-complexes of iron(II) with 3,5-dimethyl-1-(4',6'-dimethyl-2'-pyrimidyl)pyrazole // *J. Indian Chem. Soc.* – 2006. – V. 83, N 12. – P. 1267-1269.
20. Gupta S., Pal S., Barik A.K., Roy S., Hazra A., Mandal T.N., Butcher R.J., Kar S.K. Molybdenum(VI) complexes of a few pyrimidine derived ligands and the study of metal mediated C = N bond cleavage resulting in ligand transformation during complex formation // *Polyhedron.* – 2009. – V. 28, N 4. – P. 711-720.
21. Bella A.F., Ruiz A., Claver C., Sepulveda F., Jalorn F.A., Manzano B.R. Pyrazolyl-pyrimidine based ligands in palladium catalyzed copolymerization and terpolymerization of CO/olefins // *J. Organomet. Chem.* – 2008. – V. 693, N 7. – P. 1269-1275.
22. Chatt J., Vallarino L.M., Venanzi L.M. Olefin Co-ordination Compounds. Part V.¹ Some Diene Complexes of Palladium(II) and their Alkoxy-derivative // *J. Chem. Soc.* – 1957. – P. 3413-3416.
23. Jalon F.A., Manzano B.R., Moreno-Lara B. Apparent allyl rotation and Pd-N bond rupture in allylpalladium complexes with N-donor ligands - Evidence of an associative mechanism // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2005. – V. 2005, N 1. – P. 100-109.
24. Mandal T.N., Roy S., Barik A.K., Gupta S., Butcher R.J., Kar S.K. Synthesis and structural characterization of copper(II) and vanadium(V) complexes of pyridyl/pyrimidyl-pyrazole derived Schiff base ligands – Metal specific adjustment of ligand binding mode // *Polyhedron.* – 2008. – V. 27, N 15. – P. 3267-3274.
25. Mandal T.N., Roy S., Barik A.K., Gupta S., Butcher R.J., Kar S.K. Unusual complexation of Cu(I) by pyrimidine/pyridine-pyrazole derived ligands exploiting the molecular function of 2-mercapto-4,6-dimethylpyrimidine – Syntheses, crystal structures and electrochemistry// *Inorg. Chim. Acta.* – 2008. – V. 362, N 4. – P. 1315-1322.
26. Mandal T.N., Roy S., Gupta S., Das K., Saha R., Mostafa G., Butcher R.J., Liu C.-M., Kar S.K. 1D Cu(II) coordination polymer exhibiting ferromagnetic interactions and a mononuclear Cu(II) complex of substituted pyrazole carboxylic acids: Synthesis, haracterization and crystal structure // *Polyhedron.* – 2011. – V. 30, N 9. – P. 1571-1578.

27. Adhikari N., Saha N. Synthesis and spectroscopic characterization of cobalt(II), nickel(II) and copper(II) complexes with 5-methyl-1-(2'-pyridyl)pyrazole-3-carboxylic acid and 5-methyl-1-(4',6'-dimethyl-2'-pyrimidyl)pyrazole-3-carboxylic acid // *J. Indian Chem.* – 2006. – V. 83, N 5. – P. 427-433.
28. Mandal T.N., Roy S., Gupta S., Paul B.K., Butcher R.J., Rheingold A.L., Kar S.K. Syntheses, characterization, X-ray crystal structures and emission properties of five oxovanadium(V) complexes with pyridyl/pyrimidyl-pyrazole derived ditopic ligands // *Polyhedron.* – 2011. – V. 30, N 9. – P. 1595-1603.
29. Ivanova T.M., Naumkin A.V., Linko R.V., Petrov A.V., Bazanov M.I., Dyumaev K.M. Complexes of Cobalt(II) Halides with 2-(1*H*-Pyrazol-1-yl)-4(3*H*)-Pyrimidinone // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2007. – V. 52, N 10. – P. 1527-1529.
30. Oshima Y., Akimoto T., Tsukada W., Yamasaki T., Yamaguchi K., Kojima H. Studies on Pyrimidinylpyrazoles. IV. Pharmacological Activities of 1-(4-Methoxy-6-methyl-2-pyrimidinyl)-3-methyl-5-methoxypyrazole and Its Related Compounds // *Chem. Pharm. Bull.* – 1969. – V. 17, N 7. – P. 1492-1498.
31. Naito T., Yoshikawa T., Kitahara S., Aoki N. Studies on Pyrimidinylpyrazoles. I. Syntheses of 1-and 2-Pyrimidinyl-3-methylpyrazolin-5-one Derivatives // *Chem. Pharm. Bull.* – 1969. – V. 17, N 7. – P. 1467-1478.
32. Molla M.C., Garcia J., Borres J. Complexes of 4-Methoxy-2-(5-Methoxy-3-Methyl-Pyrazol-1-yl)-6-Methyl-Pyrimidine; Complexes of Cobalt(II); Nickel(II); Copper(II) and Zinc(II) // *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* – 1985. – V. 15, N 5. – P. 553-561.
33. Olmos M.M., Lozano J.G., Tortonda J.B. Complex-formation between 4-methoxy-2-(5-methoxy-3-methyl-pyrazol-1-yl)-6-methyl pyrimidine and Co(II), Ni(II) and Cu(II) ions in solution // *Anales de Quimica Serie B-Quimica Inorganica y Quimica Analytica.* – 1985. – V. 81, N 17. – P. 3378-3386.
34. Garcia J., Molla M., Borrás J. Complex of 4-Methoxy-2-(5-methoxy-3-methyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-6-methylpyrimidine, an anti-inflammatory agent – I. Copper(II) perchlorate complexes // *Polyhedron.* – 1985. – V. 4, N 4. – P. 757-760.
35. Tormos J.G., Molla M.C., Garcia J. Hexafluorophosphate and Oxalate Complexes of 4-Methoxy-2-(5-methoxy-3-methyl-pyrazol-1-yl)-6-methylpyrimidine with Co(II), Ni(II), and Cu(II) // *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* – 1986. – V. 16, N 6. – P. 821-829.
36. Suarez-Varela J., Soto L., Legros J.P., Esteve C., Garcia J. Electronic properties and crystal structure of aqua (mepirizole-oxalato)copper(II)monohydrate: $[\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2)\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ // *Polyhedron.* – 1988. – V. 7, N 3. – P. 229-234.
37. Soto L., Legros J.-P., Molla M.-C., Garcia J. Dichloro(mepirizole)copper(II) // *Acta Crystallogr.* – 1987. – V. C43. – P. 834-836.
38. Soto L., Garcia J., Escriva E., Legros J.-P., Tuchagues J.-P., Dahan F., Fuertes A. Synthesis, characterization and magnetic properties of μ -Oxalato- and μ -oxamido-bridged copper(II) dimers. Crystal and molecular structures of $[\text{Cu}_2(\text{mepirizole})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Cu}_2(\text{mepirizole})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Cu}_2(\text{mepirizole})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_3)_2]$ // *Inorg. Chem.* – 1989. – V. 28, N 17. – P. 3378-3386.
39. Beneto M., Soto L., Garcia-Lozano J., Escriva E., Legros J.-P., Dahan F. Crystal and molecular structure and properties of the first characterized copper(II) one-dimensional polymer containing mepirizole [4-methoxy-2-(5-methoxy-3-methyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-6-methylpyrimidine] // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1991. – N 4. – P. 1057-1061.
40. Soto Tuero L, Garcia-Lozano J., Monto E.E., Borja M.B., Dahan F., Tuchagues J.-P., Legros J.-P. Crystal and molecular structure and magnetic properties of a new μ -oxalato binuclear copper(II) complex containing mepirizole // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1991. – N 10. – P. 2619-2624.

41. Soto L., Garcia J., Escriva E., Legros J.P. Crystal and Molecular structure of tris(mepirizole) copper(II) hexafluorophosphate [mepirizole = 4-methoxy-2-(5-methoxy-3-methyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-6-methylpyrimidine] // *Polyhedron*. – 1992. – V. 11, N 6. – P. 647-654.
42. Garcia-Lozano J., Server-Carrio J., Molla M.C., Escriva E. Monomeric cis-isothiocyanato complexes. Crystal and molecular structure of [Mn(mep)₂(NCS)₂] (mep = 4-methoxy-2-(5-methoxy-3-methyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-6-methylpyrimidine) // *Transition Met.Chem.* – 1997. – V. 22, N 2. – P. 161-163.
43. Garcia-Lozano J., Server-Carrio J., Escriva E., Folgado J.-V., Molla C., Lezama L. X-ray, crystal structure and electronic properties of chlorobis(mepirizole)copper(II) tetrafluoroborate (mepirizole = 4-methoxy-2-(5-methoxy-3-methyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-6-methylpyrimidine) // *Polyhedron*. – 1997. – V. 16, N 6. – P. 939-944.
44. Onoa G.B., Moreno V., Font-Bardia M., Solans X., Perez J.M., Alonso C., Structural and cytotoxic study of new Pt(II) and Pd(II) complexes with the bi-heterocyclic ligand mepirizole // *J. Inorg. Biochem.* – 1999. – V. 75, N 3. – P. 205-212.
45. Alvarez-Boo P., Casas J.S., Castellano E.E., Couce M.D., Freijanes E., Furlani, A., Russo U., Scarcia V., Sordo J., Varela M. Synthesis, characterization and cytotoxic activity of complexes of diorganotin(IV) dihalides with mepirizole // *Appl. Organomet. Chem.* – 2001. – V. 15, N 1. – P. 75-81.
46. Alvarez-Boo P., Casas J.S., Castellano E.E., Castineiras A., Couce M.D., Freijanes E., Russo U., Sordo J., Varela M. Mepirizole complexes of tin(IV) halides and dimethyltin(IV) dihalides. The crystal and molecular structures of [SnMe₂X₂(M)] (X = Cl, Br) // *Main Group of Met. Chim.* – 2001. – V. 24, N 10. – P. 663-668.
47. Escriva E., Garcia-Lozano J., Martinez-Lillo J., Nunez H., Server-Carrio J., Soto L., Carrasco R., Cano J. Synthesis, Crystal Structure, Magnetic Properties, and Theoretical Studies of [Cu(mepirizole)Br]₂(μ-OH)(μ-pz) (Mepirizole = 4-Methoxy-2-(5-methoxy-3-methyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-6-methylpyrimidine; pz = Pyrazolate), a Novel *η*-Pyrazolato-*η*-Hydroxo-Dibridged Copper(II) Complex // *Inorg. Chem.* – 2003. – V. 42, N 25. – P. 8328-8336.
48. Mukhopadhyay P.P., Chambron J.-C., Graff R. The [Pd(bipy)]²⁺ “merry-go-round”: Insights into the lability of the Pd–N bond // *C. R. Chimie.* – 2009. – V. 12, N 12. – P. 1267-1274.
49. Onishi N., Xu S., Manaka Y., Suna Y., Wang W.-H., Muckerman J.T., Fujita E., Himeda Y. CO₂ Hydrogenation Catalyzed by Iridium Complexes with a Proton-Responsive Ligand // *Inorg. Chem.* 2015. – V. 54, N 11. – P. 5114-5123.
50. Wang W.-H., Ertem M.Z., Xu S., Onishi N., Manaka Y., Suna Y., Kambayashi H., Muckerman J.T., Fujita E., Himeda Y. Highly Robust Hydrogen Generation by Bioinspired Ir Complexes for Dehydrogenation of Formic Acid in Water: Experimental and Theoretical Mechanistic Investigations at Different pH // *ACS Catalysis*. 2015. – V. 5, N 9. – P. 5496-5504.
51. Moreno-Lara B., Carabineiro S.A., Krishnamoorthy P., Rodriguez A.M., Mano J.F., Manzano B.R., Jalon F.A., Gomes P.T. Nickel(II) complexes of bidentate N-N' ligands containing mixed pyrazole, pyrimidine and pyridine aromatic rings as catalysts for ethylene polymerization // *J. Organomet. Chem.* 2015. – V. 799-800. – P. 90-98.
52. Sangilipandi S., Nagarajaprakash R., Sutradhar D., Kaminsky W., Chandra A.K., Rao K. M. Synthesis, molecular structural studies and DFT calculations of tricarbonylrhenium(I) metal complexes containing nitrogen based NNN donor polypyridyl ligands // *Inorg. Chim. Acta*. 2015. – V. 437. – P. 177-187.
53. Koh T.M., Dharani S., Li H., Prabhakar R.R., Mathews N., Grimsdale A.C., Mhaisalkar S.G. Cobalt Dopant with Deep Redox Potential for Organometal Halide Hybrid Solar Cells // *ChemSusChem*. 2014. – V. 7, N 7. – P. 1909-1914.

54. Canaves M.M., Cabra M.I., Bauza A., Canellas P., Sanchez K., Orvay F., Garcia-Raso A., Fiol J.J., Terron A., Barcelo-Oliver M., Ballester P., Mata I., Molins E., Hussain F., Frontera A. Crystal structures and DFT calculations of new chlorido-dimethylsulfoxide-M^{III} (M = Ir, Ru, Rh) complexes with the N-pyrazolyl pyrimidine donor ligand: kinetic vs. thermodynamic isomers // *Dalton Trans.* 2014. V. 43, N 17. – P. 6353-6364.
55. Kupcewicz B., Ciolkowski M., Karwowski B.T., Rozalski M., Krajewska U., Lorenz I.-P., Mayer P., Budzisz E. Copper(II) complexes with pyrazole derivatives - Synthesis, crystal structure, DFT calculations and cytotoxic activity // *J. Mol. Struct.* – 2013. – V. 1052. – P. 32-37.
56. Jana A., Konar S., Das K., Ray S., Golen J.A., Rheingold A.L., Ribas J., El Fallah M.S., Kar S.K. An orthogonal ferromagnetically coupled tetracopper(II) [2 × 2] homoleptic grid supported by four μ -alkoxido bridges // *Polyhedron.* – 2012. V. 47, N 1. – P. 24-29.
57. Jana A., Konar S., Das K., Ray S., Golen J.A., Rheingold A.L., Carrella L.M., Rentschler E., Mondal T.K., Kar S.K. Azide bridged dicopper(II), dicobalt(II) complexes and a rare double μ -chloride bridged ferromagnetic dicobalt(II) complex of a pyrazolyl-pyrimidine ligand. Synthesis, crystal structures, magnetic and DFT studies // *Polyhedron.* – 2012. – V. 38, N 1. – P. 258-266.
58. Uson R., Oro L.A., Esteban M., Carmona D. Rhodium(I) complexes with pyridazine, 4,6-dimethyl-pyrimidine, 4,6-bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)pyrimidine, 3,6-bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)pyridazine and 3-(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)-6-chloropyridazine // *Polyhedron* – 1984. – V. 3. – P. 213-221.
59. Gomez de la Torre F., de la Hoz A., Jalon F.A., Manzano B.R., Rodriguez A.M., Elguero J., Martinez-Ripoll M. Pd(II) Complexes with Polydentate Nitrogen Ligands. Molecular Recognition and Dynamic Behavior Involving Pd-N Bond Rupture. X-ray Molecular Structures of [Pd(C₆HF₄)₂](bpzpm) and [Pd(η^3 -C₄H₇)₂](bpzpm)](CF₃SO₃)₂ [bpzpm = 4,6-Bis(pyrazol-1-yl)pyrimidine] // *Inorg. Chem.* – 2000. – V. 39, N 6. – P. 1152-1162.
60. Prasad K.T., Therrien B., Geib S., Rao K.M. Mono and dinuclear half-sandwich platinum group metal complexes bearing pyrazolyl-pyrimidine ligands: Syntheses and structural studies // *J. Organomet. Chem.* – 2010. – N 695. – P. 495-504.
61. Manzano B.R., Jalon F.A., Ortiz I.M., Soriano M.L., de la Torre F.G., Elguero J., Maestro M.A., Mereiter K., Claridge T.D.W. Self-assembly of Ligands Designed for the Building of a New Type of [2×2] Metallic Grid. Anion Encapsulation and Diffusion NMR Spectroscopy // *Inorg. Chem.* – 2008. – V. 47, N 2. – P. 413-428.
62. Ortiz M.I., Soriano M.L., Carranza M.P., Jalon F.A., Steed J.W., Mereiter K., Rodriguez A.M., Quinonero D., Deya P.M., Manzano, B.R. New [2×2] Copper(I) Grids as Anion Receptors. Effect of Ligand Functionalization on the Ability to Host Counteranions by Hydrogen Bonds // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49, N 19. – P. 8828-8847.
63. Carrion M.C., Ortiz I.M., Jalon F.A., Manzano B.R. Ag(I) and Cu(I) [2×2] Chiral Grids Containing Pyrimidine Ligands with Camphor Moieties. Arene Encapsulation // *Cryst. Growth Des.* – 2011. – V. 11, N 5. – P. 1766-1776.
64. Ishida T., Yanagi K., Nogami, T. Trans-Fused Macrobicycle «Betweenanene» around a Planar Cu₂(μ -CH₃O)₂ Core Showing Remarkable Antiferromagnetic Interaction // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44, N 21. – P. 7307-7309.
65. Brunet E., Juanes O., Sedano R., Rodriguez-Ubis J.C. Lanthanide complexes of new polyaminocarboxylates with the bis-pyrazolylpyrimidine chromophore // *Tetrahedron Lett.* – 2007. – V. 48, N 7. – P. 1091-1094.

66. Golubev O., Lonnberg T., Lonnberg H. Formation of mixed-ligand complexes of Pd²⁺ with nucleoside 5'-monophosphates and some metal-ion-binding nucleoside surrogates // *Molecules*. 2014. V. 19, N 10. P. 16976-16986.
67. Gelling A., Noble D.R., Orrell K.G., Osborne A.G., Sik V. Synthesis and solution fluxionality of rhenium(I) carbonyl complexes of 2,4,6-tris(pyrazolyl)pyrimidines (L), [ReX(CO)₃L] (X = Cl, Br or I). Isolation and identification of the dinuclear complex [{ReBr(CO)₃}]₂L // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1996. – N 14. – P. 3065-3070.
68. Capel Berdiel I., Warriner S.L., Halcrow M.A. Silver(I) complexes of bis- and tris-(pyrazolyl)azine derivatives - dimers, coordination polymers and a pentametallic assembly // *Dalton Trans.* – 2018. – V. 47, N 15. P. 5269-5278.
69. Tabassum S., Zaki M., Afzal M., Arjmand F. Synthesis and characterization of Cu(II)-based anticancer chemotherapeutic agent targeting topoisomerase Iα: In vitro DNA binding, pBR322 cleavage, molecular docking studies and cytotoxicity against human cancer cell lines // *Eur. J. Med. Chem.* – 2014. – V. 74. – P. 509-523.
70. Kimura E., Koike T. Recent development of zinc-fluorophores // *Chem. Soc. Rev.* – 1998. – V. 27, N 3. – P 179-184.
71. Chen Y., Bai Y., Han Z., He W., Guo Z. Photoluminescence imaging of Zn²⁺ in living systems // *Chem. Soc. Rev.* – 2015. – V. 44, N 14. – P. 4517-4546.
72. Terenzi A., Lauria A., Almerico A.M., Barone G. Zinc complexes as fluorescent chemosensors for nucleic acids: new perspectives for a “boring” element // *Dalton Trans.* – 2015. – V. 44, N 8. – P. 3527-3535.
73. Mara M.W., Fransted K.A., Chen L.X. Interplays of excited state structures and dynamics in copper(I) diimine complexes: Implications and perspectives // *Coord. Chem. Rev.* – 2015. – V. 282-283. – P. 2-18.
74. Zhang Y., Schulz M., Wächtler M., Karnahl M., Dietzek B. Heteroleptic diimine–diphosphine Cu(I) complexes as an alternative towards noble-metal based photosensitizers: Design strategies, photophysical properties and perspective applications // *Coord. Chem. Rev.* – 2018. – V. 356. – P. 127-146.
75. Tsuge K. Luminescent Complexes Containing Halogeno-bridged Dicopper(I) Unit {Cu₂(μ-X)₂} (X = Cl, Br, and I) // *Chem. Lett.* – 2013. – V. 42. – P. 204-208.
76. Tsuge K., Chishina Y., Hashiguchi H., Sasaki Y., Kato M., Ishizaka S., Kitamura N. Luminescent copper(I) complexes with halogeno-bridged dimeric core // *Coord. Chem. Rev.* – 2016. – V. 306, Part B. – P. 636-651.
77. Bizzarri C., Hundemer F., Busch J., Bräse S. Triplet emitters versus TADF emitters in OLEDs: A comparative study // *Polyhedron*. – 2018. – V. 140. – P. 51-66.
78. Yersin H., Rausch A.F., Czerwieniec R., Hofbeck T., Fischer T. The triplet state of organo-transition metal compounds. Triplet harvesting and singlet harvesting for efficient OLEDs // *Coord. Chem. Rev.* – 2011. – V. 255, N 21-22. – P. 2622-2652.
79. Czerwieniec R., Leitl M. J., Homeier H.H.H., Yersin H. Cu(I) complexes – Thermally activated delayed fluorescence. Photophysical approach and material design // *Coord. Chem. Rev.* – 2016. – V. 325. – P. 2-28.
80. Yang Z., Mao Z., Xie Z., Zhang Y., Liu S., Zhao J., Xu J., Chi Z., Aldred M.P. Recent advances in organic thermally activated delayed fluorescence materials // *Chem. Soc. Rev.* – 2017. – V. 46, N 3. – P. 915-1016.

