

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«КОМСОМОЛЬСКИЙ-НА-АМУРЕ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

На правах рукописи

ШАКИРОВА Ольга Григорьевна

**Магнитно-активные координационные соединения  
Fe(II), Co(II), Ni(II) и Cu(II) с N,O-гетероциклическими  
лигандами: синтез, структура, свойства**

02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Научный консультант  
доктор химических наук, профессор,  
главный научный сотрудник ИНХ СО РАН  
Лавренова Людмила Георгиевна

Новосибирск – 2018

## Список сокращений

<b>СКО</b>	спин-кроссовер, спиновый переход
<b>ВС (HS)</b>	высокоспиновый (4 неспаренных электрона у иона Fe(II))
<b>ДСК</b>	дифференциальная сканирующая калориметрия
<b>ИК</b>	инфракрасная (спектроскопия), инфракрасный (спектр)
<b>НС (LS)</b>	низкоспиновый (0 неспаренных электронов у иона Fe(II))
<b>РСА</b>	рентгеноструктурный анализ
<b>РФА</b>	рентгенофазовый анализ
<b>СДО</b>	спектроскопия диффузного отражения
<b>ЭПР</b>	электронный парамагнитный резонанс
<b>ЯМР</b>	ядерный магнитный резонанс
$\Delta \equiv 10Dq$	параметр (величина) расщепления <i>d</i> -орбиталей кристаллическим полем лигандов
$\Delta H_{tr}$	изменение энтальпии при спиновом переходе
$\Delta S_{tr}$	изменение энтропии при спиновом переходе
$T_{1/2}$	температура полупревращения НС→ВС, т.е. 50 % ионов Fe(II) перешло в ВС-состояние при данной температуре
$T_c \uparrow$	температура прямого (при нагревании) спин-кроссовера
$T_c \downarrow$	температура обратного (при охлаждении) спин-кроссовера
$\Delta T_c \equiv T_c \uparrow - T_c \downarrow$	ширина петли гистерезиса, разность температур прямого и обратного спин-кроссовера
<b>3,5-me<sub>2</sub>pz</b>	3,5-диметилпиразол
<b>3,5-me<sub>2</sub>pzH<sup>+</sup></b>	катион 3,5-диметилпиразолий
<b>[C(3,5-me<sub>2</sub>pz)<sub>3</sub>]<sup>+</sup></b>	<i>трис</i> (3,5-диметилпиразол-1-ил)метанид
<b>[NB(3,5-me<sub>2</sub>pz)<sub>3</sub>]<sup>+</sup></b>	<i>трис</i> (3,5-диметилпиразол-1-ил)гидроборат
<b>3,5-ph<sub>2</sub>pzH</b>	3,5-дифенилпиразол
<b>aecpz</b>	3-амино-4-этоксикарбонилпиразол
<b>ampz</b>	5-аминометил-3-метилпиразол
<b>azab</b>	азабензимидазол
<b>babpy</b>	N,N-ди(пиридин-2-ил)-1,3,5-триазин-2-амин
<b>bbtr</b>	1,4- <i>бис</i> (1,2,3-триазол-1-ил)бутан
<b>bitrz</b>	4,4'- <i>бис</i> -1,2,4-триазол
<b>Bn</b>	бензил
<b>bpea</b>	N,N- <i>бис</i> (2-пиридилметил)этиламин
<b>bpma</b>	N,N- <i>бис</i> (2-пиридилметил)метиламин
<b>bpp (он же dpp)</b>	2,6- <i>бис</i> (пиразол-1-ил)пиридин
<b>btzb</b>	1,2- <i>бис</i> (тетразол-1-ил)бутан
<b>btzmp</b>	1,2- <i>бис</i> (тетразол-1-ил)-2-метилпропан
<b>BuOH-2</b>	бутанол-2
<b>butrz</b>	4-бутил-1,2,4-триазол
<b>C[4]AS</b>	<i>n</i> -сульфонатокаликс[4]арен
<b>C<sub>n</sub>-terpy</b>	терпиридин с алкильным заместителем в <i>n</i> метиленовых групп
<b>c-C<sub>n</sub>tz</b>	1-циклоалкил-1H-тетразол
<b>ddta</b>	N,N-ди(пиридин-2-ил)-4,6-ди(1,4,7,10-тетраокса-13-азациклопентадекан-13-ил)-1,3,5-триазин-2-амин
<b>dipic</b>	дипиколинат (пиридин-2,6-дикарбоксилат)
<b>dipy</b>	2,2'-дипиридил
<b>dmit</b>	4,5-дитиолато-1,3-дитиол-2-тион
<b>dpa</b>	ди-2-пиридиламин
<b>ettrz</b>	4-этил-1,2,4-триазол
<b>EXAFS</b>	Extended X-ray Absorption Fine Structure
<b>H<sub>2</sub>C(3,5-me<sub>2</sub>pz)<sub>2</sub></b>	<i>бис</i> (3,5-диметилпиразол-1-ил)метан
<b>H<sub>2</sub>C(pz)<sub>2</sub></b>	<i>бис</i> (пиразол-1-ил)метан
<b>hbtz</b>	1,6-ди(тетразол-2-ил)гексан
<b>HC(3,5-me<sub>2</sub>pz)<sub>3</sub></b>	<i>трис</i> (3,5-диметилпиразол-1-ил)метан
<b>HC(mtz)<sub>3</sub></b>	<i>трис</i> [(тетразол-1-ил)метил]метан