81. Zhao J., Ji S., Chen Y., Guo H., Yang P. Excited state intramolecular proton transfer (ESIPT): from principal photophysics to the development of new chromophores and applications in fluorescent molecular probes and luminescent materials // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – V. 14. – P. 8803-8817.
82. Azarias C., Budzak S., Laurent A.D., Ulrich G., Jacquemin D. Tuning ESIPT fluorophores into dual emitters // *Chem. Sci.* – 2016. – V. 7. – P. 3763-3774.
83. Padalkar V.S., Seki S., Excited-state intramolecular proton-transfer (ESIPT)-inspired solid state emitters // *Chem. Soc. Rev.* – 2016. – V. 45. – P. 169-202.
84. Balakrishnan C., Neelakantan M.A., Banerjee S.A zwitterionic pH responsive ESIPT-Based fluorescence «Turn-On» Al³⁺ ion sensing probe and its bioimaging applications // *Sensors and Actuators, B: Chemical.* – 2017. – V. 253. – P. 1012-1025.
85. Douvali A., Papaefstathiou G.S., Gullo M.P., Barbieri A., Tsipis A.C., Malliakas C.D., Kanatzidis M.G., Papadas I., Armatas G.S., Hatzidimitriou A.G., Lazarides T., Manos M.J. Alkaline Earth Metal Ion/Dihydroxy-Terephthalate MOFs: Structural Diversity and Unusual Luminescent Properties // *Inorg. Chem.* – 2015. – V. 54, N 12. – P. 5813-5826.
86. Sakai K., Takahashi S., Kobayashi A., Akutagawa T., Nakamura T., Dosen M., Kato M., Nagashima U. Excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) in six-coordinated zinc(II)-quinoxaline complexes with ligand hydrogen bonds: their fluorescent properties sensitive to axial positions // *Dalton. Trans.* – 2010. – V. 39. – P. 1989-1995.
87. Pander P. Thermally activated delayed fluorescence - as a solution to the low yield problem of the fluorescent OLEDs // *CHEMIK.* – 2016. – V. 70, N 6. – P. 318-325.
88. Park S., Kwon O.-H., Lee Y.-S., Jang D.-J., Park S.Y. Imidazole-Based Excited-State Intramolecular Proton-Transfer (ESIPT) Materials: Observation of Thermally Activated Delayed Fluorescence (TDF) // *J. Phys. Chem. A.* – 2007. – V. 111. – P. 9649-9653.
89. Mamada M., Inada K., Komino T., Potsavage W.J., Nakanotani H., Adachi C. Highly Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence from an Excited-State Intramolecular Proton Transfer System // *ACS Cent. Sci.* – 2017. – V. 3. – P. 769-777.
90. Tseng H.-W., Shen J.-Y., Kuo T.-Y., Tu T.-S., Chen Y.-A., Demchenko A.P., Chou P.-T. Excited-state intramolecular proton-transfer reaction demonstrating anti-Kasha behavior // *Chem. Sci.* – 2016. – V. 7. – P. 655-665.
91. Brancato G., Signore G, Neyroz P., Polli D., Cerullo G., Abbandonato G., Nucara L., Barone V., Beltram F., Bizzarri R. Dual Fluorescence through Kasha's Rule Breaking: An Unconventional Photo-mechanism for Intracellular Probe Design // *J. Phys. Chem. B.* – 2015. – V. 119. – P. 6144-6154.
92. Attar S., Espa D., Artizzu F., Mercuri M.L., Serpe A., Sessini E., Concas G., Congiu F., Marchio L., Deplano P. A platinum-dithiolene monoanionic salt exhibiting multiproperties, including room-temperature proton-dependent solution luminescence // *Inorg. Chem.* – 2016. – V. 55, N 11. – P. 5118-5126.
93. Demchenko A.P., Tomin V.I., Chou P.-T. Breaking the Kasha Rule for More Efficient Photo-chemistry // *Chem. Rev.* – 2017. – V. 117. – P. 13353-13381.
94. Gütllich P., Goodwin H.A. (Eds.) Spin crossover in transition metal compounds: I-III // *Top. Curr. Chem.* Berlin. Springer-Verlag. – 2004. – V. 233-235.
95. Halcrow M.A. Spin-crossover materials properties and applications // U.K: J. Wiley & Sons Ltd. – 2013. – 562p.
96. Goodwin H.A. Spin transitions in 6-coordinate iron(II) complexes // *Coord. Chem. Rev.* – 1976. – V. 18, N 3. – P. 293-325.

97. Gütlich P. Spin crossover in iron(II) complexes // *Struct. Bond.* – 1981. – V. 44. – P. 83-195.
98. König E., Ritter G., Kulshreshtha S.K. The nature of spin-state transitions in solid complexes of iron(II) and the interpretation of some associated phenomena // *Chem. Rev.* – 1985. – V. 85, N 3. – P. 219-234.
99. Bacci M. Static and dynamic effects in spin equilibrium systems // *Coord. Chem. Rev.* – 1988. – V. 86. – 245-271.
100. Зеленцов В.В. Роль кооперативных эффектов в координационных соединениях 3d-металлов // *Коорд. химия.* – 1992. – Т. 18, № 8. – С. 787-795.
101. Kahn O., Jay M.C. Spin-transition polymers: From molecular materials toward memory devices // *Science.* – 1998. – V. 279. 44-48.
102. Лавренова Л.Г., Ларионов С.В. Спиновый переход в комплексных соединениях железа(II) с 1,2,4-триазолами и тетразолами // *Коорд. химия.* – 1998. – Т. 24, № 6. – С. 403-420.
103. Ларионов С.В. Спиновый переход в координационных соединениях железа(III) и железа(II) // *Коорд. химия.* 2008. – V. 34, № 4. – С. 243-257.
104. Kumar K.S., Ruben M. Emerging trends in spin crossover (SCO) based functional materials and devices // *Coord. Chem. Rev.* – 2017. – V. 346. – P. 176-205.
105. Khusniyarov M.M. How to Switch Spin-Crossover Metal Complexes at Constant Room Temperature // *Chem. – Eur. J.* – 2016. – V. 22, N 43. – P. 15178-15191.
106. Ortega-Villar N., Muñoz M.C., Real J.A. Symmetry Breaking in Iron(II) Spin-Crossover Molecular Crystals // *Magnetochemistry.* – 2016. – V. 2, N 1. – 16.
107. Lefter C., Davesne V., Salmon L., Molnár G., Demont P., Rotaru A., Bousseksou A. Charge Transport and Electrical Properties of Spin Crossover Materials: Towards Nanoelectronic and Spintronic Devices // *Magnetochemistry.* – 2016. – V. 2, N 1. – 18.
108. Harding D.J., Harding P., Phonsri W. Spin crossover in iron(III) complexes // *Coord. Chem. Rev.* – 2016. – V. 313. – P. 38-61.
109. Shatruck M., Phan H., Chrisostomo B.A., Suleimenova A. Symmetry-breaking structural phase transitions in spin crossover complexes // *Coord. Chem. Rev.* – 2015. – V. 289-290. – P. 62-73.
110. Mikolasek M., Félix G., Nicolazzi W., Molnár G., Salmon L., Bousseksou A. Finite size effects in molecular spin crossover materials // *New J. Chem.* – 2014. – V. 38, N 5. – P. 1834-1839.
111. Guionneau P. Crystallography and spin-crossover. A view of breathing materials // *Dalton Trans.* – 2014. – V. 43, N 2. – P. 382-393.
112. Halcrow M.A. The foundation of modern spin-crossover // *Chem. Commun.* – 2013. – V. 49, N 93. – P. 10890-10892.
113. Berezovskii G.A., Lavrenova L.G. Thermodynamic properties of spin crossover 3d-metal coordination compounds // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2011. – V. 103, N 3. – P. 1063-1072.
114. Bousseksou A., Molnár G., Salmon L., Nicolazzi W. Molecular spin crossover phenomenon: recent achievements and prospects // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – V. 40, N 6. – P. 3313-3335.
115. Gütlich P. Spin transition in iron(II) complexes induced by heat, pressure, light, and nuclear decay // *Hyperfine Int.* – 1987. – V. 33. – P. 105-132.
116. Gütlich P. Spin Crossover – Quo Vadis? // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2013. – V. 2013, N 5-6. – P. 581-591.
117. Gütlich P., Garcia Y., Goodwin H.A. Spin crossover phenomena in Fe(II) complexes // *Chem. Soc. Rev.* – 2000. – V. 29. – P. 419-427.

118. Gütlich P., Goodwin H.A. Spin Crossover—An Overall Perspective // *Top. Curr. Chem.* – 2004. – V. 233. – P. 1-47.
119. Gütlich P., Gaspar A.B., Garcia Y. Spin state switching in iron coordination compounds // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2013. – V. 9. – P. 342-391.
120. Halcrow M.A. The Effect of Ligand Design on Metal Ion Spin State—Lessons from Spin Crossover Complexes // *Crystals.* – 2016. – V. 6, N 5. – 58.
121. Hoselton M.A., Wilson L.J., Drago R.S. Substituent effects on the spin equilibrium observed with hexadentate ligands on iron(II) // *J. Am. Chem. Soc.* – 1975. – V. 97. – P. 1722-1729.
122. Onggo D., Hook J.M., Rae A.D., Goodwin H.A. The influence of steric effects in substituted 2,21-bipyridine on the spin state of iron(II) in $[\text{FeN}_6]^{2+}$ systems // *Inorg. Chim. Acta.* – 1990. – V. 173. – P. 19-30.
123. Onggo D., Goodwin H.A. Steric effects of the spin state of iron(II) in complexes of substituted bipyridine derivatives // *Aust. J. Chem.* – 1991. – V. 44. – P. 1539-1551.
124. Holland J.M., McAllister J.A., Kilner C.A., Thornton-Pett M., Bridgeman A.J., Halcrow M.A. Stereochemical effects on the spin-state transition shown by salts of $[\text{FeL}_2]$ [L = 2,6-di(pyrazol-1-yl)pyridine] // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 2002. – P. 548-554.
125. Holland J.M., Barrett S.A., Kilner C.A., Halcrow M.A. Control of the spin state of Fe(II) 2,6-di(pyrazol-1-yl)pyridine complexes by distal ligand substitution // *Inorg. Chem. Commun.* – 2002. – V. 5. – P. 328-332.
126. Hamon P., Thépot J.-Y., le Floch M., Boulon M.-E., Cador O., Golhen S., Ouahab L., Fadel L., Saillard J.-Y., Hamon J.-R. Dramatic remote substituent effects on the electronic spin state of bis(scorpionate) iron(II) complexes // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – V. 47. – P. 8687-8691.
127. Halcrow M.A. Iron(II) complexes of 2,6-di(pyrazol-1-yl)pyridines—A versatile system for spin-crossover research // *Coord. Chem. Rev.* – 2009. – V. 253. – P. 2493-2514.
128. Mohammed R. Iron Complexes of New Dipyrazolylpyridine Derivatives for Spin-Crossover Applications // Ph.D. Thesis, University of Leeds, Leeds, UK, 2012.
129. Toftlund H., Yde-Andersen A. Spin Equilibria in Octahedral Iron(II) Complexes with Some Hexadentate Ligands of the Tetrakis(2-pyridylmethyl)ethylenediamine Type and a Spectral Correlation With Their Cobalt(III) and Nickel(II) Analogs // *Acta Chem. Scand., Ser. A.* – 1981. – V. 35. – P. 575-585.
130. Toftlund H., Pedersen E., Yde-Andersen S. Spin Equilibria in Some New cis-Diisothiocyanato Iron(II) Complexes with Tetradentate Ligands of the Bis-(2-pyridylmethyl) Diamine Type // *Acta Chem. Stand., Ser. A.* – 1984. – V. 38. – P. 693-697.
131. Craig D.C., Goodwin H.A., Onggo D. Steric influences on the ground state of iron(II) in the tris(3,3'-dimethyl-2,2'-bipyridine)iron(II) ion // *Aust. J. Chem.* – 1988. – V. 41. – P. 1157-1169.
132. Jesson J.P., Trofimenko S., Eaton D.R. Spin equilibria in octahedral iron(II) poly(1-pyrazolyl) borates // *J. Am. Chem. Soc.* – 1967. – V. 89. – P. 3158-3164.
133. Beattie J.K., Binstead R.A., West R.J. Intersystem crossing observed by ultrasonic relaxation of the singlet-quintet spin equilibrium of iron(II) complexes in solution // *J. Am. Chem. Soc.* – 1978. – V. 100. – P. 3044-3050.
134. Janiak C., Scharmann T.G., Bräuniger T., Holubová J., Nádvorník M. Spin crossover studies on bis{hydro-tris(1,2,4-triazolyl)borato}iron(II) // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1998. – V. 624. – P. 769-774.

135. Barrett S.A., Kilner C.A., Halcrow M.A. Spin-crossover in $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2][\text{BF}_4]_2$ in different solvents—A dramatic stabilisation of the low-spin state in water // *Dalton Trans.* – 2011. – V. 40. – P. 12021-12024.
136. Sugiyarto K.H., Craig D.C., Rae A.D., Goodwin H.A. Structural, magnetic and Mössbauer spectral studies of salts of bis[2,6-bis(pyrazol-3-yl) pyridine] iron(II)—A spin crossover system // *Aust. J. Chem.* – 1994. – V. 47. – P. 869-890.
137. Sugiyarto K.H., Craig D.C., Rae A.D., Goodwin H.A. Structural and electronic properties of iron(II) and nickel(II) complexes of 2,6-bis(triazol-3-yl)pyridines // *Aust. J. Chem.* – 1993. – V. 46. – P. 1269-1290.
138. Mohammed R., Chastanet G., Tuna F., Malkin T.L., Barrett S.A., Kilner C.A., Létard J.-F., Halcrow M.A. Synthesis of 2,6-di(pyrazol-1-yl)pyrazine derivatives and the spin-state behavior of their iron(II) complexes // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2013. – V. 2013. – P. 819-831.
139. Childs B.J., Craig D.C., Ross K.A., Scudder M.L., Goodwin H.A. Structural and electronic properties of bis[2-(pyrazin-2-ylamino)-4-(pyridin-2-yl)thiazolato]iron(II) and its solvated derivatives // *Aust. J. Chem.* – 1994. – V. 47. – P. 891-902.
140. Kershaw Cook L.J., Kulmaczewski R., Mohammed R., Dudley S., Barrett S.A., Little M.A., Deeth R.J., Halcrow M.A. A unified treatment of the relationship between ligand substituents and spin state in a family of iron(II) complexes // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2016. – V. 55. – P. 4327-4331.
141. Лавренова Л.Г., Шакирова О.Г., Икорский В.Н., Варнек В.А., Шелудякова Л.А., Ларионов С.В. Исследование спинового перехода $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ в новых термохромных комплексах железа(II) с 1,2,4-триазолом и 4-амино-1,2,4-триазолом // *Коорд. химия.* – 2003. – Т. 29, № 1. – С. 24-30.
142. Ni Z., Shores M.P. Magnetic observation of anion binding in iron coordination complexes: Toward spin-switching chemosensors // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – P. 32-33.
143. Ni Z., McDaniel A.M., Shores M.P. Ambient temperature anion-dependent spin state switching observed in “mostly low spin” heteroleptic iron(II) diimine complexes // *Chem. Sci.* – 2010. – V. 1. P. 615-621.
144. Ni Z., Shores M.P. Supramolecular effects on anion-dependent spin-state switching properties in heteroleptic iron(II) complexes // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49. – P. 10727-10735.
145. Ni Z., Fiedler S.R., Shores M.P. Investigation of anion-dependence in the spin-state switching properties of $[(\text{H}_2\text{bip})_2\text{Fe}(\text{6-Mebpy})]X_2$ // *Dalton Trans.* – 2011. – V. 40. – P. 944-950.
146. Lemercier G., Brefuel N., Shova S., Wolny J. A., Dahan F., Verelst M., Paulsen H., Trautwein A.X., Tuchagues J.-P. A Range of Spin-Crossover Temperature $T_{1/2} > 300$ K Results from Out-of-Sphere Anion Exchange in a Series of Ferrous Materials Based on the 4-(4-Imidazolylmethyl)-2-(2-imidazolylmethyl)imidazole (trim) Ligand, $[\text{Fe}(\text{trim})_2]X_2$ (X=F, Cl, Br, I): Comparison of Experimental Results with Those Derived from Density Functional Theory Calculations // *Chem.–Eur. J.* – 2006. – V. 12. – P. 7421-7432.
147. Jeon I.-R., Park J.G., Haney C.R., Harris T.D. Spin crossover iron(II) complexes as PARACEST MRI thermometers // *Chem. Sci.* – 2014. – V. 5. – P. 2461-2465.
148. Turner J.W., Schultz F.A. Solution characterization of the iron(II) bis(1,4,7-triazacyclononane) spin-equilibrium reaction // *Inorg. Chem.* – 2001. – V. 40. – P. 5296-5298.
149. Chum H.L., Vanin J.A., Holanda M.I.D. Tris(2-(aminomethyl)pyridine)iron(II): A new spin-state equilibrium in solution // *Inorg. Chem.* – 1982. – V. 21. – P. 1146-1152.

150. Linert W., Konecny M., Renz F. Spin-state equilibria in non-aqueous solution and quantum mechanical investigations of iron(II) and nickel(II) complexes with 4-substituted 2,6-bis(benzimidazol-2-yl)pyridines // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1994. – P. 1523-1531.
151. Halcrow M.A. Structure: function relationships in molecular spin-crossover complexes // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – V. 40. – P. 4119-4142.
152. Tao J., Wei R.-J., Huang R.-B., Zheng L.-S. Polymorphism in spin-crossover systems // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – V. 41, N 2. – P. 703-737.
153. Šalitroš I., Fuhr O., Eichhöfer A., Kruk R., Pavlik J., Dlháň L., Boča R., Ruben M. The interplay of iron(II) spin transition and polymorphism // *Dalton Trans.* – 2012. V. 41. – P. 5163-5171.
154. Brooker S. Spin crossover with thermal hysteresis: practicalities and lessons learnt // *Chem. Soc. Rev.* – 2015. – V. 44. – P. 2880-2892.
155. Halcrow M.A. Spin-crossover Compounds with Wide Thermal Hysteresis // *Chem. Lett.* – 2014. – V. 43. – P. 1178-1188.
156. Ridier K., Molnár G., Salmon L., Nicolazzi W., Bousseksou A. Hysteresis, nucleation and growth phenomena in spin-crossover solids // *Solid State Sci.* – 2017. – V. 74. – P. A1-A22.
157. Roubeau O., Castro M., Burriel R., Haasnoot J. G., Reedijk J. Calorimetric Investigation of Triazole-Bridged Fe(II) Spin-Crossover One-Dimensional Materials: Measuring the Cooperativity // *J. Phys. Chem. B.* – 2011. – V. 115. – P. 3003-3012.
158. Miller R., Narayanaswamy S., Tallon J., Brooker S. Spin crossover with thermal hysteresis in cobalt(II) complexes and the importance of scan rate // *New J. Chem.* – 2014. – V. 38. – P. 1932-1941.
159. Kulmaczewski R., Olguin J., Kitchen J.A., Feltham H.L.C., Jameson G.N.L., Tallon J.L., Brooker S. Remarkable Scan Rate Dependence for a Highly Constrained Dinuclear Iron(II) Spin Crossover Complex with a Wide Thermal Hysteresis Loop // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136. – P. 878-881.
160. Roberts T.D., Tuna F., Malkin T.L., Kilner C.A., Halcrow M.A. An iron(II) complex exhibiting five anhydrous phases, two of which interconvert by spin-crossover with wide hysteresis // *Chem. Sci.* – 2012. – V. 3. – P. 349-354.
161. Roberts T.D., Little M.A., Tuna F., Kilner C.A., Halcrow M.A. Isostructural salts of the same complex showing contrasting thermal spin-crossover mediated by multiple phase changes // *Chem. Commun.* – 2013. – V. 49. – P. 6280-6282.
162. Létard J.-F., Guionneau P., Codjovi E., Lavastre O., Bravic G., Chasseau D., Kahn O. Wide Thermal Hysteresis for the Mononuclear Spin-Crossover Compound *cis*-Bis(thiocyanato)bis[*N*-(2'-pyridylmethylene)-4-(phenylethynyl)anilino]iron(II) // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V. 119. – P. 10861-10862.
163. Ksenofontov V., Levchenko G., Spiering H., Gütllich P., Létard J.-F., Bouhedja Y., Kahn O. Spin crossover behavior under pressure of Fe(PM-L)₂(NCS)₂ compounds with substituted 2'-pyridylmethylene 4-anilino ligands // *Chem. Phys. Lett.* – 1998. – V. 294. – P. 545-553.
164. Daubric H., Cantin C., Thomas C., Kliava J., Létard J.-F., Kahn O. Spin transition with a very large thermal hysteresis in a molecular crystal: an EPR study of Fe(*PM-PEA*)₂(NCS)₂ // *Chem. Phys.* – 1999. – V. 244. – P. 75-88.
165. Guionneau P., Marchivie M., Bravic G., Létard J.-F., Chasseau D. Structural Aspects of Spin Crossover. Example of the [Fe^{II}L_n(NCS)₂] Complexes in Spin Crossover // *Top. Curr. Chem.*, 2004. – V. 234. – P. 97-128.

166. Kepenekian M., Le Guennic B., Robert V. Primary Role of the Electrostatic Contributions in a Rational Growth of Hysteresis Loop in Spin-Crossover Fe(II) Complexes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – P. 11498-11502.
167. Rotaru A., Varret F., Codjovi E., Boukheddaden K., Linares J., Stancu A., Guionneau P., Létard J.-F. Hydrostatic pressure investigation of the spin crossover compound Fe(PM–BiA)₂(NCS)₂ polymorph I using reflectance detection // *J. Appl. Phys.* – 2009. – V. 106. – 053515.
168. Legrand V., Pechev S., Létard J.-F., Guionneau P. Synergy between polymorphism, pressure, spin-crossover and temperature in [Fe(PM–BiA)₂(NCS)₂]: a neutron powder diffraction investigation // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – V. 15. – P. 13872-13880.
169. Tailleur E., Marchivie M., Daro N., Chastanet G., Guionneau P. Thermal spin-crossover with a large hysteresis spanning room temperature in a mononuclear complex // *Chem. Commun.* – 2017. – V. 53, N 35. – P. 4763-4766.
170. Weber B., Bauer W., Obel J. An Iron(II) Spin-Crossover Complex with a 70 K Wide Thermal Hysteresis Loop // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2008. – V. 47. – P. 10098-10101.
171. Weber B., Bauer W., Pfaffeneder T., Dîrtu M.M., Naik A.D., Rotaru A., Garcia Y. Influence of Hydrogen Bonding on the Hysteresis Width in Iron(II) Spin-Crossover Complexes // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2011. – P. 3193-3206.
172. Koike M., Murakami K., Fujinami T., Nishi K., Matsumoto N., Sunatsuki Y. Syntheses, three types of hydrogen-bonded assembly structures, and magnetic properties of [Fe^{III}(Him)₂(hapen)]Y·solvent (Him = imidazole, hapen = *N,N'*-bis(2-hydroxyacetophenylidene)ethylenediamine, Y = BPh₄⁻, CF₃SO₃⁻, PF₆⁻, ClO₄⁻, and BF₄⁻) // *Inorg. Chim. Acta.* – 2013. – V. 399. – P. 185-195.
173. Fujinami T., Koike M., Matsumoto N., Sunatsuki Y., Okazawa A., Kojima N. Abrupt Spin Transition with Thermal Hysteresis of Iron(III) Complex [Fe^{III}(Him)₂(hapen)]AsF₆ (Him = Imidazole, H₂hapen = *N,N'*-Bis(2-hydroxyacetophenylidene)ethylenediamine) // *Inorg. Chem.* – 2014. – V. 53. – P. 2254-2259.
174. Ross T.M., Neville S.M., Innes D.S., Turner D.R., Moubaraki B., Murray K.S. Spin crossover in iron(III) Schiff-base 1-D chain complexes // *Dalton Trans.* – 2010. – V. 39. – P. 149-159.
175. Nakamoto T., Bhattacharjee A., Sorai M. Cause for Unusually Large Thermal Hysteresis of Spin Crossover in [Fe(2-pic)₃]Cl₂·H₂O // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2004. – V. 77. – P. 921-932.
176. Sorai M., Ensling J., Hasselbach K.M., Gütllich P. Mössbauer effect study on low-spin ¹A₁ ↔ high spin ⁵T₂ transition in [Fe(2-pic)₃]Cl₂: II. Influence of non-coordinating solvent molecule in [Fe(2-pic)₃]Cl₂·X, X = C₂H₅OH, CH₃OH, H₂O and 2H₂O // *Chem. Phys.* – 1977. – V. 20. – P. 197-208.
177. Ritter G., König E., Irlner W., Goodwin H.A. The high-spin (⁵T₂) ↔ low-spin (¹A₁) transition in solid bis[2-(2-pyridylamino)-4-(2-pyridyl)thiazoleiron(II) dinitrate. Its dependence on time and on the previous history of the specimen // *Inorg. Chem.* – 1978. – V. 17. – P. 224-228.
178. König E., Ritter G., Kulshreshtha S.K., Csatory N. Moessbauer effect and x-ray diffraction at the high-spin (⁵T₂) ↔ low-spin(¹A₁) transition in bis(thiocyanato)bis(4,7-dimethyl-1,10-phenanthroline)iron(II)- α -picoline: thermal hysteresis, associated crystallographic phase change, time dependence of ⁵T₂ → ¹A₁ transition, particle size effects and related phenomena // *Inorg. Chem.* – 1984. – V. 23. – P. 1903-1910.
179. Dorbes S., Valade L., Real J.A., Faulmann C. [Fe(sal₂-trien)][Ni(dmit)₂]: towards switchable spin crossover molecular conductors // *Chem. Commun.* – 2005. – P. 69-71.

180. Faulmann C., Szilágyi P.Á., Jacob K., Chahine J., Valade L. Polymorphism and its effects on the magnetic behaviour of the [Fe(sal₂-trien)][Ni(dmit)₂] spin-crossover complex // *New J. Chem.* – 2009. – V. 33. – P. 1268-1276.
181. Craig G.A., Costa J.S., Roubeau O., Teat S.J., Aromí G. Coupled Crystallographic Order–Disorder and Spin State in a Bistable Molecule: Multiple Transition Dynamics // *Chem. – Eur. J.* – 2011. – V. 17. – P. 3120-3127.
182. Craig G.A., Costa J.S., Teat S.J., Roubeau O., Yufit D.S., Howard J.A.K., Aromí G., Multi-metastability in a Spin-Crossover Compound Leading to Different High-Spin-to-Low-Spin Relaxation Dynamics // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52. – P. 7203-7209.
183. Craig G.A., Costa J.S., Roubeau O., Teat S.J., Shepherd H.J., Lopes M., Molnár G., Bousseksou A., Aromí G. High-temperature photo-induced switching and pressure-induced transition in a cooperative molecular spin-crossover material // *Dalton Trans.* – 2014. – V. 43. – P. 729-737.
184. Zhong Z.J., Tao J.-Q., Yu Z., Dun C.-Y., Liu Y.-J., You X.-Z. A stacking spin-crossover iron(II) compound with a large hysteresis // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1998. – P. 327-328.
185. Yu Z., Liu K., Tao J.Q., Zhong Z.J., You X.Z., Siu G.G. Rapid cooling and magnetic field-induced cooperative effect for the metastable quintet state in a spin crossover complex // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – V. 74. – P. 4029.
186. Kusz J., Zubko M., Fitch A., Gütllich P. Isostructural phase transition in the spin crossover compound [Fe(dpp)₂(NCS)₂]·py // *Z. Kristallogr.* – 2011. – V. 226. – P. 576-584.
187. Shepherd H.J., Palamarciuc T., Rosa P., Guionneau P., Molnár G., Létard J.-F., Bousseksou A. Antagonism between Extreme Negative Linear Compression and Spin Crossover in [Fe(dpp)₂(NCS)₂]·py // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2012. – V. 51. – P. 3910-3914.
188. Boča R., Renz F., Boča M., Fuess H., Haase W., Kickelbick G., Linert W., Vrbová-Schikora M. Tuning the spin crossover above room temperature: iron(II) complexes of substituted and deprotonated 2,6-bis(benzimidazol-2-yl)pyridine // *Inorg. Chem. Commun.* – 2005. – V. 8. – P. 227-230.
189. Reger D.L., Elgin J.D., Smith M.D., Grandjean F., Rebbouh L., Long G.J. A Study of the Electronic Spin-State Crossover in {Fe[HC(3,4,5-Me₃pz)₃]₂}(BF₄)₂ // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2004. – P. 3345-3352.
190. Buchen T., Gütllich P., Sugiyarto K.H., Goodwin H.A. High-Spin → Low-Spin Relaxation in [Fe(bpp)₂](CF₃SO₃)₂·H₂O after LIESST and Thermal Spin-State Trapping—Dynamics of Spin Transition Versus Dynamics of Phase Transition // *Chem.–Eur. J.* – 1996. – V. 2. – P. 1134-1138.
191. Sugiyarto K.H., Weitzner K., Craig D.C., Goodwin H.A. Structural, Magnetic and Mössbauer Studies of Bis(2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine)iron(II) Triflate and its Hydrates // *Aust. J. Chem.* – 1997. – V. 50. – P. 869-874.
192. Sung R.C.W., McGarvey B.R. A Study of the Spin–State Transition and Phase Transformation in [Fe(bpp)₂][CF₃SO₃]₂·H₂O and [Fe(bpp)₂][BF₄]₂ Using Mn²⁺ Electron Spin Resonance // *Inorg. Chem.* – 1999. – V. 38. – P. 3644-3650.
193. Haasnoot J.G., Vos G., Groeneveld W.L. 1,2,4-triazole complexes, III Complexes of transition metal(II) nitrates and fluoroborates // *Z. Naturforsch. B.* – 1977. – V. 32B. – P. 1421-1430.
194. Michalowicz A., Moscovici J., Kahn O. Polymeric Fe(II) spin cross over compounds: XAS structural results // *J. Phys. IV France.* – 1997. – V. C2. – P. 633-635.
195. Verelst M., Sommier L., Lecante P., Mosset A., Kahn O. Structural study by Wide-Angle X-ray Scattering of the spin transition molecular materials [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) and [Fe(Htrz)₃](NO₃)₂ (Htrz = 1,2,4-4*H*-triazole; trz = 1,2,4-triazolato) // *Chem. Mater.* – 1998. – V. 10. – P. 980-985.

196. Grosjean A., Négrier P., Bordet P., Etrillard C., Mondieig D., Pechev S., Lebraud E., Létard J.F., Guionneau P. Crystal structures and spin crossover in the polymeric material $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ including coherent-domain size reduction effects // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2013. – P. 796-802.
197. Лавренова Л.Г., Икорский В.Н., Варнек В.А., Оглезнева И.М., Ларионов С.В. Высокотемпературный спиновый переход в координационных соединениях железа(II) с триазолами // *Коорд. химия.* – 1986. – Т. 12, № 2. – С. 207-215.
198. Grosjean A., Daro N., Kauffmann B., Kaiba A., Letard J.-F., Guionneau P. The 1-D polymeric structure of the $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (with $n = 2$) spin crossover compound proven by single crystal investigations // *Chem. Commun.* – 2011. – V. 47. – P. 12382-12384.
199. Giménez-Marqués M., de Larrea M.L.G.-S., Coronado E. Unravelling the chemical design of spin-crossover nanoparticles based on iron(II)–triazole coordination polymers: towards a control of the spin transition // *J. Mater. Chem. C.* – 2015. – V. 3. – P. 7946-7953.
200. Bartual-Murgui C., Natividad E., Roubeau O. Critical assessment of the nature and properties of Fe(II) triazole-based spin-crossover nanoparticles // *J. Mater. Chem. C.* – 2015. – V. 3. – P. 7916-7924.
201. Herrera J.M., Titos-Padilla S., Pope S.J.A., Berlanga I., Zamora F., Delgado J.J., Kamenev K.V., Wang X., Prescimone A., Brechin E.K., Colacio E. Studies on bifunctional Fe(II)-triazole spin crossover nanoparticles: time-dependent luminescence, surface grafting and the effect of a silica shell and hydrostatic pressure on the magnetic properties // *J. Mater. Chem. C.* – 2015. – V. 3. – P. 7819-7829.
202. Peng H., Molnár G., Salmon L., Bousseksou A. Matrix-free synthesis of spin crossover micro-rods showing a large hysteresis loop centered at room temperature // *Chem. Commun.* – 2015. – V. 51, N 45. – P. 9346-9349.
203. Phukkaphan N., Cruickshank D.L., Murray K. S., Phonsri W., Harding P., Harding D.J. Hysteretic spin crossover driven by anion conformational change // *Chem. Commun.* – 2017. – V. 53. – P. 9801-9804.
204. Phonsri W., Harding P., Liu L., Telfer S.G., Murray K.S., Moubaraki B., Ross T.M., Jameson G.N.L., Harding D.J. Solvent modified spin crossover in an iron(III) complex: phase changes and an exceptionally wide hysteresis // *Chem. Sci.* – 2017. – V. 8, N 5. – P. 3949-3959.
205. de Pipaón C.S., Maldonado-Illescas P., Gómez V., Galán-Mascarós J.R. Spin Transition Kinetics in the Salt $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_6[\text{Fe}_3(\text{L})_6(\text{H}_2\text{O})_6]$ ($\text{L} = 4$ -(1,2,4-triazol-4-yl)ethanesulfonate) // *Magnetochemistry.* – 2016. – V. 2, N 2. – 20.
206. Vicente A.I., Joseph A., Ferreira L.P., de Deus Carvalho M., Rodrigues V.H.N., Duttine M., Diogo H.P., da Piedade M.E.M., Calhorda M.J., Martinho P.N. Dynamic spin interchange in a tridentate Fe(III) Schiff-base compound // *Chem. Sci.* – 2016. – V. 7, N 7. – P. 4251-4258.
207. Lochenie C., Gebauer A., Klimm O., Puchtler F., Weber B. Iron(II) spin crossover complexes with diamionaphthalene-based Schiff base-like ligands: 1D coordination polymers // *New J. Chem.* – 2016. – V. 40, N 5. – P. 4687-4695.
208. Lochenie C., Bauer W., Railliet A.P., Schlamp S., Garcia Y., Weber B. Large Thermal Hysteresis for Iron(II) Spin Crossover Complexes with *N*-(Pyrid-4-yl)isonicotinamide // *Inorg. Chem.* – 2014. – V. 53, N 21. – P. 11563–11572.
209. Dîrtu M.M., Naik A.D., Rotaru A., Spinu L., Poelman D., Garcia Y. Fe^{II} Spin Transition Materials Including an Amino–Ester 1,2,4-Triazole Derivative, Operating at, below, and above Room Temperature // *Inorg. Chem.* – 2016. – V. 55, N 9, – P. 4278–4295

210. Kang S., Shiota Y., Kariyazaki A., Kanegawa S., Yoshizawa K., Sato O. Heterometallic Fe^{III}/K Coordination Polymer with a Wide Thermal Hysteretic Spin Transition at Room Temperature // *Chem. – Eur. J.* – 2016. – V. 22, N 2. – P. 532–538.
211. Li J.-Y., He C.-T., Chen Y.-C., Zhang Z.-M., Liu W., Ni Z.-P., Tong M.-L. Tunable cooperativity in a spin-crossover Hoffman-like metal–organic framework material by aromatic guests // *J. Mater. Chem. C.* – 2015. – V. 3. – P. 7830-7835.
212. Niel V., Martinez-Agudo J.M., Muñoz M.C., Gaspar A.B., Real J.A. Cooperative Spin Crossover Behavior in Cyanide-Bridged Fe(II)-M(II) Bimetallic 3D Hofmann-like Networks (M = Ni, Pd, and Pt) // *Inorg. Chem.* – 2001. – V. 40. – P. 3838-3839.
213. Muñoz Lara F.J., Gaspar A.B., Aravena D., Ruiz E., Muñoz M.C., Ohba M., Ohtani R., Kitagawa S., Real J.A. Enhanced bistability by guest inclusion in Fe(II) spin crossover porous coordination polymers // *Chem. Commun.* – 2012. – V. 48. – P. 4686-4688.
214. Yamasaki M., Ishida T. Heating-rate dependence of spin-crossover hysteresis observed in an iron(II) complex having tris(2-pyridyl)methanol // *J. Mater. Chem. C.* – 2015. V. 3. – P. 7784-7787.
215. Steinert M., Schneider B., Dechert S., Demeshko S., Meyer F. A Trinuclear Defect-Grid Iron(II) Spin Crossover Complex with a Large Hysteresis Loop that is Readily Silenced by Solvent Vapor // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2014. – V. 53, N 23. – P. 6135-6139.
216. Hayami S., Gu Z.-z., Yoshiki H., Fujishima A., Sato O. Iron(III) Spin-Crossover Compounds with a Wide Apparent Thermal Hysteresis around Room Temperature // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V. 123. – P. 11644-11650.
217. Hayami S., Hiki K., Kawahara T., Maeda Y., Urakami D., Inoue K., Ohama M., Kawata S., Sato O. Photo-Induced Spin Transition of Iron(III) Compounds with π - π Intermolecular Interactions // *Chem. Eur. J.* – 2009. – V. 15. – P. 3497-3508.
218. Slichter C.P., Drickamer H. G. Pressure-Induced Electronic Changes in Compounds of Iron // *J. Chem. Phys.* – 1972. – V. 56. – P. 2142–2160.
219. Peresyphkina E.V., Bushuev M.B., Virovets A.V., Krivopalov V.P., Lavrenova L.G., Larionov S.V. Three differently coloured concomitant polymorphs: synthesis, structure and packing analysis of (4-(3',5'-dimethyl-1*H*-pyrazol-1'-yl)-6-methyl-2-phenylpyrimidine)dichlorocopper(II) // *Acta Cryst. B.* – 2005. – V. 61. – P. 164-173.
220. Gavezzotti A., Fillippini G. Polymorphic Forms of Organic Crystals at Room Conditions: Thermodynamic and Structural Implications // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – V. 117. – P. 12299-12305.
221. Bernstein J., Davey R. J., Henck J.-O. Concomitant Polymorphs // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1999. – V. 38. – P. 3441-3461.
222. Бушуев М.Б., Кривопапов В.П., Пересыпкина Е.В., Вировец А.В., Шведенков Ю.Г., Шелудякова Л.А., Семиколенова Н.В., Захаров В.А., Ларионов С.В. Синтез, строение и свойства координационных соединений галогенидов меди(II) и кобальта(II) с 4-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-6-метил-2-фенилпиримидином // *Коорд. химия.* 2009. – Т. 35, № 8. – С. 606-617.
223. Schneider W., Zelewsky A.V. Bromokomplexe des Kupfers in Acetonitril // *Helv. Chim. Acta.* – 1963. – V. 46, N 6. – P. 1848-1863.
224. Barnes J.C., Hume D.N. Copper(II) Bromide Complexes. I. A Spectrophotometric Study // *Inorg. Chem.* – 1963. – V. 2, N 3. – P. 444-448.
225. Бушуев М.Б., Кривопапов В.П., Семиколенова Н.В., Пересыпкина Е.В., Вировец А.В., Шелудякова Л.А., Лавренова Л.Г., Захаров В.А., Ларионов С.В. Синтез и структура координационных соединений меди(II), меди(I) с 2-(3,5-дифенил-1*H*-пиразол-1-ил)-4,6-