<b>HC(pz)<sub>3</sub></b>	<i>трис</i> (пиразол-1-ил)метан
<b>hettrz</b>	4-(2'-гидроксиэтил)-1,2,4-триазол
<b>hktrz</b>	4-гексил-1,2,4-триазол
<b>hprtrz</b>	4-(3'-гидроксипропил)-1,2,4-триазол
<b>hptrz</b>	4-гептил-1,2,4-триазол
<b>Htrz</b>	1,2,4-триазол
<b><i>i</i>-butz</b>	1-изобутилтетразол
<b>Ime<sub>2</sub>pz</b>	4-иодо-3,5-диметилпиразол
<b><i>i</i>-prtrz</b>	4-изопропил-1,2,4-триазол
<b>IpzCOOme</b>	5-метоксикарбонил-4-иодопиразол
<b>izox</b>	изоксазол
<b>izoxNH<sub>2</sub></b>	3-амино-5-(4-метилфенил)изоксазол
<b>izoxNOH</b>	3-(гидроксииминометил)-5-(2,5-диметилфенил)изоксазол
<b>LIESST</b>	Light-Induced Excited Spin-State Trapping, светоиндуцированный спиновый переход
<b>mepzCOOH</b>	3(5)-карбоксо-5(3)-метилпиразол
<b>mepzCOOme</b>	3-метоксикарбонил-5-метилпиразол
<b>metrz</b>	4-метил-1,2,4-триазол
<b>mmephtrz</b>	4-( <i>m</i> -метилфенил)-1,2,4-триазол
<b>mophtrz</b>	4-(метоксифенил)-1,2,4-триазол
<b>N(entz)<sub>3</sub></b>	<i>трис</i> [2-(тетразол-1-ил)этил]амин
<b>NH<sub>2</sub>py</b>	5-амино-2-хлоро-3-метилпиридин
<b>NH<sub>2</sub>pyqu</b>	4-амино-2-(пиридил-2)-хинолин
<b>NH<sub>2</sub>pytrz</b>	5-амино-3-(пиридил-3)-1,2,4-триазол
<b>NH<sub>2</sub>trz</b>	4-амино-1,2,4-триазол
<b>nif</b>	нифедипин (диметил-1,4-дигидро-2,6-диметил-4-(2-нитрофенил)-3,5-пиридиндикарбоксилат)
<b>ns</b>	нафталинсульфонат
<b>odtrz</b>	4-октадецил-1,2,4-триазол
<b>otrz</b>	4-октил-1,2,4-триазол
<b>phen</b>	о,о'-фенантролин
<b>phz</b>	фталазин
<b>pmephtrz</b>	4-( <i>p</i> -метилфенил)-1,2,4-триазол
<b>prgtz</b>	1-пропаргил-1H-тетразол
<b>prtrz</b>	4-пропил-1,2,4-триазол
<b>prtz</b>	1-пропилтетразол
<b>py</b>	пиридин
<b>pybimz</b>	(пиридин-2-ил)бензимидазол
<b>pytrz</b>	4-(пиридил-2)-1,2,4-триазол
<b>pytz</b>	5-(2-пиридил)-1H-тетразол
<b>pz</b>	пиразол
<b>Rtrz</b>	4-R(замещенный)-1,2,4-триазол
<b>Rtz</b>	1-замещенный тетразол
<b>SAXS</b>	Small Angle X-ray Scattering
<b>SCA</b>	анион камфорсульфоновой кислоты
<b>ta</b>	терефталат-дианион
<b>t-butzpy</b>	2-(2- <i>трет</i> -бутилтетразол-5-ил)пиридином
<b>TCAS</b>	<i>n</i> -сульфонатотиакаликс[4]арен
<b>TCNQ</b>	7,7,8,8-тетрацианохинодиметан
<b>terpy</b>	2,2':6',2"-терпиридин
<b>tos (он же OTs и Ts)</b>	<i>n</i> -толуолсульфонат
<b>trz</b>	1,2,4-триазолат-ион
<b>tz</b>	тетразол
<b>XANES</b>	X-ray Absorption Near Edge Structure
<b>XFS</b>	X-ray fluorescence spectroscopy