- дифенилпиримидином. Каталитическая активность соединений меди(II) в реакции полимеризации этилена // Коорд. химия. – 2006. – Т. 32, № 3. – С. 208-216.
226. Wan X., Ma Z., Li B., Zhang K., Cao S., Zhang S., Shi Z. Highly Selective C–H Functionalization/Halogenation of Acetanilide // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – V. 128, N 23. – P. 7416-7417.
227. Roh S., Bruno J.W. Oxidative chlorination of aldehydes and ketones by molybdenum(IV): a synthetic route to molybdenum(III) halide complexes // Inorg. Chem. – 1986. – V. 25, N 17. – P. 3105-3106.
228. Willett R.D., Jeitler J.R., Twamley B. Novel Copper(I) Halide Polymers: Structures of $\text{Cu}_2\text{Br}_2(2,3\text{-dimethylquinoxaline})$ and $(2,3\text{-Di(bromomethyl)quinoxalinium})\text{CuBr}_2$. The Continuing Saga of Copper(II) Bromide Reactivity with Organoamines // Inorg. Chem. – 2001. – V. 40. – P. 6502-6505.
229. Willett R.D. Bromination of the 3-Chloroanilinium Cation: Structure of a Novel Two-Dimensional Copper(I) Bromide Lattice Prepared via In-Situ Redox Processes // Inorg. Chem. – 2001. – V. 40. – P. 966-971.
230. Bushuev M.B., Krivopalov V.P., Lider E.V., Semikolenova N.V., Pervukhina N.V., Naumov D.Yu., Lavrenova L.G., Zakharov V.A., Larionov S.V. Copper(II) complexes with 4-(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)-2-methyl-6-phenylpyrimidine: Syntheses, crystal structures and catalytic activity in ethylene polymerization // Polyhedron. – 2012. – V. 31, № 1. – P. 235-240.
231. Бушуев М.Б., Кривопапов В.П., Семиколенова Н.В., Ларионов С.В. Комплексы переходных металлов с пиразолилпиримидиновыми лигандами: синтез, строение, свойства // Тезисы докладов XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии. Санкт-Петербург. – 2009. – С. 34-35.
232. Бушуев М.Б., Кривопапов В.П., Семиколенова Н.В., Шведенков Ю.Г., Шелудякова Л.А., Москаленко Г.Г., Лавренова Л.Г., Захаров В.А., Ларионов С.В. Синтез координационных соединений меди(II) с 4,6-бис(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)пиримидином, 4-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)-6-(3,5-дифенил-1H-пиразол-1-ил)пиримидином и их каталитическая активность в реакции полимеризации этилена // Коорд. химия. – 2007. – Т. 33, № 8. – С. 612-617.
233. Polson M.I.J., Loiseau F., Campagna S., Hanan G.S. Bridging ligand planarity as a route to long-lived, near infrared emitting dinuclear ruthenium(II) complexes // Chem. Commun. – 2006. – P. 1301-1303.
234. Chadlaoui M., Abarca B., Ballesteros R., de Arellano C.R., Aguilar J., Aucejo R., Garcia-Espana E. Properties of a Triazolopyridine System as a Molecular Chemosensor for Metal Ions, Anions, and Amino Acids // J. Org. Chem. – 2006. – V. 71. – P. 9030-9034.
235. Gelling A., Olsen M., Orrell K.G., Osborne A.G., Šik V. Metal hurdling in transition-metal complexes of 2,4,6-tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine (tpt) and 2,4,6-tris(2-pyridyl)pyrimidine (tpp) // Chem. Commun. – 1997. – P. 587-588.
236. Gelling A., Olsen M.D., Orrell K.G., Osborne A.G., Šik V. Synthesis and dynamic NMR studies of fluxionality in palladium(II) and platinum(II) complexes of 2,4,6-tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine (TPT) and 2,4,6-tris(2-pyridyl)-pyrimidine (TPP) // Inorg. Chim. Acta. – 1997. – V. 264. – P. 257-268.
237. Zhang H., Zhang B., Li Y., Sun W. Acid-Sensitive Pt(II) 2,6-Di(pyridin-2-yl)pyrimidin-4(1H)-one Complexes // Inorg. Chem. – 2009. – V. 48. – P. 3617-3627.
238. Slee D.H., Chen Y., Zhang X., Moorjani M., Lanier M.C., Lin E., Rueter J.K., Williams J.P., Lechner S.M., Markison S., Malany S., Santos M., Gross R.S., Jalali K., Sai Y., Zuo Z., Yang C., Castro-Palomino J.C., Crespo M.I., Prat M., Gual S., Díaz J.L., Saunders J. 2-Amino-N-pyrimidin-4-ylacetamides as A2A Receptor Antagonists: 1. Structure-Activity Relationships and Optimization of Heterocyclic Substituents // J. Med. Chem. – 2008. – V. 51. – P. 1719-1729.

239. Hu X., Addlagatta A., Matthews B.W., Liu J.O. Identification of Pyridinylpyrimidines as Inhibitors of Human Methionine Aminopeptidases // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – V. 45. – P. 3772-3775.
240. Baldwin B.C., Corran A.J., Robson M.J. The Mode of Action of Pyridinyl-Pyrimidine Fungicides // *Pesticide Sci.* – 1995. – V. 44. – P. 81-83.
241. Schilt A.A., Dunbar W.E. New chromogens of the ferroin type—V: Pyridylpyrimidines, biazines and other substituted derivatives of diazines // *Talanta.* – 1969. – V. 16. – P. 519-522.
242. Xue W.-M., Goswami N., Eichhorn D.M., Orizondo P.L., Rillema D.P. Synthesis and Luminescence Properties of a Nonsymmetrical Ligand-Bridged ReI–ReI Chromophore // *Inorg. Chem.* – 2000. – V. 39. – P. 4460-4467.
243. Nickita N., Gasser G., Pearson P., Belousoff M.J., Goh L.Y., Bond A.M., Deacon G.B., Spiccia L. Ruthenium(II) Complexes Incorporating 2-(2'-Pyridyl)pyrimidine-4-carboxylic Acid // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48. – P. 68-81.
244. Kume S., Nishihara H. Synchronized motion and electron transfer of a redox-active rotor // *Dalton Trans.* – 2011. – V. 40. – P. 2299-2305.
245. Nishikawa M., Nomoto K., Kume S., Inoue K., Sakai M., Fujii M., Nishihara H. Dual Emission Caused by Ring Inversion Isomerization of a 4-Methyl-2-pyridyl-pyrimidine Copper(I) Complex // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – P. 9579-9581.
246. Bushuev M.B., Gatilov Yu.V., Nikolaenkova E.B., Vasiliev V.G., Krivopalov V.P. Mono-, di-, tetra- and heptanuclear copper(II) complexes with 4-(3,5-di-R-1*H*-pyrazol-1-yl)-6-methyl-2-(pyridin-2-yl)pyrimidines (R = H, Me): Syntheses, crystal structures and electrospray ionization mass spectrometry // *Inorg. Chim. Acta.* – 2013. – V. 395. – P. 95-103.
247. Bushuev M.B., Gatilov Yu.V., Krivopalov V.P., Nikolaenkova E.B. Copper(II) complex with 6-(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-2-(pyridin-2-yl)pyrimidin-4-amine: synthesis, crystal structure and electronic spectroscopy // *J. Coord. Chem.* – 2012. – V. 65, № 3. – P. 550-558.
248. Addison A.W., Rao T.N., Reedijk J., van Rijn J., Verschoor G.C. Synthesis, Structure, and Spectroscopic Properties of Copper(II) Compounds containing Nitrogen-Sulphur Donor Ligands ; the Crystal and Molecular Structure of Aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) Perchlorate // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1984. – P. 1349-1356.
249. di Marco V.B., Bomby G.G. Electrospray mass spectrometry (ESI-MS) in the study of metal–ligand solution equilibria // *Mass Spectrometry Reviews.* – 2006. – V. 25. – P. 347-379.
250. Keith-Roach M.J. A review of recent trends in electrospray ionisation–mass spectrometry for the analysis of metal–organic ligand complexes // *Anal. Chim. Acta.* – 2010. – V. 678. – P. 140-148.
251. Schug K., McNair H.M. Adduct formation in electrospray ionization. Part 1: Common acidic pharmaceuticals // *J. Sep. Sci.* – 2002. – V. 25. – P. 760-766.
252. Kebarle P. Equilibrium Studies of the Solvated Proton by High Pressure Mass Spectrometry. Thermodynamic Determinations and Implications for the Electrospray Ionization Process // *J. Mass Spectrom.* – 1997. – V. 32. – P. 922-929.
253. Hao C., March R.E. Electrospray ionization tandem mass spectrometric study of salt cluster ions: Part 2—Salts of polyatomic acid groups and of multivalent metals // *J. Mass Spectrom.* – 2001. – V. 36. – P. 509-521.
254. Bushuev M.B., Krivopalov V.P., Pervukhina N.V., Naumov D.Yu., Moskalenko G.G., Vinogradova K.A., Sheludyakova L.A., Larionov S.V. Copper(II) complexes based on a new chelating 4-(3,5-diphenyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-6-(piperidin-1-yl)pyrimidine ligand: Synthesis and crystal

structures. Lone pair- π , C-H $\cdots\pi$, π - π and C-H \cdots A (A = N, Cl) non-covalent interactions // *Inorg. Chim. Acta.* – 2010. – V. 363, № 7. – P. 1547-1555.

255. Vinogradova K.A., Krivopalov V.P., Nikolaenkova E.B., Pervukhina N.V., Naumov D.Yu., Rakhmanova M.I., Boguslavsky E.G., Sheludyakova L.A., Bushuev M.B. Synthesis and structures of copper(II), copper(I,II) and copper(I) complexes with 4-(3,5-diphenyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-6-(piperidin-1-yl)pyrimidine. Luminescence of copper(I) complexes // *Polyhedron.* 2013. V. 57. P. 1-13.

256. Bergmann L., Friedrichs J., Mydlak M., Baumann T., Nieger M., Bräse S. Outstanding luminescence from neutral copper(I) complexes with pyridyl-tetrazolate and phosphine ligands // *Chem. Commun.* – 2013. – V. 49. – P. 6501-6503.

257. Czerwieńiec R., Kowalski K., Yersin H. Highly efficient thermally activated fluorescence of a new rigid Cu(I) complex [Cu(dmp)(phanephos)]⁺ // *Dalton Trans.* – 2013. – V. 42. – P. 9826-9830.

258. Femoni C., Muzzioli S., Palazzi A., Stagni S., Zacchini S., Monti F., Accorsi G., Bolognesi M., Armaroli N., Massi M., Valenti G., Marcaccio M. New tetrazole-based Cu(I) homo- and heteroleptic complexes with various PⁿP ligands: synthesis, characterization, redox and photophysical properties // *Dalton Trans.* – 2013. – V. 42. – P. 997-1010.

259. Cid J.-J., Mohanraj J., Mohankumar M., Holler M., Accorsi G., BreLOT L., Nierengarten I., Moudam O., Kaeser A., Delavaux-Nicot B., Armaroli N., Nierengarten J.-F. A stable and strongly luminescent dinuclear Cu(I) helical complex prepared from 2-diphenylphosphino-6-methylpyridine // *Chem. Commun.* – 2013. – V. 49. – P. 859-861.

260. Shi L.-F., Li B., Zhang L.-M., Zuo Q.-H., Yue S. Synthesis, characterization and striking photoluminescence variation of a series of copper(I) complexes containing oxadiazole ligand *Inorg. Chim. Acta.* – 2013. – V. 400. – P. 91-98.

261. Andrés-Tomé I., Fyson J., Dias F.B., Monkman A.P., Iacobellis G., Coppo P. Copper(I) complexes with bipyridyl and phosphine ligands: a systematic study // *Dalton Trans.* – 2012. – V. 41. – P. 8669-8674.

262. Harkins S.B., Peters J.C. A Highly Emissive Cu₂N₂ Diamond Core Complex Supported by a [PNP]-Ligand // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – P. 2030-2031.

263. Qin L., Zhang Q., Sun W., Wang J., Lu C., Cheng Y., Wang L. Novel luminescent iminophosphine complex of copper(I) with high photochemical and electrochemical stability // *Dalton Trans.* – 2009. – P. 9388-9391.

264. Liu X., Nan H., Sun W., Zhang Q., Zhan M., Zou L., Xie Z., Li X., Lu C., Cheng Y. Synthesis and characterisation of neutral mononuclear cuprous complexes based on dipyrin derivatives and phosphine mixed-ligand // *Dalton Trans.* – 2012. – V. 41. – P. 10199-10210.

265. Smirnova E.S., Melekhova A.A., Gurzhiy V.V., Selivanov S.I., Krupenya D.V., Koshevoy I.O., Tunik S.P. Synthesis, Structure, and Photophysical Properties of the Di- and Trinuclear Phosphine-Diimine Complexes of Copper(I) // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2012. – V. 638. – P. 415-422.

266. Saito K., Arai T., Takahashi N., Tsukuda T., Tsubomura T. A series of luminescent Cu(I) mixed-ligand complexes containing 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline and simple diphosphine ligands // *Dalton Trans.* – 2006. – P. 4444-4448.

267. Cuttel D.G., Kuang S.-M., Fanwick P.E., McMillin D.R., Walton R.A. Simple Cu(I) Complexes with Unprecedented Excited-State Lifetimes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – P. 6-7.

268. Rader R.A., McMillin D.R., Buckner M.T., Matthews T.G., Casadonte D.J., Lengel R.K., Whitaker S.B., Darmon L.M., Lytle F.E. Photostudies of [Cu(bpy)(PPh₃)₂]⁺, [Cu(phen)(PPh₃)₂]⁺, and

- [Cu(dmp)(PPh₃)₂]⁺ in Solution and in Rigid, Low-Temperature Glasses. Simultaneous Multiple Emissions from Intraligand and Charge-Transfer States // *J. Am. Chem. Soc.* – 1981. – V. 103. – P. 5906-5912.
269. He L.-H., Chen J.-L., Zhang F., Cao X.-F., Tan X.-Z., Chen X.-X., Rong G., Luo P., Wen H.-R. Synthesis, characterization, and luminescence properties of mononuclear copper(I) halide complexes of 2-(2-benzimidazolyl)-6-methylpyridine // *Inorg. Chem. Commun.* – 2012. – V. 21. – P. 125-128.
270. Starosta R., Komarnicka U.K., Puchalska M., Barys M. Solid state luminescence of copper(I) (pseudo)halide complexes with neocuproine and aminomethylphosphanes derived from morpholine and thiomorpholine // *New J. Chem.* – 2012. – V. 36. – P. 1673-1683.
271. Vinogradova K.A., Plyusnin V.F., Kupryakov A.S., Rakhmanova M.I., Pervukhina N.V., Naumov D.Yu., Sheludyakova L.A., Nikolaenkova E.B., Krivopalov V.P., Bushuev M.B. Halide impact on emission of mononuclear copper(I) complexes with pyrazolylpyrimidine and triphenylphosphine // *Dalton Trans.* – 2014. – V. 43. – P. 2953-2960.
272. Vinogradova K.A., Krivopalov V.P., Nikolaenkova E.B., Pervukhina N.V., Naumov D.Yu., Sheludyakova L.A., Bushuev M.B. Copper(II) and copper(I) tetrafluoroborate complexes with 4-(3,5-diphenyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-6-(piperidin-1-yl)pyrimidine (L): synthesis, structures and luminescence // *Inorg. Chim. Acta.* – 2012. – V. 386. – P. 116-121.
273. Campo J.A., Cano M., Heras J.V., Lagunas M.C., Perles J., Pinilla E., Torres M.R. Copper Complexes with New Pyridylpyrazole Based Ligands // *Helv. Chim. Acta.* – 2002. – V. 85, N 4. – P. 1079-1095.
274. Vinogradova K., Krivopalov V., Nikolaenkova E., Naumov D., Pervukhina N., Plyusnin V., Kupryakov A., Rakhmanova M., Sheludyakova L., Bushuev M. Copper(I) complexes with with 4-(1*H*-pyrazol-1-yl)pyrimidines: synthesis, structures and luminescence // International conference “Organometallic and Coordination Chemistry: Fundamental and Applied Aspects”, September 1–7 2013, N. Novgorod, Russia, P94.
275. Vinogradova K., Krivopalov V., Nikolaenkova E., Naumov D., Pervukhina N., Plyusnin V., Kupryakov A., Rakhmanova M., Sheludyakova L., Bushuev M. Luminescent copper(I) complexes with pyrimidines // International Conference on Coordination Chemistry (ICCC 2016), July 3–8, 2016, Brest, France, Oral Communications Abstract book, P. 209.
276. Виноградова К.А., Кривопалов В.П., Николаенкова Е.Б., Наумов Д.Ю., Первухина Н.В., Рахманова М.И., Плюснин В.Ф., Купряков А.С., Шелудякова Л.А., Богуславский Е.Г., Бушуев М.Б. Комплексы Cu(I), Cu(I,II) и Zn(II) с 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинами: синтез, строение, свойства Тезисы докладов 9-го семинара СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение», посвященного памяти академика Ф.А. Кузнецова, 30 июня – 4 июля 2014, Новосибирск, С. 129.
277. Vinogradova K.A., Krivopalov V.P., Nikolaenkova E.B., Pervukhina N.V., Naumov D.Y., Boguslavsky E.G., Bushuev M.B. Mixed-valence copper(I,II) complexes with 4-(1*H*-pyrazol-1-yl)-6-*R*-pyrimidines: from ionic structures to coordination polymers // *Dalton Trans.* – 2016. – V. 45, № 2. – P. 515-524.
278. Phifer C.C., McMillin D.R. The basis of aryl substituent effects on charge-transfer absorption intensities // *Inorg. Chem.* – 1986. – V. 25. – P. 1329.
279. Coppens P., Sokolow J., Trzop E., Makal A., Chen Y. On the Biexponential Decay of the Photoluminescence of the Two Crystallographically-Independent Molecules in Crystals of [Cu(I)(phen)(PPh₃)₂][BF₄] // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2013. – V. 4. – P. 579-582.