## Содержание

<b>Введение</b> .....	<b>7</b>
<b>Глава 1. Литературный обзор</b> .....	<b>14</b>
1.1. Причины и условия проявления спин-кроссовера.....	15
1.2. Методы и модели анализа спин-кроссовера.....	20
1.3. Спин-кроссовер в координационных соединениях Fe(II) с 1,2,4-триазолами.....	24
1.3.1. Комплексы железа(II) с 1,2,4-триазолом и триазолат-ионом.....	24
1.3.2. Комплексы железа(II) с 1,2,4-триазолом и 4-амино-1,2,4-триазолом.....	29
1.3.3. Полиядерные комплексы железа(II) с 4-алкил-1,2,4-триазолами.....	37
1.3.4. Гетерометаллические фазы на основе комплексов Fe(II) с 1,2,4-триазолами.....	43
1.3.5. Гетеролигандные комплексы Fe(II) с 1,2,4-триазолами.....	53
1.4. Спин-кроссовер в координационных соединениях железа(II) с <i>трис</i> (пиразол-1-ил)метаном.....	54
1.4.1. Гомолигандные комплексы.....	55
1.4.2. Гетеролигандные комплексы.....	63
1.4.3. Гетерометаллические и смешанные твердые фазы.....	65
1.4.4. Комплексы с электроактивными анионами.....	68
1.5. Сравнительный анализ характера СКО в координационных соединениях с 1,2,4-триазолами и <i>трис</i> (пиразол-1-ил)метанами.....	70
1.6. Спин-кроссовер в координационных соединениях железа(II) с тетразолами и изоксазолами.....	74
1.7. Практическое применение материалов с СКО.....	85
1.8. Магнитно-активные координационные соединения кобальта(II), никеля(II) и меди(II).....	88
1.8.1. Комплексы <i>3d</i> -металлов с производными изоксазола, пиразола и бензимидазола.....	89
1.8.2. Комплексы <i>3d</i> -металлов с 1,2,4-триазолами.....	96
1.8.3. Комплексы <i>3d</i> -металлов с тетразолами.....	103
1.8.4. Комплексы <i>3d</i> -металлов с лигандами пиридинового ряда и фенантролином.....	106
1.8.5. Комплексы <i>3d</i> -металлов с <i>трис</i> (пиразол-1-ил)метанами.....	110
1.9. Заключение.....	113
<b>Глава 2. Экспериментальная часть</b> .....	<b>115</b>
2.1. Исходные вещества.....	115
2.2. Методики идентификации и исследований.....	118
2.3. Методики синтеза.....	122
2.3.1. Комплексы Fe(II) с 1,2,4-триазолом и 4-амино-1,2,4-триазолом.....	122
2.3.2. Комплексы Fe(II) с 4,4'- <i>бис</i> -1,2,4-триазолом.....	124
2.3.3. Комплексы Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) с 4-(пиридил-2)-1,2,4-триазолом....	125
2.3.4. Комплекс Fe(II) с 5-амино-3-(пиридил-3)-1,2,4-триазолом.....	126