280. Riesgo E.C., Hu Y.-Z., Bouvier F., Thummel R.P., Scaltrito D.V., Meyer G.J. Crowded Cu(I) Complexes Involving Benzo[h]quinoline: π -Stacking Effects and Long-Lived Excited States // *Inorg. Chem.* – 2001. – V. 40. – P. 3413-3422.
281. Валиев Р.Р., Минаев Б.Ф., Гадиров Р.М., Никонова Е.Н., Солодова Т.А., Никонов С.Ю., Бушуев М.Б., Копылова Т.Н. Электролюминесценция галогеновых комплексов с одновалентной медью: ОСИД-устройства и DFT-моделирование // *Известия высших учебных заведений. Физика.* – 2015. – Т. 58, № 9. – С. 3-8.
282. Bushuev M.B., Vinogradova K.A., Krivopalov V.P., Nikolaenkova E.B., Pervukhina N.V., Naumov D.Yu., Rakhmanova M.I., Uskov E.M., Sheludyakova L.A., Alekseev A.V., Larionov S.V. Zinc(II) and cadmium(II) complexes based on 4-(3,5-diphenyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-6-(piperidin-1-yl)pyrimidine (L): Synthesis, structure, luminescence. Double lone pair- π interactions in the structure of ZnL_2Cl_2 // *Inorg. Chim. Acta.* – 2011. – V. 371, № 1. – P. 88-94.
283. Bushuev M.B., Krivopalov V.P., Nikolaenkova E.B., Pervukhina N.V., Naumov D.Yu., Rakhmanova M.I. Zinc(II) and cadmium(II) complexes based on 2-(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-6-(4-methoxyphenyl)pyrimidine-4-carboxylic acid: synthesis, structure, luminescence // *Inorg. Chem. Commun.* – 2011. – V. 14, № 5. – P. 749-752.
284. Бушуев М.Б., Вировец А.В., Наумов Д.Ю., Шведенков Ю.Г., Шелудякова Л.А., Елохина В.Н., Богуславский Е.Г., Лавренова Л.Г. Синтез и исследование координационных соединений меди(II) и кобальта(II) с 3,5-дифенил-4-амино-1,2,4-триазолом // *Коорд. химия.* – 2006. – Т. 32, № 5. – С. 323-335.
285. Silva M.R., Silva J.A., Martins N.D., Matos Beja A., Sobral A. J. F. N. 4-Amino-3,5-di-2-pyridyl-4*H*-1,2,4-triazole // *Acta Cryst.* – 2008. – E64. o1762.
286. Klingele M.H., Brooker S. The coordination chemistry of 4-substituted 3,5-di(2-pyridyl)-4*H*-1,2,4-triazoles and related ligands // *Coord. Chem. Rev.* – 2003. – V. 241, № 1-2. – P. 119-132.
287. Bushuev M.B., Gatilov Y. V., Krivopalov V. P., Shkurko O. P. Tetra- and polynuclear cadmium(II) complexes with 3,5-bis(pyrimidin-2-yl)-4*H*-1,2,4-triazol-4-amine. Synthesis, polymorphism, lone pair- π interactions and luminescence // *Inorg. Chim. Acta.* – 2015. – V. 425. – P. 182-188.
288. Bushuev M.B., Peresykina E.V., Krivopalov V.P., Virovets A.V., Lavrenova L.G., Shkurko O.P. Synthesis of copper(II) complexes with 3,5-bis(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-4*H*-1,2,4-triazol-4-amine (L). Molecular and crystal structures of L and $[Cu_2L_2Cl_4] \cdot 2MeCN$ // *Inorg. Chim. Acta.* – 2011. – V. 365, № 1. – P. 384-390.
289. Бушуев М.Б., Селиванов Б.А., Первухина Н.В., Наумов Д.Ю., Рахманова М.И., Шелудякова Л.А., Тихонов А.Я., Ларионов С.В. Люминесцирующие комплексы цинка(II) и кадмия(II) на основе 2-(4,5-диметил-1*H*-имидазол-2-ил)пиридина и 2-(1-гидрокси-4,5-диметил-1*H*-имидазол-2-ил)пиридина // *Журн. общей химии.* – 2012. – Т. 82, № 11. – С. 1870-1879.
290. Bushuev M.B., Selivanov B.A., Pervukhina N.V., Naumov D.Yu., Sheludyakova L.A., Rakhmanova M.I., Tikhonov A.Ya., Larionov S.V. Zinc(II) complexes with an imidazolylpyridine ligand: luminescence and hydrogen bonding // *J. Coord. Chem.* – 2014. – V. 67, № 4. – P. 611-622.
291. Berezin A.S., Vinogradova K. A., Krivopalov V.P., Nikolaenkova E. B., Plyusnin V. F., Kupryakov A. S., Pervukhina N. V., Naumov D. Y., Bushuev M.B. Excitation-wavelength-dependent emission and delayed fluorescence in a proton transfer system // *Chem. – Eur. J.* – 2018. – V. 24. – P. 12790-12795 (статья “*Very important paper*”).
292. Vinogradova K.A., Berezin A.S., Krivopalov V.P., Nikolaenkova E.B., Naumov D.Yu., Pervukhina N.V., Kupryakov A.S., Rakhmanova M.I., Kal'nyi D.B., Bushuev M.B. Synthesis and lumines-

- cence of Cu(I) and Zn(II) halide complexes with 6-(hydroxyphenyl)pyrimidines // The 6th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC6), July 23–28, 2017, Melbourne, Australia, P. 174.
293. Vinogradova K.A., Berezin A.S., Krivopalov V.P., Nikolaenkova E.B., Naumov D.Yu., Per-vukhina N.V., Plyusnin V.F., Kupryakov A.S., Rakhmanova M.I., Kal'nyi D.B., Bushuev M.B. Zinc(II) complexes with 6-(hydroxyphenyl)pyrimidines: luminescence, excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) and DFT calculations // EICC-4, 4th EuCheMS Inorganic Chemistry Conference, Copenhagen July 2nd - July 5th 2017, Po_5.
294. Виноградова К.А., Берёзин А.С., Кривопалов В.П., Николаенкова Е.Б., Наумов Д.Ю., Первухина Н.В., Плюснин В.Ф., Купряков А.С., Рахманова М.И., Бушуев М.Б. Комплексы Cu(I) и Zn(II) с производными пиримидина и фосфиновыми лигандами: синтез и люминесценция // Тезисы докладов XIV Международной конференции “Спектроскопия координационных соединений” г. Туапсе, 24–30 сентября 2017 г., С. 100-101.
295. Vinogradova K., Berezin A., Krivopalov V., Nikolaenkova E., Plyusnin V., Kupryakov A., Per-vukhina N., Naumov D., Bushuev M. Excitation-wavelength-dependent emission of a zinc(II) complex involving singlet-triplet intersystem crossing // III International Conference «Spin Physics, Spin Chemistry, Spin Technology (SPCT-2018)»: Book of Abstracts, September, 10-15, Novosibirsk, 2018, P. 128.
296. Берёзин А.С., Виноградова К. А., Надолинный В. А., Кривопалов В. П., Николаенкова Е. В., Бушуев М.Б. Исследование фотопереноса протона в комплексе хлорида цинка(II) с 2-(6-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)пиримидин-4-ил)фенолом Оптика и спектроскопия конденсированных сред, Материалы XXIII международной конференции, Краснодар. 2017, 17–23 сентября 2017 г, С. 177-179.
297. Lam B.M.T., Halfen J.A., Young Jr. V.G., Hagadorn J.R., Holland P.L., Lledos A., Cucurull-Sanchez L., Novoa J.J., Alvarez S., Tolman W.B. Ligand Macrocycle Structural Effects on Copper–Dioxygen Reactivity // *Inorg. Chem.* – 2000. – V. 39. – P. 4059-4072.
298. Merkel M., Pascaly M., Krebs B., Astner J., Foxon S. P., Schindler S. Chelate Ring Size Variations and Their Effects on Coordination Chemistry and Catechol Dioxygenase Reactivity of Iron(III) Complexes // *Inorg. Chem.* – 2005. – 44. – V. 7582-7589.
299. Gultneh Y., Yisgedu T.B., Tesema Y.T., Butcher R.J. Dioxo-Bridged Dinuclear Manganese(III) and -(IV) Complexes of Pyridyl Donor Tripod Ligands: Combined Effects of Steric Substitution and Chelate Ring Size Variations on Structural, Spectroscopic, and Electrochemical Properties // *Inorg. Chem.* – 2003. – V. 42. – P. 1857-1867.
300. Ochs C., Hahn F. E., Lugger T. cis-Octahedral Nickel(II) Complexes with Symmetric and Unsymmetric Tripodal Tetraamine Ligands // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2001. – P. 1279-1285.
301. Jaffray P.M., McClintock L.F., Baxter K.E., Blackman A.G. Cobalt(III) Carbonate and Bicarbonate Chelate Complexes of Tripodal Tetraamine Ligands Containing Pyridyl Donors: The Steric Basis for the Stability of Chelated Bicarbonate Complexes // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44. – P. 4215-4225.
302. Cavigliasso G., Stranger R., McClintock L.F., Cheyne S., Jaffray P.M., Baxter K.E., Blackman A.G. A computational study of the electronic structure, bonding, and spectral properties of tripodal tetraamine Co(III) carbonate complexes // *Dalton Trans.* – 2008. – P. 2433-2441.
303. Jimenez C.A., Belmar J.B., Alderete J., Delgado F.S., Lopez-Rodriguez M., Pena O., Julve M., Ruiz-Perez C. Cobalt(III) Carbonate and Bicarbonate Chelate Complexes of Tripodal Tetraamine Ligands Containing Pyridyl Donors: The Steric Basis for the Stability of Chelated Bicarbonate Complexes // *Dalton Trans.* – 2007. – P. 2135-2144.

304. Chang H.R., McCusker J.K., Toftlund H., Wilson S.R., Trautwein A.X., Winkler H., Hendrickson D.N. [Tetrakis(2-pyridylmethyl)ethylenediamine]iron(II) perchlorate, the first rapidly interconverting ferrous spin-crossover complex // *J. Am. Chem. Soc.* – 1990. – V. 112. – P. 6814-6827.
305. McCusker J.K., Rheingold A.L., Hendrickson D.N. Variable-Temperature Studies of Laser-Initiated $^5T_2 \rightarrow ^1A_1$ Intersystem Crossing in Spin-Crossover Complexes: Empirical Correlations between Activation Parameters and Ligand Structure in a Series of Polypyridyl Ferrous Complexes // *Inorg. Chem.* – 1996. – V. 35. – P. 2100-2112.
306. Christiansen L., Hendrickson D.N., Toftlund H., Wilson S.R., Xie C.-L. Synthesis and structure of metal complexes of triaza macrocycles with three pendant pyridylmethyl arms // *Inorg. Chem.* – 1986. – V. 25. – P. 2813-2818.
307. Matouzenko G.S., Bousseksou A., Lecocq S., van Koningsbruggen P.J., Perrin M., Kahn O., Collet A. Polymorphism in Spin Transition Systems. Crystal Structure, Magnetic Properties, and Mössbauer Spectroscopy of Three Polymorphic Modifications of [Fe(DPPA)(NCS)₂] [DPPA = (3-Aminopropyl)bis(2-pyridylmethyl)amine] // *Inorg. Chem.* – 1997. – V. 36. – P. 5869-5879.
308. Matouzenko G.S., Bousseksou A., Borshch S.A., Perrin M., Zein S., Salmon L., Molnar G., Lecocq S. Cooperative Spin Crossover and Order–Disorder Phenomena in a Mononuclear Compound [Fe(DAPP)(abpt)](ClO₄)₂ [DAPP = [Bis(3-aminopropyl)(2-pyridylmethyl)amine], abpt = 4-Amino-3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole] // *Inorg. Chem.* – 2004. – V. 43. – P. 227-236.
309. Matouzenko G.S., Luneau D., Molnar G., Ould-Moussa N., Zein S., Borshch S.A., Bousseksou A., Averseng F. A Two-Step Spin Transition and Order–Disorder Phenomena in the Mononuclear Compound [Fe(Hpy-DAPP)](BF₄)₂ // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2006. – P. 2671-2682.
310. Matouzenko G.S., Borshch S.A., Jeanneau E., Bushuev M.B. Spin Crossover in a Family of Iron(II) Complexes with Hexadentate ligands: Ligand Strain as a Factor Determining the Transition Temperature // *Chem. – Eur. J.* – 2009. – V. 15, № 5. – P. 1252-1260.
311. Matouzenko G., Borshch S., Jeanneau E., Bushuev M. Ligand strain effects as a factor determining the spin crossover temperature // *Abstracts of ICMC-2008*. P8.25. P. 217.
312. Bushuev M.B., Jeanneau E., Luneau D., Matouzenko G.S. Spin Crossover in a Mononuclear Compound [Fe(EPPA)(bpym)](ClO₄)₂ (EPPA = N-(2-aminoethyl)-N-(3-aminopropyl)-2-(aminomethyl)pyridine, bpym = 2,2'-Bipyrimidine) : Synthesis, Structure, and Magnetic Properties // *Inorg. Chim. Acta.* – 2007. – V. 360, № 5. – P. 1639-1644.
313. Lavrenova L.G., Shakirova O.G. Spin crossover and thermochromism of iron(II) coordination compounds with 1,2,4-triazoles and *tris*(pyrazol-1-yl)methanes // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2013. – P. 670-682.
314. van Koningsbruggen P.J. Special Classes of Iron(II) Azole Spin Crossover Compounds // *Top. Curr. Chem.* – 2004. – V. 233. – P. 123-149.
315. Garcia Y., Niel V., Carmen Munoz M., Real J. A. Spin Crossover in 1D, 2D and 3D Polymeric Fe(II) Networks // *Top. Curr. Chem.* – 2004. – V. 233. – P. 229-257.
316. Лавренова Л.Г., Икорский В.Н., Варнек В.А., Оглезнева И.М., Ларионов С.В. Спиновый переход в координационных соединениях железа(II) с триазолами // *Коорд. химия.* – 1990. – Т. 16, № 5. – С. 654-661.
317. Lavrenova L.G., Yudina N.G., Ikorskii V.N., Varnek V.A., Oglesneva I.M., Larionov S.V. Spin-crossover and thermochromism in complexes of iron(II) iodide and thiocyanate with 4-amino-1,2,4-triazole // *Polyhedron.* – 1995. – V. 14, N 10. – P. 1333-1337.

318. van Koningsbruggen P.J., Garcia Y., Codjovi E., Lapouyade R., Kahn O., Fournes L., Rabardel L. Non-classical FeII spin-crossover behaviour in polymeric iron(II) compounds of formula $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{X}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (NH_2trz = 4-amino-1,2,4-triazole; X = derivatives of naphthalene sulfonate) // *J. Mater. Chem.* – 1997. – V. 7, N 10. – P. 2069-2075.
319. Garcia Y., Koningsbruggen P.J., Lapouyade R., Fournes L., Rabardel L., Kahn O., Ksenofontov V., Levchenko G., Gutlich P. Influences of temperature, pressure, and lattice solvents on the spin transition regime of the polymeric compound $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3]\text{A}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (hyetrz = 4-(2'-hydroxyethyl)-1,2,4-triazole and A^- = 3-nitrophenyl sulfonate) // *Chem. Mater.* – 1997. – V. 10. – P. 2426-2433.
320. Garcia Y., Moscovici J., Michalowicz A., Ksenofontov V., Levchenko G., Bravic G., Chasseau D., Gütlich P. A Spin Transition Molecular Material with a Wide Bistability Domain // *Chem. Eur. J.* – 2002. – V. 8, No 21. – P. 4992-5000.
321. Roubeau O., Haasnoot J.G., Codjovi E., Varret F., Reedijk J. Spin Transition Regime in New One-Dimensional Polymeric Iron(II) Compounds. Importance of the Water Content for the Thermal and Optical Properties // *Chem. Mater.* – 2002. – V. 14, No. 6. – P. 2559-2566.
322. Roubeau O., Gomez J.M.A., Balskus E., Kolnaar J.J.A., Haasnoot J.G., Reedijk J. Spin-transition behaviour in chains of Fe-II bridged by 4-substituted 1,2,4-triazoles carrying alkyl tails // *New J. Chem.* – 2001. – V. 25, N 1. – P. 144-150.
323. Kolnaar J., van Dijk G., Kooijman H., Spek A., Ksenofontov V., Gutlich P., Haasnoot J., Reedijk J. Synthesis, structure, magnetic behavior, and Mossbauer spectroscopy of two new iron(II) spin-transition compounds with the ligand 4-isopropyl-1,2,4-triazole. X-ray structure of $[\text{Fe}_3(4\text{-isopropyl-1,2,4-triazole})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tosylate})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Inorg. Chem.* – 1997. – V. 36. – P. 2433-2440.
324. Kolnaar J. Molecular magnetic materials, spin transition and spin offs // *Ridderkerk: Ridderprint.* 1998.
325. Лавренова Л.Г., Кириллова Е.В., Икорский В.Н., Шведенков Ю.Г., Варнек В.А., Шелудякова Л.А., Ларионов С.В. Комплексы железа(II) с 4-R-1,2,4-триазолами (R = этил, пропил), обладающие спиновым переходом $^1\text{A}_1 \leftrightarrow ^5\text{T}_2$ // *Коорд. химия.* – 2001. – Т. 27, № 1. – С. 51-56.
326. Vos G., Febre R.A., de Graaf R.A.G., Haasnoot J.G., Reedijk J. Unique high-spin - low-spin transition of the central ion in a linear, trinuclear iron(II) triazole compounds // *J. Am. Chem. Soc.* – 1983. – V. 105. – P. 1682-1683.
327. Лавренова Л.Г., Шакирова О.Г., Шведенков Ю.Г., Икорский В.Н., Варнек В.А., Шелудякова Л.А., Ларионов С.В. Новые комплексы железа(II) с 1,2,4-триазолом и 4-амино-1,2,4-триазолом, обладающие спиновым переходом $^1\text{A}_1 \leftrightarrow ^5\text{T}_2$ // *Коорд. химия.* – 1999. – Т. 25, № 2. – С. 208-213.
328. Лавренова Л.Г., Шакирова О.Г., Икорский В.Н., Варнек В.А., Шелудякова Л.А., Ларионов С.В. Исследование спинового перехода $^1\text{A}_1 \leftrightarrow ^5\text{T}_2$ в новых термохромных комплексах железа(II) с 1,2,4-триазолом и 4-амино-1,2,4-триазолом // *Коорд. химия.* – 2003. – Т. 29, № 1. – С. 24-30.
329. Шакирова О.Г., Лавренова Л.Г., Икорский В.Н., Шведенков Ю.Г., Шелудякова Л.А., Волков В.В., Ларионов С.В. Новые представители перспективных термохромных материалов - комплексов железа(II) с 1,2,4-триазолами, обладающих спиновым переходом $^1\text{A}_1 \leftrightarrow ^5\text{T}_2$ // *Химия в интересах устойчивого развития.* – 2002. – № 6. – С. 795-800.
330. Бушуев М.Б., Лавренова Л.Г., Икорский В.Н., Шведенков Ю.Г., Варнек В.А., Шелудякова Л.А., Ларионов С.В. Синтез и исследование координационных соединений железа(II) с 4-R-1,2,4-триазолами (R=этил, пропил, изопропил) // *Коорд. химия.* – 2004. – Т.30, № 4. – С. 305-311.

331. Бушуев М.Б., Лавренова Л.Г., Шведенков Ю.Г., Вировец А.В., Шелудякова Л.А., Ларионов С.В. Синтез и исследование комплексов перрената железа(II) с 4-пропил-1,2,4-триазолом, обладающих спиновым переходом $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ // Журн. неорган. химии. – 2007. – Т. 52, № 1. – С. 51-56.
332. Бушуев М.Б., Лавренова Л.Г., Шведенков Ю.Г., Варнек В.А., Шелудякова Л.А., Волков В.В., Ларионов С.В. Комплексы $Fe(HTrz)_3V_{10}H_{10} \cdot H_2O$ и $Fe(NH_2Trz)_3V_{10}H_{10} \cdot H_2O$ ($HTrz = 1,2,4$ -триазол, $NH_2Trz = 4$ -амино-1,2,4-триазол). Спиновый переход $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ в комплексе $Fe(HTrz)_3V_{10}H_{10} \cdot H_2O$ // Коорд. химия. – 2008. – Т. 34, № 3. – С. 195-199.
333. Бушуев М.Б., Лавренова Л.Г., Шведенков Ю.Г., Вировец А.В., Шелудякова Л.А., Березовский Г.А., Волков В.В., Ларионов С.В. Спиновый переход $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ в комплексах железа(II) с 1,2,4-триазолами, содержащих анионы ReO_4^- и $V_{10}H_{10}^{2-}$ Тезисы докладов XXII Международной Чугаевской конференции по координационной химии. Кишинев, 2005. С. 98-100.
334. Haasnoot J.G., Vos G., Groeneveld W.L. 1,2,4-triazole complexes, III Complexes of transition metal(II) nitrates and fluoroborates // Z. Naturforsch. B. – 1977. – V. 32B. – P. 1421-1430.
335. Синдицкий В.П., Сокол В.И., Фогельзанг А., Дутов М.Д., Серушкин В.В., Порай-Кошиц М.А., Светлов Б.С. Колебательные спектры и строение координационных соединений металлов с 4-амино-1, 2, 4-триазолом в качестве бидентатного лиганда // Журн. неорг. химии. – 1987. – Т. 32, № 8. – С. 1950-1955.
336. Березовский Г.А., Бушуев М.Б., Лавренова Л.Г. Термодинамические свойства комплексов $Fe(PrTrz)_2Br_2 \cdot 4H_2O$ и $Fe(PrTrz)_2(CF_3SO_3)_2 \cdot 5H_2O$ ($PrTrz = 4$ -пропил-1,2,4-триазол) // Журн. физ. химии. – 2004. – Т. 78, № 11. – С. 1939-1943.
337. Berezovskii G.A., Bushuev M.B., Pishchur D.P., Lavrenova L.G. Heat capacity of polynuclear $Fe(HTrz)_3(V_{10}H_{10}) \cdot H_2O$ and trinuclear $[Fe_3(PrTrz)_6(ReO_4)_4(H_2O)_2](ReO_4)_2$ complexes ($HTrz = 1,2,4$ -triazole, $PrTrz = 4$ -propyl-1,2,4-triazole) manifesting $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ spin transition // J. Therm. Anal. Cal. – 2008. – V. 93, № 3. – P. 999-1002.
338. Березовский Г.А., Пищур Д.П., Бушуев М.Б., Лавренова Л.Г. Теплоемкость комплексов железа(II) с 1,2,4-триазолами Тезисы докладов XV Международной конференции по химической термодинамике в России, Москва, 2005, Т. 1, С. РП-7.
339. Варнек В.А., Лавренова Л.Г. Влияние диспергирования порошков на спиновый переход $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ в комплексах $Fe(II)$ с 4-амино-1,2,4-триазолом // Журн. структ. химии. – 1997. – Т. 38, № 5. – С. 887-892.
340. Варнек В.А., Лавренова Л.Г., Громилов С.А. Исследование методом мессбауэровской спектроскопии влияния замещения атомов железа атомами никеля на спиновый переход $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ в комплексе $Fe(4\text{-амино-}1,2,4\text{-триазол})_3(NO_3)_2$ // Журн. структ. химии. – 1997. – Т. 38, № 4. – С. 704-712.
341. Варнек В.А., Лавренова Л.Г. Исследование методом мессбауэровской спектроскопии природы влияния лиганда и внешнесферного аниона в комплексах железа(II) с 1,2,4-триазолом и 4-амино-1,2,4-триазолом на температуру спинового перехода $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ // Журн. структ. химии. – 1995. – Т. 36, № 1. – С. 120-127.
342. Бауск Н.В., Эренбург С.Б., Мазалов Л.Н., Лавренова Л.Г., Икорский В.Н. Исследование электронного и пространственного строения комплексов нитрата и перхлората *трис*(4-амино-1,2,4-триазол)железа(II) со спиновым переходом // Журн. структ. химии. – 1994. – Т. 35, № 4. – С. 96-104.
343. Лавренова Л.Г., Икорский В.Н., Варнек В.А., Оглезнса И.М., Ларионов С.В. Влияние магнитного разбавления на спиновый переход в комплексе нитрата железа(II) с 4-амино-1,2,4-триазолом // Журн. структ. химии. – 1993. – Т. 34, № 6. – С. 145-151.

344. Варнек В.А., Лавренова Л.Г. Исследование методом мессбауэровской спектроскопии комплексов $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{4-амино-1,2,4-триазол})_3(\text{NO}_3)_2$, обладающих спиновым переходом $^1\text{A}_1 \leftrightarrow ^5\text{T}_2$ // Журн. структ. химии. – 1994. – Т. 35, № 6. – С. 103-112.
345. Шведенков Ю.Г., Икорский В.Н., Лавренова Л.Г., Дребущак В.А., Юдина Н.Г. Исследование спинового перехода $^1\text{A}_1 \leftrightarrow ^5\text{T}_2$ в твердых фазах $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{АТР})_3(\text{NO}_3)_2$ (АТР = 4-амино-1,2,4-триазол) // Журн. структ. химии. – 1997. – Т. 38, № 4. – С. 696-703.
346. Dirtu M.M., Neuhausen C., Naik A.D., Rotaru A., Spinu L., Garcia Y. Insights into the Origin of Cooperative Effects in the Spin Transition of $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$: the Role of Supramolecular Interactions Evidenced in the Crystal Structure of $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // Inorg. Chem. – 2010. – V. 49. – P. 5723-5736.
347. Cantin C., Daubric H., Kliava J., Servant Y., Sommier L., Kahn O. Spin transition polymer with a large hysteresis around room temperature: optical response and electron paramagnetic resonance // J. Phys.: Condens. Matter. – 1998. – V. 10. – P. 7057-7064.
348. Verelst M., Sommier L., Lecante P., Mosset A., Kahn O. Structural Study by Wide-Angle X-ray Scattering of the Spin Transition Molecular Materials $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ and $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ (Htrz = 1,2,4-4*H*-Triazole, trz = 1,2,4-Triazolato) // Chem. Mater. – 1998. – V. 10. – P. 980-985.
349. Kahn O., Sommier L., Codjovi E. Spin transition molecular alloys: an attempt of fine tuning of the transition temperatures // Chem. Mater. – 1997. – V. 9. – P. 3199-3205.
350. Galle G., Degert J., Mauriac C., Etrillard C., Letard J.-F., Freysz E. Nanosecond study of spin state transition induced by a single nanosecond laser shot on $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]$ compounds inside and outside their thermal hysteresis loops // Chem. Phys. Lett. – 2010. – V. 500. – P. 18-22.
351. Galle G., Deldicque D., Degert J., Forestier T., Letard J.-F., Freysz E. Room temperature study of the optical switching of a spin crossover compound inside its thermal hysteresis loop // App. Phys. Lett. – 2010. – V. 96. – 041907/1-041907/3.
352. Ksenofontov V., Garcia Y., Campbell S.J., Boland Y., Lord J.S., Gütllich P. Hysteresis in the spin transition regime of $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ as probed by ZF- μSR // Physica B: Condensed Matter. – 2006. V. 374-375. – P. 126-129.
353. Kershaw Cook L.J., Kulmaczewski R., Cepedes O., Halcrow M.A. Different Spin-State Behaviors in Isostructural Solvates of a Molecular Iron(II) Complex // Chem. – Eur. J. – 2016. – V. 22. – P. 1789-1799.
354. Steinert M., Schneider B., Dechert S., Demeshko S., Meyer F.A Trinuclear Defect-Grid Iron(II) Spin Crossover Complex with a Large Hysteresis Loop that is Readily Silenced by Solvent Vapor // Angew. Chem. Int. Ed. – 2014. – V. 53. – P. 6135–6139.
355. Wang Y.-T., Li S.-T., Wu S.-Q., Cui A.-L., Shen D.-Z., Kou H.-Z. Spin Transitions in Fe(II) Metallogrids Modulated by Substituents, Counteranions, and Solvents // J. Am. Chem. Soc. – 2013. – V. 135. – P. 5942-5945.
356. Costa J.S., Rodríguez-Jiménez S., Craig G.A., Barth B., Beavers C.M., Teat S.J., Aromí G. Three-Way Crystal-to-Crystal Reversible Transformation and Controlled Spin Switching by a Non-porous Molecular Material // J. Am. Chem. Soc. – 2014. – V. 136. – P. 3869-3874.
357. Vreugdenhil W., van Diemen J.H., de Graaff R.A.G., Haasnoot J.G., Reedijk J., van der Kraan A.M., Kahn O., Zarembowitch J. High-spin \leftrightarrow low-spin transition in $(\text{Fe}(\text{NCS})_2(4,4'\text{-bis-1,2,4-triazole})_2)(\text{H}_2\text{O})$. X-ray crystal structure and magnetic, Mossbauer and EPR properties // Polyhedron. – 1990. – V. 9. – P. 2971-2979.

358. Halder G.J., Kepert C.J., Moubaraki B., Murray K.S., Cashion J.D. Guest-Dependent Spin Crossover in a Nanoporous Molecular Framework Material // *Science*. – 2002. – V. 298. – P. 1762-1765.
359. Kanegawa S., Kang S., Sato O. Spin Crossover Behavior of Dinuclear Fe^{II} Complexes with Bis-Tetradentate Bridging-Type Ligands // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2013. – P. 725-729.
360. Miller R.G., Brooker S. Reversible quantitative guest sensing via spin crossover of an iron(II) triazole // *Chem. Sci.* – 2016. – V. 7. – P. 2501-2505.
361. Yang F.-L., Chen X., Wu W.-H., Zhang J.-H., Zhao X.-M., Shi Y.-H., Shen F. Spin switching in tris(8-aminoquinoline)iron(II)(BPh₄)₂: quantitative guest-losing dependent spin crossover properties and single-crystal-to-single-crystal transformation // *Dalton Trans.* – 2019. – V. 48. – P. 231-241.
362. Garcia-Lopez V., Palacios-Corella M., Abherve A., Pellicer-Carreno I., Desplanches C., Clemente-Leon M., Coronado E. Spin-crossover compounds based on iron(II) complexes of 2,6-bis(pyrazol-1-yl)pyridine (bpp) functionalized with carboxylic acid and ethyl carboxylic acid // *Dalton Trans.* – 2018. – V. 47. – P. 16958-16968.
363. Sun X.-P., Wei R.-J., Yao Z.-S., Tao J. Solvent Effects on the Structural Packing and Spin-Crossover Properties of a Mononuclear Iron(II) Complex // *Crystal Growth & Design*. – 2018. – V. 18, No 11. – P. 6853-6862.
364. Meng Y., Dong Y.-J., Yan Z., Chen Y.-C., Song X.-W., Li Q.-W., Zhang C.-L., Ni Z.-P., Tong M.-L. A New Porous Three-Dimensional Iron(II) Coordination Polymer with Solvent-Induced Reversible Spin-Crossover Behavior // *Crystal Growth & Design*. – 2018. – V. 18, No 9. – P. 5214-5219.
365. del Carmen Gimenez-Lopez M., Clemente-Leon M., Gimenez-Saiz C. Unravelling the spin-state of solvated [Fe(bpp)₂]²⁺ spin-crossover complexes: structure-function relationship // *Dalton Trans.* – 2018. – V. 47, No 31. – P. 10453-10462.
366. Drahos B., Travnicek Z. Spin crossover Fe(II) complexes of a cross-bridged cyclam derivative // *Dalton Trans.* – 2018. – V. 47, No 17. – P. 6134-6145.
367. Fumanal M., Jimenez-Gravalos F., Ribas-Arino J., Vela S. Lattice-Solvent Effects in the Spin-Crossover of an Fe(II)-Based Material. The Key Role of Intermolecular Interactions between Solvent Molecules // *Inorg. Chem.* – 2017. – V. 56, No 8. – P. 4474-4483.
368. Herold C.F., Shylin S.I., Rentschler E. Solvent-dependent SCO Behavior of Dinuclear Iron(II) Complexes with a 1,3,4-Thiadiazole Bridging Ligand // *Inorg. Chem.* – 2016. – V. 55, No 13. – P. 6414-6419.
369. Vela S., Gourlaouen C., Fumanal M., Ribas-Arino J. Disclosing the ligand- and solvent-induced changes on the spin transition and optical properties of Fe(II)-indazolylpyridine complexes // *Magnetochemistry*. – 2016. – V. 2, No 1. – P. 1-17.
370. Rodríguez-Jiménez S., Feltham H.L.C., Brooker S. Non-Porous Iron(II)-Based Sensor: Crystallographic Insights into a Cycle of Colorful Guest-Induced Topotactic Transformations // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2016. – V. 55. – P. 15067-15071.
371. Hosoya K., Nishikiori S., Takahashi M., Kitazawa T. Spin-Crossover Behavior of Hofmann-Type-Like Complex Fe(4,4'-bipyridine)Ni(CN)₄·nH₂O Depending on Guest Species // *Magnetochemistry*. – 2016. – V. 2. – 8.
372. Kulmaczewski R., Olguín J., Kitchen J. A., Feltham H.L.C., Jameson G.N.L., Tallon J.L., Brooker S. Remarkable Scan Rate Dependence for a Highly Constrained Dinuclear Iron(II) Spin Crossover Complex with a Wide Thermal Hysteresis Loop // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136. – P. 878-881.
373. Икорский В.Н. Влияние воды на спиновые переходы в комплексах Fe(II) с триазолами // *Доклады Академии Наук*. – 2001. – Т. 377, № 3. – С. 353-355.

374. Roubeau O., Castro M., Burriel R., Haasnoot J.G., Reedijk J. Calorimetric investigation of tria-zole-bridged Fe(II) spin-crossover one-dimensional materials: Measuring the cooperativity // *J. Phys. Chem. B.* – 2011. – V. 115, N 12. – P. 3003-3012.
375. Bushuev M.B., Pishchur D.P., Korolkov I.V., Vinogradova K.A. Prototypical iron(II) complex with 4-amino-1,2,4-triazole reinvestigated: an unexpected impact of water on spin crossover // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2017. – V. 19. – P. 4056-4068.
376. Bushuev M.B., Pishchur D.P., Korolkov I.V., Vinogradova K.A. Reinvestigation of spin crossover in prototypical iron(II) complex with 4-amino-1,2,4-triazole IX International Voevodsky Conference Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes (VVV-100), Novosibirsk, Russia, June 25-30, 2017, P. 113.
377. Bushuev M.B., Pishchur D.P., Korolkov I.V., Vinogradova K.A. Spin crossover in a prototypical iron(II) complex with 4-amino-1,2,4-triazole: a reinvestigation 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry, 4th Conference-School for Young Researchers “Physicochemical Methods in Coordination Chemistry” October 2-6, 2017, N. Novgorod, Russia. P272.
378. Vinogradova K.A., Pishchur D.P., Korolkov I.V., Bushuev M.B. Prototypical iron(II) complex with 4-amino-1,2,4-triazole: an unexpected impact of water on thermal hysteresis and cooperativity of spin crossover EICC-4 4th EuChemS Inorganic Chemistry Conference, Copenhagen July 2nd - July 5th 2017, Po_4.
379. Бессергенов В.Г., Березовский Г.А., Лавренова Л.Г., Ларионов С.В. Термодинамические свойства координационных соединений нитратов железа(II) и меди(II) с 4-амино-1,2,4-триазолом // *Журн. физ. химии.* – 1997. – Т. 71, № 5. – С. 809-813.
380. Шакирова О.Г., Лавренова Л.Г., Шведенков Ю.Г., Икорский В.Н., Варнек В.А., Шелудякова Л.А., Варанд В.Л., Кригер Т.А., Ларионов С.В. Спиновый переход $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ в твердых фазах $Fe(TP)_{3x}(ATP)_{3-3x}(NO_3)_2 \cdot H_2O$, где TP = 1,2,4-триазол; ATP = 4-амино-1,2,4-триазол // *Журн. структ. химии.* – 2000. – Т. 41, № 5. – С. 264-273.
381. Лавренова Л.Г. Синтез координационных соединений переходных металлов с полиазотсодержащими гетероциклическими лигандами и спиновое состояние центрального атома // *Дисс... доктора химич. наук: ИНХ СО РАН, Новосибирск. 1995. 393с.*
382. Vinogradova K., Pishchur D., Korolkov I., Bushuev M. Prototypical iron(II) complex with 4-amino-1,2,4-triazole and its composites with polystyrene: an unexpected impact of water on thermal hysteresis // III International Conference «Spin Physics, Spin Chemistry, Spin Technology (SPCT-2018)»: Book of Abstracts, September, 10-15, Novosibirsk, 2018, P. 127.
383. Feltham H.L.C., Barltrop A.S., Brooker S. Spin crossover in iron(II) complexes of 3,4,5-trisubstituted-1,2,4-triazole (Rdpt), 3,5-di-substituted-1,2,4-triazolate (dpt⁻), and related ligands // *Coord. Chem. Rev.* – 2017. – V. 344. – P. 26-53.
384. Kitchen J.A., Brooker S. Spin crossover in iron(II) complexes of 3,5-di(2-pyridyl)-1,2,4-triazoles and 3,5-di(2-pyridyl)-1,2,4-triazolates // *Coord. Chem. Rev.* – 2008. – V. 252. – № 18–20. – P. 2072-2092.
385. Бушуев М.Б., Кривопалов В.П., Далецкий В.А., Варнек В.А., Шелудякова Л.А., Юшина И.В., Шкурко О.П. Высокоспиновый комплекс $[FeL_2(NCS)_2] \cdot H_2O$ (L = 3,5-ди(пиримидин-2-ил)-4H-1,2,4-триазол-4-амин. Синтез и свойства // *Журн. общей химии.* – 2010. – Т. 80, № 8. – С. 1391-1397.
386. Кривопалов В.П., Бушуев М.Б., Гатилов Ю.В., Шкурко О.П. Синтез симметричных ди(пиримидин-2-ил)-1,2,4-триазолов и ди(пиримидин-2-ил)-1,2,4,5-тетразинов // *Изв. Акад. наук, Сер. хим.* – 2010. – Т. 59, № 9. – С. 1760-1768.