2.3.5. Комплекс Fe(III) с 5-амино-2-(пиридил-2)-хинолином.....	126
2.3.6. Гетеролигандные комплексы Fe(II) с 1,2,4-триазолами.....	126
2.3.7. Комплексы Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) с <i>трис</i> (пиразол-1-ил)метанами.....	128
2.3.8. Комплексы Co(II), Ni(II), Cu(II) с производными пиридина, изоксазола, пиразола.....	136
2.3.9. Синтез комплексов кобальта(II), никеля(II), меди(II) с карбокси- и метоксикарбонилпиразолами.....	137
<b>Глава 3. Результаты и их обсуждение.....</b>	<b>139</b>
3.1. Стратегия синтеза координационных соединений железа(II).....	139
3.2. Полиядерные координационные соединения железа(II).....	141
3.3. Трехъядерные координационные соединения железа(II), кобальта(II), никеля(II), меди(II).....	152
3.4. Гетеролигандные координационные соединения железа(II) с 1,2,4-триазолами.....	156
3.4.1. Система Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - Htrz - NH <sub>2</sub> trz - H <sub>2</sub> O - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH.....	156
3.4.2. Система FeSO <sub>4</sub> – (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> - Htrz - NH <sub>2</sub> trz - H <sub>2</sub> O – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH.....	161
3.5. Гетерометаллические фазы на основе комплексов железа(II).....	168
3.6. Моноядерные координационные соединения железа(II) с <i>трис</i> (пиразол-1-ил)метанами.....	178
3.6.1. Комплексы с одно- и двухзарядными анионами.....	178
3.6.2. Комплексы с <i>n</i> -сульфонатокаликс[4]аренами.....	192
3.6.3. Комплексы с борсодержащими анионами.....	200
3.6.4. Комплексы с кластерными анионами {M <sub>6</sub> (μ <sub>3</sub> -X) <sub>8</sub> } <sup>n+</sup> .....	209
3.6.5. Двойные комплексы с [Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> .....	216
3.7. Координационные соединения железа(II) с 2-(2- <i>трет</i> -бутилтетразол-5-ил)пиридином.....	228
3.8. Оценка силы поля лигандов.....	233
3.9. Расчет изменения энтропии при спин-кроссовере.....	234
3.10. Расчет величины отклонения координационного полиэдра FeN <sub>6</sub> от идеального октаэдра.....	237
3.11. Практическое применение новых комплексов железа(II).....	240
3.11.1. Создание модели электромеханического преобразователя.....	240
3.11.2. Получение термохромного акрилового лакокрасочного материала.....	241
3.11.3. Перспективы применения в медицине.....	242
3.12. Магнитно-активные координационные соединения кобальта(II), никеля(II) и меди(II).....	243
3.12.1. Комплексы меди(II) с изоксазолами.....	243
3.12.2. Комплекс меди(II) с 4-иодо-3,5-диметилпиразолом.....	250
3.12.3. Комплексы кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с карбоксипиразолами.....	253
3.12.4. Комплексы кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с <i>трис</i> (пиразол-1-ил)метанами.....	261
3.12.5. Комплекс меди(II) с (пиридин-2-ил)бензимидазолом.....	266

3.12.6. Комплексы хлорида меди(II) с 5-амино-2-хлоро-3-метилпиридином и его производным.....	268
3.13. Определение ретардантной активности комплексов меди(II) с 1,2,4-триазолами....	271
3.14. Основные результаты по синтезу и исследованию комплексов железа(II), кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с N,O-гетероциклическими лигандами.....	273
<b>Выводы</b> .....	<b>278</b>
<b>Список литературы</b> .....	<b>280</b>

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность работы

Координационные соединения  $3d$ -металлов с азотсодержащими лигандами вызывают неизменный интерес исследователей в связи с их выраженной магнитной активностью. В комплексах металлов с электронной конфигурацией  $d^4-d^7$  может проявляться одно из самых интересных явлений в координационной химии – спин-кроссовер (СКО). СКО – изменение спиновой мультиплетности под воздействием внешних условий: температуры, давления, облучения светом определенной длины волны и других факторов. Такие соединения обладают свойством молекулярной бистабильности, что является основой для их применения в различных сенсорах, материалах для устройств систем записи и хранения информации, дисплеев и т.п. Особый интерес с практической точки зрения представляют соединения, в которых СКО сопровождается термохромизмом – обратимым изменением цвета при нагревании и охлаждении, что расширяет области их практического применения. К такому классу веществ относятся комплексы железа(II) с азотсодержащими гетероциклическими лигандами, имеющие октаэдрическое строение координационного полиэдра и узел  $FeN_6$ .

В координационных соединениях кобальта(II), никеля(II) и меди(II) проявляются специфические обменные взаимодействия между парамагнитными центрами антиферро- или ферромагнитного характера. Знак обменных взаимодействий зависит от состава комплекса (природы металла-комплексообразователя, лиганда, противоиона, кристаллизационного растворителя) и кристаллической структуры соединения.

### Степень разработанности темы

Исследования комплексов железа(II), обладающих СКО, эффективно развиваются в течение ряда лет (проф. Р. Gülich (Германия), проф. [O. Kahn](#) (Франция), проф. J.G. Haasnoot (Нидерланды), проф. [В.В. Зеленцов](#) (Россия, МФТИ) и др.), в том числе в ИНХ СО РАН (д.х.н., проф. С.В. Ларионов, д.х.н., проф. Л.Г. Лавренова, д.х.н. [В.Н. Икорский](#), к.х.н. В.А. Варнек, к.х.н. М.Б. Бушуев). Направленный поиск новых соединений железа(II), обладающих СКО  $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ , необходим как для развития теории спин-кроссовера, так и для их практического применения. Синтез новых термохромных соединений – доступных, экологически безопасных и изменяющих цвет при различных температурах, является важной задачей координационной химии. Кроме того, комплексы Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) играют важную роль в функционировании биоорганизмов. Они регулируют окислительно-восстановительные реакции процессов клеточного дыхания, фотосинтеза и усвоения молекулярного азота. Соединения кобальта, никеля и меди применяют в качестве добавок-сокатализаторов полимеризации, активаторов роста растений и ретардантов. В свете вышеизложенного исследование процессов комплексообразования  $3d$ -металлов с азотсодержащими гетероциклическими соединениями и изучение их свойств является актуальной задачей.

## Цель работы

Разработка синтетических подходов направленного синтеза и исследование магнитно-активных координационных соединений *3d*-металлов с N,O-гетероциклическими лигандами.

Для достижения этой цели поставлены следующие задачи:

- получение новых координационных соединений железа(II) с 1,2,4-триазолами, *трис*(пиразол-1-ил)метаном и 2-(2-*трет*-бутилтетразол-5-ил)пиридином, а также гетеролигандных комплексов и гетерометаллических фаз на основе комплексов железа(II) с 1,2,4-триазолом и 4-амино-1,2,4-триазолом, обладающих СКО  $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$  и термохромизмом. Синтез комплексов Co(II), Ni(II) и Cu(II), изоструктурных комплексам железа(II), и их сравнительная характеристика;
- разработка методов получения магнитно-активных соединений кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с производными пиразола, изоксазола и пиридина, в которых между парамагнитными ионами проявляются обменные взаимодействия антиферро- или ферромагнитного характера;
- идентификация и систематическое исследование комплексов методами элементного анализа, рентгено-структурного анализа (РСА), рентгено-фазового анализа (РФА), электронной (спектры диффузного отражения, СДО), инфракрасной (ИК-) и мессбауэровской спектроскопии, статической магнитной восприимчивости, термогравиметрии и калориметрии;
- изучение влияния природы лиганда и аниона, состава и структуры комплекса на характер спин-кроссовера  $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ . Исследование типа обменных взаимодействий в комплексах *3d*-металлов с N,O-гетероциклическими лигандами;
- поиск путей практического применения синтезированных соединений.

## Научная новизна

• Разработаны методики синтеза представительного числа (**108**) новых соединений железа(II), кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с азотсодержащими гетероциклическими лигандами: производными 1,2,4-триазола, пиразола, пиридина, изоксазола, тетразола, бензимидазола. В Кембриджскую базу структурных данных внесены результаты РСА для **25** монокристаллов. Впервые в структуру комплексов железа(II), обладающих СКО  $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ , введен ряд крупных нетривиальных внешнесферных анионов:

- карбораны:  $7,8-C_2B_9H_{12}^-$ ,  $7,8-C_2B_9H_8Br_4^-$ ,  $7,8-C_2B_9H_8I_4^-$ ;
- клозо-бораты:  $B_{10}H_{10}^{2-}$ ,  $B_{10}Cl_{10}^{2-}$ ,  $B_{12}H_{12}^{2-}$ ;
- октаэдрические шестиядерные кластеры:  $[Re_6S_8(CN)_6]^{4-}$  и  $[M_6Hal_{14}]^{2-}$ , где  $M=Mo, W$  и  $Hal = Cl, Br, I$ ;
- каликс[4]арены:  $TC[4]AS^{4-}$ ,  $C[4]AS^{4-}$  и  $C[4]AS^{5-}$ ;
- анион-радикалы: 7,7,8,8-тетрацианохинодиметан  $TCNQ^{\cdot-}$  и *бис*(1,3-дитиа-2-тион-4,5-дитиолато)никелат(II)  $[Ni(dmit)_2]^{\cdot-}$ ;

- комплексные анионы  $[\text{Eu}(\text{dipic})_2(\text{dipicH})]^{2-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5]^{2-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)(\text{NCS})_3]^-$ .