387. Sorai M., Seki S. Phonon coupled cooperative low-spin $^1A_1 \leftrightarrow$ high-spin 5T_2 transition in $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ and $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$ crystals // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1974. – V. 35, № 4. – P. 555-570.
388. Tuchagues J.-P., Bousseksou A., Molnar G., McGarvey J.J., Varret F. The Role of Molecular Vibrations in the Spin Crossover Phenomenon // *Top. Curr. Chem.* – 2004. – V. 235. – P. 85-103.
389. König E., Madeja K. $^5T_2-^1A_1$ Equilibria in some iron(II)-bis(1,10-phenanthroline) complexes // *Inorg. Chem.* – 1967. – V. 6, № 1. – P. 48-55.
390. König E., Madeja K., Watson K.J. Reversible Quintet-Singlet Transition in Dithiocyanato-bis(2,2'-dipyridyl)iron(II) // *J. Am. Chem. Soc.* – 1968. – V. 90, № 5. – P. 1146-1153.
391. Moliner N., Muñoz M.C., van Koningsbruggen P.J., Real J.A. Spin crossover in six-coordinate $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCX})_2]$ compounds with $\text{L} = \text{DPQ} = 2,3\text{-bis}(2'\text{-pyridyl})\text{-quinoxaline}$, $\text{ABPT} = 4\text{-amino-3,5-bis}(\text{pyridin-2-yl})\text{-1,2,4-triazole}$ and $\text{X} = \text{S, Se}$: synthesis, magnetic properties and single crystal studies // *Inorg. Chim. Acta.* – 1998. – V. 274, № 1. – P. 1-6.
392. Moliner N., Muñoz M.C., Létard S., Létard J.-F., Solans X., Burriel R., Castro M., Kahn O., Real J.A. Spin-crossover in the $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCX})_2]$ ($\text{X}=\text{S, Se}$) system: structural, magnetic, calorimetric and photomagnetic studies // *Inorg. Chim. Acta.* – 1999. – V. 291, № 1-2. – P. 279-288.
393. Gaspar A.B., Muñoz M.C., Moliner N., Ksenofontov V., Levchenko G., Gutlich P., Real J.A. Polymorphism and pressure driven thermal spin crossover phenomenon in $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCX})_2]$ ($\text{X}=\text{S, and Se}$): synthesis, structure and magnetic properties // *Monatsh. Chem.* – 2003. – V. 134, № 2. – P. 285-294.
394. Kershaw Cook L.J., Mohammed R., Sherborne G., Roberts T.D., Alvarez S., Halcrow M.A. Spin state behavior of iron(II)/dipyrazolylpyridine complexes. New insights from crystallographic and solution measurements // *Coord. Chem. Rev.* – 2015. – V. 289-290. – P. 2–12.
395. Halcrow M.A. The synthesis and coordination chemistry of 2,6-bis(pyrazolyl)pyridines and related ligands — Versatile terpyridine analogues // *Coord. Chem. Rev.* – 2005. – V. 249. – P. 2880-2908.
396. Halcrow M.A. Using one spin-transition to trigger another in solid solutions of two different spin-crossover complexes // *Chem. Commun.* – 2010. – P. 4761-4763.
397. Olguín J., Brooker S. Spin crossover active iron(II) complexes of selected pyrazole-pyridine/pyrazine ligands // *Coord. Chem. Rev.* – 2011. – V. 255. – P. 203-240.
398. Holland J.M., McAllister J.A., Lu Z., Kilner C.A., Thornton-Pett M., Halcrow M.A. An unusual abrupt thermal spin-state transition in $[\text{FeL}_2][\text{BF}_4]_2$ [$\text{L} = 2,6\text{-di}(\text{pyrazol-1-yl})\text{pyridine}$] // *Chem. Commun.* – 2001. – P. 577–578.
399. Money V.A., Radosavljevic Evans I., Halcrow M.A., Goeta A.E., Howard J.A.K. Light induced excited high spin-state trapping in $[\text{FeL}_2](\text{BF}_4)_2$ ($\text{L} = 2,6\text{-di}(\text{pyrazol-1-yl})\text{pyridine}$) // *Chem. Commun.* – 2003. – P. 158-159.
400. Money V.A., Elhaik J., Halcrow M.A., Howard J.A.K. The thermal and light induced spin transition in $[\text{FeL}_2](\text{BF}_4)_2$ ($\text{L} = 2,6\text{-dipyrazol-1-yl-4-hydroxymethylpyridine}$) // *Dalton Trans.* – 2004. – P. 1516-1518.
401. Elhaik J., Kilner C.A., Halcrow M.A. An iron(II) complex salt that crystallises in three crystal forms, one of which undergoes a sterically controlled incomplete spin-state transition on cooling // *Cryst. Eng. Comm.* – 2005. – V. 7. – P. 151-157.
402. Elhaik J., Evans D.J., Kilner C.A., Halcrow M.A. A structural, magnetic and Mössbauer spectroscopic study of an unusual angular Jahn–Teller distortion in a series of high-spin iron(II) complexes // *Dalton Trans.* – 2005. – P. 1693-1700.

403. Elhaik J., Kilner C.A., Halcrow M.A. Structural diversity in iron(II) complexes of 2,6-di(pyrazol-1-yl)pyridine and 2,6-di(3-methylpyrazol-1-yl)pyridine // Dalton Trans. – 2006. – P. 823-830.
404. Rajadurai C., Schramm F., Brink S., Fuhr O., Ghafari M., Kruk R., Ruben M. Spin Transition in a Chainlike Supramolecular Iron(II) Complex // Inorg. Chem. – 2006. – V. 45. – P. 10019-10021.
405. Rajadurai C., Fuhr O., Kruk R., Ghafari M., Hahn H., Ruben M. Above room temperature spin transition in a metallo-supramolecular coordination oligomer/polymer // Chem. Commun. – 2007. – P. 2636-2638.
406. Rajadurai C., Qu Z., Fuhr O., Gopalan B., Kruk R., Ghafari M., Ruben M. Lattice-solvent controlled spin transitions in iron(II) complexes // Dalton Trans. – 2007. – P. 3531-3537.
407. Carbonera C., Kilner C.A., Létard J.F., Halcrow M.A. Anion doping as a probe of cooperativity in the molecular spin-crossover compound $[\text{FeL}_2][\text{BF}_4]_2$ ($\text{L} = 2,6\text{-di}\{\text{pyrazol-1-yl}\}\text{pyridine}$) // Dalton Trans. – 2007. – P. 1284-1292.
408. Pritchard R., Kilner C.A., Halcrow M.A. Iron(II) complexes with a terpyridine embrace packing motif show remarkably consistent cooperative spin-transitions // Chem. Commun. – 2007. – P. 577-579.
409. Money V.A., Carbonera C., Elhaik J., Halcrow M.A., Howard J.A.K., Létard J.-F. Interplay Between Kinetically Slow Thermal Spin-Crossover and Metastable High-Spin State Relaxation in an Iron(II) Complex with Similar $T_{1/2}$ and $T(\text{LIESST})$ // Chem. – Eur. J. – 2007. – V. 13. – P. 5503-5514.
410. Madhu N.T., Salitros I., Schramm F., Klyatskaya S., Fuhr O., Ruben M. Above room temperature spin transition in a series of iron(II) bis(pyrazolyl)pyridine compounds // C. R. Chim. – 2008. – V. 11. – P. 1166-1174.
411. Chandrasekar R., Schramm F., Fuhr O., Ruben M. An Iron(II) Spin-Transition Compound with Thiol Anchoring Groups // Eur. J. Inorg. Chem. – 2008. – P. 2649-2653.
412. Pritchard R., Lazar H., Barrett S.A., Kilner C.A., Asthana S., Carbonera C., Létard J.-F., Halcrow M.A. Thermal and light-induced spin-transitions in iron(II) complexes of 2,6-bis(4-halopyrazolyl)pyridines: the influence of polymorphism on a spin-crossover compound // Dalton Trans. – 2009. – P. 6656-6666.
413. Pritchard R., Kilner C.A., Barrett S.A., Halcrow M.A. Two new 4',4''-disubstituted dipyrazolylpyridine derivatives, and the structures and spin states of their iron(II) complexes // Inorg. Chim. Acta. – 2009. – V. 362. – P. 4365-4371.
414. Haryono M., Heinemann F.W., Petukhov K., Gieb K., Muller P., Grohmann A. Parallel Crystallization of a “Static” and a Spin-Crossover Polymorph of an Iron(II) Complex from the Same Solution // Eur. J. Inorg. Chem. – 2009. – P. 2136-2143.
415. Tovee C.A., Kilner C.A., Thomas J.A., Halcrow M.A. Co-crystallising two functional complex molecules in a terpyridine embrace lattice // Cryst. Eng. Comm. – 2009. – P. 2069-2077.
416. Tovee C.A., Kilner C.A., Barrett S.A., Thomas J.A., Halcrow M.A. A Back-to-Back Ligand with Dipyrazolylpyridine and Dipicolylamine Metal-Binding Domains // Eur. J. Inorg. Chem. – 2010. – P. 1007-1012.
417. Salitros I., Pavlik J., Boca R., Fuhr O., Rajadurai C., Ruben M. Supramolecular lattice-solvent control of iron(II) spin transition parameters // Cryst. Eng. Comm. – 2010. – V. 12. – P. 2361-2368.
418. González-Prieto R., Fleury B., Schramm F., Zoppellaro G., Chandrasekar R., Fuhr O., Lebedkin S., Kappes M., Ruben M. Tuning the spin-transition properties of pyrene-decorated 2,6-bispyrazolylpyridine based Fe(II) complexes // Dalton Trans. – 2011. – V. 40. – P. 7564-7570.

419. Chastanet G., Tovee C.A., Hyett G., Halcrow M.A., Létard J.-F. Photomagnetic studies on spin-crossover solid solutions containing two different metal complexes, $[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2]_x[\text{M}(\text{terpy})_2]_{1-x}[\text{BF}_4]_2$ ($\text{M} = \text{Ru}$ or Co) // *Dalton Trans.* – 2012. – V. 41. – P. 4896-4902.
420. Capel Berdiell I., Kulmaczewski R., Cespedes O., Halcrow M.A. An Incomplete Spin Transition Associated with a $Z'=1 \rightarrow Z'=24$ Crystallographic Symmetry Breaking // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2018. – V. 24, N 20. – P. 5055-5059.
421. Deeth R.J., Halcrow M.A., Kershaw Cook L.J., Raithby P.R. Ab Initio Ligand Field Molecular Mechanics and the Nature of Metal-Ligand π -Bonding in Fe(II) 2,6-di(pyrazol-1-yl)pyridine Spin Crossover Complexes // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2018. – V. 24, N 20. – P. 5204-5212
422. Kulmaczewski R., Trzop E., Kershaw Cook L.J., Collet E., Chastanet G., Halcrow M.A. The role of symmetry breaking in the structural trapping of light-induced excited spin states // *Chem. Commun.* – 2017. – V. 53. – P. 13268-13271
423. Halcrow M.A., Chastanet G. Spin-crossover and the LIESST effect in $[\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}(\text{bpp})_2][\text{BF}_4]_2$ ($1.00 \geq x \geq 0.77$). Comparison with bifunctional solid solutions of iron and cobalt spin-crossover centers // *Polyhedron.* – 2017. – V. 136. – P. 5-12.
424. Shepherd H.J., Tonge G., Hatcher L.E., Bryant M.J., Knichal J.V., Raithby P.R., Halcrow M.A., Kulmaczewski R., Gagnon K.J., Teat S.J. A High Pressure Investigation of the Order-Disorder Phase Transition and Accompanying Spin Crossover in $[\text{FeL}^1_2](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{L}^1 = 2,6\text{-bis}\{3\text{-methylpyrazol-1-yl}\}\text{-pyrazine}$) // *Magnetochemistry.* – 2016. – V. 2, N 1. – 9.
425. Kershaw Cook L.J., Kulmaczewski R., Cespedes O., Halcrow M.A. Different Spin-State Behaviors in Isostructural Solvates of a Molecular Iron(II) Complex // *Chem. – Eur. J.* – 2016. – V. 22, N 5. – P. 1789–1799.
426. Kershaw Cook L.J., Halcrow M.A. Synthesis of 4-Hydroxy-2,6-di(pyrazol-1-yl)pyridine, and the Spin State Behaviour of Its Iron(II) Complex Salts // *Magnetochemistry.* – 2015. – V. 1. – P. 3-16.
427. Kershaw Cook L.J., Fisher J., Harding L.P., Halcrow M.A. An iron(II) spin-crossover metallacycle from a back-to-back bis-[dipyrazolylpyridine] // *Dalton. Trans.* – 2015. – V. 44. – P. 9417-9425.
428. Pukenas L., Benn F., Lovell E., Santoro A., Kershaw Cook L.J., Halcrow M.A., Evans S.D. Bead-like structures and self-assembled monolayers from 2,6-dipyrazolylpyridines and their iron(II) complexes // *J. Mater. Chem. C.* – 2015. – V. 3. – P. 7890-7896.
429. Kershaw Cook L.J., Kulmaczewski R., Barrett S.A., Halcrow M.A. Iron(II) complexes of 4-sulfanyl-, 4-sulfinyl- and 4-sulfonyl-2,6-dipyrazolylpyridine ligands. A subtle interplay between spin-crossover and crystallographic phase changes // *Inorg. Chem. Front.* – 2015. – V. 2. – P. 662-670.
430. Kershaw Cook L.J., Thorp-Greenwood F.L., Comyn T.P., Cespedes O., Chastanet G., Halcrow, M.A. Unexpected Spin-Crossover and a Low-Pressure Phase Change in an Iron(II)/Dipyrazolylpyridine Complex Exhibiting a High-Spin Jahn–Teller Distortion // *Inorg. Chem.* – 2015. – V. 54, N 13. – P. 6319-6330.
431. Kershaw Cook L.J., Shepherd H.J., Comyn T.P., Baldé C., Cespedes O., Chastanet G., Halcrow M.A. Decoupled Spin Crossover and Structural Phase Transition in a Molecular Iron(II) Complex // *Chem. – Eur. J.* – 2015. – V. 21, N 12, – P. 4805-4816.
432. Kershaw Cook L.J., Halcrow M.A. Doping ruthenium complexes into a molecular spin-crossover material // *Polyhedron.* – 2015. – V. 87. – P. 91-97.
433. Santoro A., Kershaw Cook L.J., Kulmaczewski R., Barrett S.A., Cespedes O., Halcrow M.A. Iron(II) Complexes of Tridentate Indazolylpyridine Ligands: Enhanced Spin-Crossover Hysteresis and Ligand-Based Fluorescence // *Inorg. Chem.* – 2015. – V. 54, N 2. – P. 682-693.

434. Elhaïk J., Kilner C.A., Halcrow M.A. Insight into Structure: Function Relationships in a Molecular Spin-Crossover Crystal, from a Related Weakly Cooperative Compound // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2014. – V. 2014, N 26. – P. 4250-4253.
435. Money V.A., Costa J.S., Marcén S., Chastanet G., Elhaïk J., Halcrow M.A., Howard J.A.K., Létard J.-F. A photomagnetic study of three iron(II) compounds containing ligands from the 2,6-di(pyrazol-1-yl)pyridine series // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – V. 391. – P. 273-277.
436. Carbonera C., Costa J.S., Money V.A., Elhaïk J., Howard J.A.K., Halcrow M.A., Létard J.-F. Photomagnetic properties of iron(II) spin crossover complexes of 2,6-dipyrazolylpyridine and 2,6-dipyrazolylpyrazine ligands // *Dalton Trans.* – 2006. – P. 3058-3066.
437. Elhaïk J., Money V.A., Barrett S.A., Kilner C.A., Evans I. R., Halcrow M.A. The spin-states and spin-crossover behaviour of iron(II) complexes of 2,6-dipyrazol-1-ylpyrazine derivatives // *Dalton Trans.* – 2003. – P. 2053-2060.
438. Money V.A., Evans I. R., Elhaïk J., Halcrow M.A., Howard J.A.K. An X-ray powder diffraction study of the spin-crossover transition and structure of bis(2,6-dipyrazol-1-ylpyrazine)iron(II) perchlorate // *Acta Crystallogr., Sect. B.* – 2004. – V. 60. – P. 41-45.
439. Kilner C.A., Halcrow M.A. An iron(II) complex of 2,6-di(pyrazol-1-yl)pyrazine that crystallises in three forms, two of which exhibit an unusual angular Jahn–Teller distortion// *Polyhedron.* – 2006. – V. 25. – P. 235-240.
440. Money V.A., Elhaïk J., Radosavljevic Evans I., Halcrow M.A., Howard J.A.K. A study of the thermal and light induced spin transition in $[\text{FeL}_2](\text{BF}_4)_2$ and $[\text{FeL}_2](\text{ClO}_4)_2$ L = 2,6-di(3-methylpyrazol-1-yl)-pyrazine // *Dalton Trans.* – 2004. – P. 65–69.
441. Mohammed R., Chastanet G., Tuna F., Malkin T. L., Barrett S.A., Kilner C.A., Létard J.-F., Halcrow M. A., Synthesis of 2,6-Di(pyrazol-1-yl)pyrazine Derivatives and the Spin-State Behavior of Their Iron(II) Complexes // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2013. – V. 2013, N 5-6. – P. 819-831.
442. Bushuev M.B., Krivopalov V.P., Nikolaenkova E.B., Daletsky V.A., Berezovskii G.A., Sheludyakova L.A., Varnek V. A. Spin crossover complex $[\text{FeL}^1_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (L^1 = 4-methyl-2,6-bis(1*H*-pyrazol-1-yl)pyrimidine): Synthesis and properties // *Polyhedron.* – 2012. – V. 43, № 1. – P. 81-88.
443. Bushuev M.B., Daletsky V.A., Pishchur D.P., Berezovskii G.A., Gatilov Y.V., Korol'kov I.V., Sheludyakova L.A., Varnek V.A., Nikolaenkova E.B., Krivopalov V.P. Iron(II) spin crossover complexes with hybrid pyrimidine-based ligands: Tuning of ligand field//Abstracts of the 7th Russian-French Workshop on Nanosciences and Nanotechnologies, Novosibirsk, 3–6 June 2013, P. 52.
444. Bushuev M.B., Daletsky V.A., Pishchur D.P., Gatilov Y.V., Korolkov I.V., Nikolaenkova E.B., Krivopalov V. P. Unprecedented bistability domain and interplay between spin crossover and polymorphism in a mononuclear iron(II) complex // *Dalton Trans.* – 2014. – V. 43, № 10. – P. 3906-3910.
445. Bushuev M.B., Pishchur D.P., Logvinenko V.A., Gatilov Y.V., Korolkov I.V., Shundrina I.K., Nikolaenkova E.B., Krivopalov V.P. A mononuclear iron(II) complex: cooperativity, kinetics and activation energy of the solvent-dependent spin transition // *Dalton Trans.* – 2016. – V. 45, № 1. – P. 107-120.
446. Bushuev M., Daletsky V., Pischur D., Korol'kov I., Gatilov Yu., Nikolaenkova E., Krivopalov V. Iron(II) complexes with pyrazolylpyrimidines: interplay between spin crossover and polymorphism // International conference “Organometallic and Coordination Chemistry: Fundamental and Applied Aspects”, September 1–7 2013, N. Novgorod, Russia, O10.
447. Bushuev M.B., Pishchur D.P., Gatilov Y.V., Korolkov I.V., Shundrina I.K., Nikolaenkova E.B., Krivopalov V.P. Spin crossover, polymorphism and solvatomorphism in a mononuclear pyrimi-

- dine-based iron(II) complex // VI Razuvaev lectures, “Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges”, September 18–23 2015, N. Novgorod, Russia, P23.
448. Haddad M.S., Federer W., Lynch M.W., Hendrickson D.N. // *Inorg. Chem.* – 1981. – V. 20. – P. 131-139.
449. Колмогоров А.Н. К статистической теории кристаллизации металлов // *Изв. АН СССР Сер. матем.* – 1937. – Т. 1, № 3. – С. 355-359.
450. Avrami M. Kinetics of Phase Change. I* General Theory // *J. Chem. Phys.* – 1939. – V. 7. – P. 1103-1112.
451. Johnson W. A., Mehl R. F. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth // *Trans. Am. Inst. Min. Eng.* – 1939. – V. 135. – P. 416-458.
452. Blázquez J.S., Conde C.F., Conde A. Cellular automata simulations on nanocrystallization processes: From instantaneous growth approximation to limited growth // *J. Non-Crystalline Solids.* – 2011. – V. 357. – P. 2833-2839.
453. Lorenzo A.T., Arnal M.L., Albuérne J., Müller A. DSC isothermal polymer crystallization kinetics measurements and the use of the Avrami equation to fit the data: Guidelines to avoid common problems // *Polymer Test.* – 2007. – V. 26. – P. 222-231.
454. van Leeuwen Y., Vooijs S., Sietsma J., van der Zwaag S. The Effect of Geometrical Assumptions in Modeling Solid-State Transformation Kinetics // *Metallurg. Mater. Trans. A.* – 1998. – V. 29A. – P. 2925-2931.
455. J.W. Christian, *The theory of transformations in metals and alloys*; Pergamon Press: Oxford, 1975.
456. Bedoui S., Nicolazzi W., Zheng S., Bonnet S., Molnár G., Bousseksou A. Impact of single crystal properties on nucleation and growth mechanisms of a spin transition // *Polyhedron.* – 2015. – V. 87. – P. 411-416.
457. Bushuev M.B., Krivopalov V.P., Nikolaenkova E.B., Vinogradova K.A., Gatilov Y.V., Hysteretic spin crossover in isomeric iron(II) complexes // *Dalton Trans.* – 2018. – V. 47. – P. 9585-9591.
458. Николаенкова Е.Б., Бушуев М.Б., Кривоपालов В.П. 2-(Азинил)-4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидины и 4-(азинил)-2-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидины: изомерные тридентатные лиганды для синтеза комплексов железа(II), демонстрирующих спиновый переход // Всероссийская научная конференция с международным участием «Современные проблемы органической химии», 5-9 июня, 2017, Новосибирск, С. 162.
459. Vinogradova K., Krivopalov V., Nikolaenkova E., Gatilov Y., Bushuev M. Hysteretic spin crossover in isomeric iron(II) complexes // III International Conference «Spin Physics, Spin Chemistry, Spin Technology (SPCT-2018)»: Book of Abstracts, September, 10-15, Novosibirsk, 2018, P. 126.
460. O. Kahn, *Molecular magnetism*, Wiley-VCH, 1993.
461. Sugahara A., Enomoto M., Kojima N. Isomerization effect of counter anion on the spin crossover transition in $[\text{Fe}(4\text{-NH}_2\text{trz})_3](\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ // *Journal of Physics: Conference Series.* – 2010. – V. 217. – 012128.
462. Schäfer B., Greisch J.-F., Faus I., Bodenstern T., Salitros I., Fuhr O., Fink K., Schuenemann V., Kappes M. M., Ruben M. Divergent Coordination Chemistry: Parallel Synthesis of [2×2] Iron(II) Grid-Complex Tauto-Conformers // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2016. – V. 55. – P. 10881-10885.
463. Sheu C.-F., Shih C.-H., Sugimoto K., Cheng B.-M., Takata M., Wang Y. A long-lived photo-induced metastable state of linkage isomerization accompanied with a spin transition // *Chem. Commun.* – 2012. – V. 48. – P. 5715-5717.