По разработанным методикам синтеза:

- получены комплексы железа(II) со следующими лигандами:
  - 1,2,4-триазолом (**Htrz**) и 4-амино-1,2,4-триазолом (**NH<sub>2</sub>trz**) состава  $\text{FeL}_3\text{A}_n \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{A} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SiF}_6^{2-}$ ,  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ ,  $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}^{2-}$ ,  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ ,  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $n=1, 2$ ,  $m=0-5$ ;
  - 4,4'-бис-1,2,4-триазолом (**bitrz**) состава  $\text{Fe}(\text{bitrz})_2\text{A}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{A} = \text{NO}_3^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $m=1, 3$ ;
  - 4-(пиридил-2)-1,2,4-триазолом (**pytrz**) состава  $[\text{Fe}_3(\text{pytrz})_8(\text{H}_2\text{O})_4]\text{A}_2$ ,  $\text{A} = \text{NO}_3^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ;
  - *трис*(пиразол-1-ил)метаном (**HC(pz)<sub>3</sub>**) состава  $[\text{FeL}_2]\text{A}_n \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{A} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\Gamma$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3^-$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SiF}_6^{2-}$ , 7,8- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}^-$ ,  $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_8\text{Br}_4^-$ ,  $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_8\text{I}_4^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{C}_2\text{N}_3^-$ ,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4^-$ ,  $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$ ,  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ ,  $[\text{W}_6\text{I}_{14}]^{2-}$ ,  $[\text{W}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$ ,  $[\text{W}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ ,  $(\text{TC}[4]\text{AS})^{4-}$ ,  $(\text{C}[4]\text{AS})^{5-}$  и  $(\text{C}[4]\text{AS})^{4-}$ ,  $\text{ReO}_4^-$ ,  $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ ,  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ ,  $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}^{2-}$ ,  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ ,  $[\text{Eu}(\text{dipic})_2(\text{dipicH})]^{2-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5]^{2-}$ ,  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ ,  $\text{TCNQ}^-$ ,  $n = 1, 2$ ,  $m=0-62$ ;
  - 2-(2-*трет*-бутилтетразол-5-ил)пиридином (**t-butzpy**) состава  $\text{FeL}_2\text{A}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{A} = \text{SCN}^-$ ,  $\text{C}_2\text{N}_3^-$ ,  $m=1, 3$ .
- Синтезированы два ряда гетеролигандных комплексов железа(II) с 1,2,4-триазолом и 4-амино-1,2,4-триазолом  $\text{FeL}^1_{3x}\text{L}^2_{3(1-x)}\text{A}_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ , содержащих нитрат- и гексафторосиликат-ионы в качестве внешнесферных анионов.
- Получены серии гетерометаллических фаз железа(II), кобальта(II) и кадмия с 1,2,4-триазолом и 4-амино-1,2,4-триазолом переменного состава  $\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{L}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ .
- Получены комплексы  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$  и  $\text{Cu}(\text{II})$  состава  $[\text{M}_3(\text{pytrz})_8(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$  и  $[\text{M}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , изоструктурные соответствующим комплексам железа(II).
- Синтезированы нейтральные и катионные комплексы  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$  и  $\text{Cu}(\text{II})$  с различными производными метил-, иодо-, карбокси- и метоксикарбонилпиразола, а также комплексы  $\text{Cu}(\text{II})$  с новыми производными изоксазола и 2-(пиридил-2)-бензимидазола.
- Получены двойные комплексы, в которых ионы  $\text{Co}(\text{II})$  и  $\text{Cu}(\text{II})$  образуют катионные октаэдрические (узел  $\text{MN}_6$ ) и анионные тетраэдрические (узел  $\text{M}(\text{Hal})_4$ ) полиэдры.
- Обнаружены специфические взаимосвязи состава, строения и свойств в синтезированных соединениях при помощи современных физико-химических методов: элементного анализа, РСА, РФА, статической магнитной восприимчивости, электронной (СДО), ИК- и мессбауэровской спектроскопии, термогравиметрии и калориметрии, ЯМР, ЭПР, кондуктометрии.
- Систематическое магнетохимическое исследование методом статической магнитной восприимчивости показало, что полученные серии новых координационных соединений железа(II) обладают спин-кроссовером  $^1\text{A}_1 \leftrightarrow ^5\text{T}_2$  и термохромизмом (наблюдается ясно разли-

чимое изменение цвета розовый (пурпурный)  $\leftrightarrow$  белый. Показано специфическое влияние природы лиганда и аниона, присутствия и числа кристаллизационных молекул растворителя на температуру и резкость спин-кроссовера и термохромизм. Гетеролигандные комплексы и гетерометаллические фазы также обладают СКО  $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$  и термохромизмом. Найдены корреляции между температурой спин-кроссовера ( $T_c$ ) и степенью замещения вторым лигандом в гетеролигандных комплексах; степенью разбавления вторым металлом в гетерометаллических фазах; степенью искажения координационного полиэдра в комплексах железа(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метаном. Таким образом, синтезирован представительный ряд соединений, обладающих СКО. Полученный массив данных по температурам прямого перехода (при нагревании,  $T_c \uparrow$ ) охватывает широкий диапазон:  $T_c \uparrow \in [140-450]$  К.

- Проведена систематическая оценка силы поля лигандов 1,2,4-триазолов и *трис*(пиразол-1-ил)метанов и сделаны выводы о возможности реализации СКО в синтезированных комплексах железа(II). Проведен расчет изменения энтропии при спин-кроссовере и показан наибольший вклад в величину  $\Delta S_{tr}$  колебательной составляющей.
- Изучение зависимости  $\mu_{эфф}(T)$  синтезированных комплексов Co(II), Ni(II) и Cu(II) выявило наличие обменных взаимодействий между парамагнитными ионами. В зависимости от состава и структуры соединения эти взаимодействия имеют антиферро- или ферромагнитный характер.

#### **Теоретическая и практическая значимость**

В работе получена фундаментальная информация о методах синтеза, кристаллической и молекулярной структуре, магнитных свойствах представительных рядов координационных соединений *3d*-металлов с азотсодержащими гетероциклическими лигандами, которая может быть использована в магнитобиологии, в новой технологии транскраниальной магнитной стимуляции когнитивных процессов, в ядерно-магнитном управлении биохимическими процессами. Результаты РСА, которые вошли в Кембриджский банк структурных данных, а также данные о магнитных свойствах полученных координационных соединений могут быть использованы как справочные материалы. Полученные соединения железа(II), обладающие СКО  $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$  и термохромизмом, могут быть использованы в качестве материалов для устройств молекулярной электроники, систем записи и хранения информации, термохромных индикаторов, термохромных меток, температурно-чувствительных материалов в магнитно-резонансной томографии и т.д. Синтезированные соединения были использованы в изобретении электро-механического преобразователя ( $[Fe\{HC(pz)_3\}_2]SiF_6$ ), термохромного лакокрасочного материала ( $[Fe\{HC(pz)_3\}_2](C_{12}H_{25}SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ) и ретарданта роста растений (комплекс  $CuOHNO_3$  с 4-амино-1,2,4-триазол-формальдегидной смолой состава  $C_9H_{18}Cu_2N_{14}O_{10}$ ). Получено три патента на эти изобретения.

Результаты работы подтверждены актом о внедрении в образовательный процесс ФГБОУ ВО «КнАГУ» с целью ознакомления студентов с новыми классами веществ и методами их анализа. Полученные сведения могут быть востребованы в научно-исследовательской практике организаций, занимающихся синтезом и физико-химическими исследованиями координационных соединений, а также в учебной практике других ВУЗов.

### **Методология и методы диссертационного исследования**

Данная работа выполнена в области синтетической координационной химии *3d*-металлов с N,O-гетероциклическими лигандами. В рамках работы основное внимание уделено синтезу и выделению новых координационных соединений, выращиванию монокристаллов для РСА, приготовлению образцов для аналитических процедур. Для идентификации и достоверной характеристики полученных соединений в работе использовали совокупность различных физико-химических методов исследования: ЭА (СНNS; анализ на металл методами атомно-абсорбционной спектроскопии и комплексонометрии), РСА, РФА, вакуумную адиабатическую калориметрию, дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК), термогравиметрический анализ, электронную (СДО), ИК-, мессбауэровскую и ЯМР (в растворе на ядрах  $^1\text{H}$ ) спектроскопию. Важной частью работы является изучение магнитных свойств соединений методом статической магнитной восприимчивости: спин-кроссовера в комплексах железа(II) и обменных взаимодействий между парамагнитными ионами  $\text{M(II)}$ .