464. Arcis-Castillo Z., Zheng S., Siegler M.A., Roubeau O., Bedoui S., Bonnet S. Tuning the Transition Temperature and Cooperativity of bapbpy-Based Mononuclear Spin-Crossover Compounds: Interplay between Molecular and Crystal Engineering // *Chem. Eur. J.* – 2011. – V. 17. – P. 14826-14836.
465. Li L., Clarkson G.J., Evans D.J., Lees M.R., Turner S.S., Scott P. Isomeric Fe(II) MOFs: from a diamond-framework spin-crossover material to a 2D hard magnet // *Chem. Commun.* – 2011. – V. 47. – P. 12646-12648.
466. Mokdad A., Larsen R.W. Photothermal studies of the room temperature photo-induced spin state change in the Fe(III)(salten)(mepepy) complex // *Inorg. Chim. Acta.* – 2010. – V. 363. – P. 3338-3344.
467. Sour A., Boillot M.-L., Riviere E., Lesot P. First Evidence of a Photoinduced Spin Change in an Fe^{III} Complex Using Visible Light at Room Temperature // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 1999. – P. 2117-2119.
468. Boillot M.-L., Sour A., Delhae P., Mingotaud C., Soyer H. A photomagnetic effect for controlling spin states of Iron(II) complexes in molecular materials // *Coord. Chem. Rev.* – 1999. – V. 190-192. – P. 47-59.
469. Roux C., Zarembowitch J., Gallois B., Granier T., Claude R. Toward Ligand-Driven Light-Induced Spin Change. Influence of the Configuration of 4-Styrylpyridine (stpy) on the Magnetic Properties of Fe^{II}(stpy)₄(NCS)₂ Complexes. Crystal Structures of the Spin-Crossover Species Fe(*trans*-stpy)₄(NCS)₂ and of the High-Spin Species Fe(*cis*-stpy)₄(NCS)₂ // *Inorg. Chem.* – 1994. – V. 33. – P. 2273-2279.
470. Furushou D., Hashibe T., Fujinami T., Nishi K., Hagiwara H., Matsumoto N., Sunatsuki Y., Kojima M., Iijima S. Facial and meridional geometrical isomers of tris(2-methylimidazol-4-ylmethylideneaminobenzyl)iron(II) with D- and K-configurations and their enantio-discriminative assembly via imidazole...chloride hydrogen bonding and spin cross-over properties // *Polyhedron.* – 2012. – V. 44. – P. 194-203.
471. Bao X., Liu J.-L., Leng J.-D., Lin Z., Tong M.-L., Nihei M., Oshio H. Spin Crossover versus Low-Spin Behaviour Exhibited in 2D and 3D Supramolecular Isomers of [Fe^{II}(2,4-bpt)₂] \cdot Guest // *Chem. – Eur. J.* – 2010. 16, 7973-7978.
472. Furusho D., Nishi K., Hashibe T., Fujinami T., Hagiwara H., Matsumoto N., Halcrow M. A., Iijima S., Sunatsuki Y., Kojima M. Assembly Structures and Spin Crossover Properties of Facial and Meridional Isomers of Tris[benzyl(2-methylimidazol-4-ylmethylidene)amine]iron(II) Chloride Hexafluorophosphate // *Chem. Lett.* – 2011. – V. 40. – P. 72-74.
473. Toyazaki S., Nakanishi M., Komatsu T., Kojima N., Matsumura D., Yokoyama T. Control of T_c by isomerization of counter anion in Fe(II) spin crossover complexes, [Fe(4-NH₂trz)₃](R-SO₃)₂ // *Synthetic Metals.* – 2001. – V. 121. – P. 1794-1795.
474. Hirose S., Hayami S., Maeda Y. Magnetic Properties of Iron(III) Complexes with Photoisomerizable Ligands // *Bull. Chem. Soc. Japan.* – 2000. – V. 73. – P. 2059-2066.
475. Han W.-K., Li Z.-H., Zhu W., Li T., Li Z., Ren X., Gu Z.-G. Molecular isomerism induced Fe(II) spin state difference based on the tautomerization of the 4(5)-methylimidazole group // *Dalton Trans.* – 2017. – V. 46. – P. 4218-4224.
476. Burrows K.E., McGrath S.E., Kulmaczewski R., Cespedes O., Barrett S.A., Halcrow M.A. Spin States of Homochiral and Heterochiral Isomers of [Fe(PyBox)₂]²⁺ Derivatives // *Chem. Eur. J.* – 2017. – V. 23. – P. 9067-9075.
477. Rodriguez-Jimenez S., Barltrop A. S., White N. G., Feltham H. L. C., Brooker S. Solvent Polarity Predictably Tunes Spin Crossover T_{1/2} in Isomeric Iron(II) Pyrimidine Triazoles // *Inorg. Chem.* – 2018. – V. 57. – P. 6266-6282.

478. Bushuev M.B., Nikolaenkova E.B., Krivopalov V.P. Iron(II) complexes with *N,N,N*-tridentate pyrimidine-based ligands: impact of substituents on spin crossover // 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry, October 2-6, 2017, N. Novgorod, Russia. P273.
479. Bushuev M.B., Nikolaenkova E.B., Krivopalov V.P. Iron(II) spin crossover complexes with pyrimidine-based ligands // Core-to-Core / Leverhulme Trust 5th Joint Workshop on Organic Electronics of Highly-Correlated Molecular Systems, September 26-30, Novosibirsk, Russia, P. 13.
480. Hauser A., Amstutz N., Delahaye S., Sadki A., Schenker S., Sieber R., Zerara M. Fine Tuning the Electronic Properties of $[M(\text{bpy})_3]^{2+}$ Complexes by Chemical Pressure ($M=\text{Fe}^{2+}$, Ru^{2+} , Co^{2+} , $\text{bpy}=2,2'$ -Bipyridine) // In: Mingos D.M.P., Schönher T. (eds) Optical Spectra and Chemical Bonding in Inorganic Compounds. Structure and Bonding, vol 106. Springer, Berlin, Heidelberg – 2004. –P. 81-96.
481. Constable E.C., Baum G., Bill E., Dyson R., van Eldik R., Fenske D., Kaderli S., Morris D., Neubrand A., Neuburger M., Smith D.R., Wieghardt K., Zehnder M., Zuberbühler A.D. Control of Iron(II) Spin States in 2,2':6',2''-Terpyridine Complexes through Ligand Substitution // Chem. Eur. J. – 1999. – V. 5. – P. 498-508.
482. Pelascini F., Wesolek M., Peruch F., de Cian A., Kyritsakas N., Lutz P.J., Kress J. // Polyhedron. – 2004. – V. 23. – P. 3193-3199.
483. Marcen S., Lecren L., Capes L., Goodwin H.A., Létard J.-F. // Chem. Phys. Lett. – 2002. – V. 358. – P. 87-95.
484. Bushuev M.B., Vinogradova K.A., Gatilov Y.V., Korolkov I.V., Nikolaenkova E.B., Krivopalov V.P. Spin crossover in iron(II) hexafluorophosphate complexes with 2-(pyridin-2-yl)-4-(3,5-di-*R*-1*H*-pyrazol-1-yl)-6-methylpyrimidines // Inorg. Chim. Acta. 2017. V. 467. P. 238-243.
485. Виноградова К.А., Гатилов Ю.В., Корольков И.В., Николаенкова Е.Б., Кривоपालов В.П., Бушуев М.Б. Комплексы гексафторфосфата железа(II) с 2-(пиридин-2-ил)-4-(3,5-ди-*R*-1*H*-пиразол-1-ил)-6-метилпиримидинами ($R = \text{H}, \text{Me}$), обладающие спиновым переходом // Спектроскопия координационных соединений. Тезисы докладов XIV Международной конференции г. Туапсе, 24–30 сентября 2017 г., С. 102-103.
486. Toftlund H. Spin Equilibrium in Solutions // Monatsh. Chem. – 2001. – V. 132. – P. 1269-1277.
487. Bushuev M.B. Kinetics of spin crossover with thermal hysteresis // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2018. – V. 20. – P. 5586-5590.
488. Bushuev M.B., Nikolaenkova E.B., Krivopalov V.P. Non-isothermal kinetics of spin crossover // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2017. – V. 19, № 26. – P. 16955-16959 (статус “Hot paper”).
489. Bushuev M.B., Pishchur D.P., Nikolaenkova E.B., Krivopalov V.P. Compensation effects and relation between the activation energy of spin transition and the hysteresis loop width for an iron(II) complex // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2016. – V. 18, № 25. – P. 16690-16699.
490. Bushuev M.B., Nikolaenkova E.B., Krivopalov V.P. Kinetics of spin crossover with thermal hysteresis // IX International Voevodsky Conference Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes (VVV-100), Novosibirsk, Russia, June 25-30, 2017, P. 112.
491. Bushuev M.B., Pishchur D.P., Nikolaenkova E.B., Krivopalov V.P. Relation between activation energy of spin transition and hysteresis loop width // VII International conference «High-spin molecules and molecular magnets», X Russian-Japanese workshop «Open shell compounds and molecular spin devices», I Scientific school for young scientists «DESIGN OF MAGNETOACTIVE COMPOUNDS» September 19-23, 2016, Novosibirsk, Russia, P. 94
492. Linert W., Jameson R. F. The Isokinetic Relationship // Chem. Soc. Rev. – 1989. – V. 18. – P. 477-505.

493. Linert W. Mechanistic and Structural Investigations based on the Isokinetic Relationship// Chem. Soc. Rev. – 1994. – V. 23. – P. 429-438.
494. Liu L., Guo Q.-X. Isokinetic Relationship, Isoequilibrium Relationship, and Enthalpy-Entropy Compensation// Chem. Rev. – 2001. – V. 101. – P. 673-695.
495. Linert W., Yelon A. Isokinetic relationships // Monatsh. Chem. – 2013. – V. 144. – P. 1-2.
496. Yelon A., Sacher E., Linert W. Comment on “The mathematical origins of the kinetic compensation effect” Parts 1 and 2 by P. J. Barrie, Phys. Chem. Chem. Phys., 2012, 14, 318 and 327 // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2012. – V. 14. – P. 8232-8234.
497. Exner O. Collect. Statistics of the enthalpy-entropy relationship. I. The special case // Czech. Chem. Commun. – 1972. – V. 37. – P. 1425-1444.
498. Exner O., Beranek V. Statistic of the enthalpy-entropy relationship. II. The general case // Collect. Czech. Chem. Commun. – 1973. – V. 38. – P. 781-798.
499. Linert W., Soukup R.W., Schmid R. Statistical analysis of the isokinetic relationship using a programmable calculator // Comput. Chem. – 1982. – V. 6. – P. 47-55.
500. Linert W. The Isokinetic Relationship. VII. Statistical Analyses and Examples for Unimolecular Reaction Systems // Inorg. Chim. Acta. – 1988. – V. 141. – P. 233-242.
501. Koudriavtsev A.B., Linert W. Do Experimental Errors Really Cause Isoequilibrium and Isokinetic Relationships // MATCH Commun. Math. Comput. Chem. – 2013. – V. 70. – P. 7-28.
502. Vyazovkin S., Burnham A.K., Criado J.M., Pérez-Maqueda L.A., Popescu C., Sbirrazzuoli N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data // Thermochimica Acta. – 2011. – V. 520. – P. 1-19.
503. Khawam A., Flanagan D.R. Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals // J. Phys. Chem. B. – 2006. – V. 110. – P. 17315-17328.
504. Starink M.J. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods // Thermochim. Acta. – 2003. – V. 404. – P. 163-176.
505. Akahira T., Sunose T. Trans. Joint Convention of Four Electrical Institutes, Paper No. 246, 1969 // Res. Report Chiba Inst. Technol. (Sci. Technol.). – 1971. – V. 16. – P. 22-31.
506. Ozawa T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1965. – V. 38. – P. 1881.
507. Flynn J.H., Wall L.A. General treatment of the thermogravimetry of polymers// J. Res. Nat. Bur. Standards, Part A. – 1966. – V. 70. – P. 487.
508. Buchen T., Toftlund H., Gutlich P. Thermal and Light-Induced Spin Transition in [Fe(bpen)X₂] (bpen = 1,6-Bis(2-pyridyl)-2,5-diazaheptane, X = NCS⁻, NCSe⁻) // Chem. Eur. J. – 1996. – V. 2, No 9. – P. 1129-1133.
509. Hauser A., Gütlich P., Spiering H. High-Spin - Low-Spin Relaxation Kinetics and Cooperative Effects in the [Fe(ptz)₆](BF₄)₂ and [Zn_{1-x}Fe_x(ptz)₆](BF₄)₂ (ptz = 1-Propyltetrazole) Spin-Crossover Systems // Inorg. Chem. – 1986. – V. 25. – P. 4245-4248.

БЛАГОДАРНОСТИ

По-видимому, практически любое экспериментальное исследование выполняется в сотрудничестве с более или менее широким кругом людей. Не является исключением из этого правила и данная работа. Поэтому автор хотел бы отметить вклад всех его коллег в осуществление обширной программы исследований, воплощением которой и стала эта диссертация.

Автор глубоко признателен В.П. Кривоपालову, Е.Б. Николаенковой и к.х.н. К.А. Виноградовой за обсуждение многих аспектов стратегии данного исследования и за огромную экспериментальную работу по синтезу многих ключевых для представленной диссертации соединений. Автор благодарит д.х.н., профессора Л.Г. Лавренову, Ph.D. Г.С. Матузенко и Ph.D. С.А. Борща, с которыми были выполнены его первые исследования спинового перехода, и чтит память д.х.н., профессора С.В. Ларионова, с которым обсуждались различные моменты выполненного исследования и этой рукописи. Наконец, автор считает необходимым отметить, что д.х.н., профессор Б.И. Пещевцкий был тем человеком, который задолго до появления обзора профессора С. Брукер “Spin crossover with thermal hysteresis: practicalities and lessons learnt” [154] настаивал на необходимости исследования кинетики спинового перехода в области петли термического гистерезиса.

Эта работа была бы невозможна без сотрудничества со специалистами в различных областях химии и физики. Автор с благодарностью помнит вклад каждого из них (Синтез органических соединений – В.П. Кривоपालов, Е.Б. Николаенкова, д.х.н. О.П. Шкурко, Г.Г. Москаленко, к.х.н. Б.А. Селиванов, д.х.н. А.Я. Тихонов, д.х.н. Л.И. Верещагин, В.Н. Елохина; Мёссбауэровская спектроскопия – к.ф.-м.н. В.А. Варнек, С.А. Петров; Рентгенофазовый анализ – к.х.н. И.В. Корольков, к.ф.-м.н. В.И. Лисойван, Н.П. Короткевич; Рентгеноструктурный анализ – к.х.н. Н.В. Первухина, к.х.н. Д.Ю. Наумов, д.х.н. Ю.В. Гатилов, д.х.н. А.В. Вировец, к.х.н. Е.В. Пересыпкина, к.х.н. Н.В. Куратьева, д.х.н. Г.В. Романенко, Ph.D. E. Jeanneau, Professor D. Luneau; Магнетохимия – д.х.н. В.Н. Икорский, к.ф.-м.н. Ю.Г. Шведенков, В.А. Далецкий, к.ф.-м.н. Е.В. Коротаев, А.Ю. Андреева; Калориметрия – к.ф.-м.н. Д.П. Пищур, к.ф.-м.н. Г.А. Березовский; Фотолюминесценция – к.ф.-м.н. А.С. Берёзин, д.х.н., профессор В.Ф. Плюснин, А.С. Купряков, к.ф.-м.н. М.И. Рахманова, Е.М. Усков; Электролюминесценция – к.х.н. Р.М. Гадиров, Е.Н. Никонова, к.ф.-м.н. Т.А. Солодова, к.ф.-м.н. С.Ю. Никонов, д.ф.-м.н., профессор Т.Н. Копылова; Квантовохимические расчёты – к.ф.-м.н. А.С. Берёзин, к.ф.-м.н., доцент Р.Р. Валиев, д.х.н., профессор Б.Ф. Минаев; Ядерный магнитный резонанс – к.х.н. В.И. Маматюк, Н.А. Плешкова; Электронный парамагнитный резонанс – к.х.н. Е.Г. Богуславский; ИК-спектроскопия – к.ф.-м.н. Л.А. Шелудякова, Н.И. Алфёрова, к.х.н. С.А. Мартынова; Термический анализ – к.х.н. И.К. Шундрин, к.х.н. П.Е. Плюснин; Электроспрей масс-спектрометрия – к.х.н. В.Г. Васильев; Элементный анализ – к.х.н. О.С. Кошечева, к.х.н. А.П. Зубарева, В.В. Анкудович, Н.Н. Комардина).

Обсуждение различных аспектов этой работы проводилось с такими специалистами, как к.х.н. С.А. Чижик, к.х.н. А.А. Матвиенко, к.х.н., профессор А.П. Чупахин, д.х.н. А.А. Сидельников, д.х.н., профессор В.А. Логвиненко, д.х.н., доцент Г.А. Костин, к.х.н. Д.Б. Кальный, д.х.н., профессор И.В. Миронов и д.х.н. А.В. Зибарев.