### **На защиту выносятся:**

- 1) методы синтеза, которые позволили получить представительные ряды новых координационных соединений железа(II) с 1,2,4-триазолами и *трис*(пиразол-1-ил)метанами, обладающих спин-кроссовером  $^1\text{A}_1 \leftrightarrow ^5\text{T}_2$  и термохромизмом, а также несколько серий новых магнитно- и биологически-активных комплексов  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  с азотсодержащими гетероциклами;
- 2) выводы о строении координационных полиэдров, кристаллической структуре и свойствах координационных соединений, полученные с помощью данных элементного анализа, РСА, РФА, магнетохимии, электронной (СДО), ИК- и мессбауэровской спектроскопии, ЯМР, термогравиметрии, вакуумной адиабатической калориметрии, ДСК;
- 3) приоритетные данные по исследованию влияния различных факторов на характер СКО  $^1\text{A}_1 \leftrightarrow ^5\text{T}_2$  в синтезированных комплексах железа(II): резкости перехода (угол наклона кривой зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$ ), температуры прямого (при нагревании,  $T_c \uparrow$ ) и обратного (при охлаждении,  $T_c \downarrow$ ) спиновых переходов, ширину петли гистерезиса ( $\Delta T_c$ );
- 4) данные о магнитных свойствах и биологической активности ряда комплексов  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  с азотсодержащими гетероциклами.

**Личный вклад автора.** Автором были определены и сформулированы цель и задачи ра-

боты, а также пути их решения. Часть экспериментальной работы выполнена соискателем в группе профессора Филиппа Гютлиха Университета И. Гутенберга г. Майнц (Германия). Разработка методик синтеза соединений, выращивание монокристаллов для РСА, подготовка образцов для физико-химических исследований были выполнены автором лично в лабораториях КнаГУ, ДВФУ, ИНХ СО РАН, ИХ ДВО РАН. Интерпретация данных химического, рентгенофазового анализов, РСА, магнетохимических измерений, ИК- и СДО-спектроскопии проведена соискателем самостоятельно или совместно с коллегами. Автор участвовал в обсуждении полученных результатов, формулировке выводов и подготовке публикаций по теме диссертационной работы совместно с научным консультантом д.х.н., проф., г.н.с. ИНХ СО РАН Л.Г. Лавреновой и другими соавторами.

### **Степень достоверности и апробация работы**

Оригинальность содержания диссертации составляет более 90 % от общего объема текста; цитирование оформлено корректно по всему тексту; использованный в диссертации материал имеет ссылки на автора и источник заимствования; научные работы, выполненные соискателем ученой степени в соавторстве представлены с указанием ссылок на соавторов.

Основные результаты работы докладывались на более чем 25 конференциях: 1-м, 7-м и 9-м семинарах СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск 2001, 2010; 2014), 7-й Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2012» (Новосибирск 2012) и International Workshop on Transition Metal Clusters (IWTMC–IV, Novosibirsk 2004), XX и XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Ростов-на-Дону 2001, Казань 2017), 6 Bilateral Russian-Germany Symposium “Physics and Chemistry of advanced materials” (Новосибирск, 2002), II-IV, VI-VIII Конференции «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики» (Новосибирск 2004, 2008, 2010, 2012, 2014, 2016) и The fifth Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices (Japan, Hyogo 2011), VII Конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Новосибирск 2004), XIII –XV Конференции им. Академика А.В. Николаева (Новосибирск, 2002, 2004), I-II Всероссийской научной конференции «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» МИССФМ (Новосибирск, 2009, 2013), V,VI Euro-Asian Symposium “Trends in MAGnetism”: Nanomagnetism (EASTMAG – Владивосток 2013, Иркутск 2015), Московском международном симпозиуме по магнетизму (MISM-2014), XXI Internatoinal conference on chemical thermodynamics in Russia (RCCT-2017), III Всероссийской конференции «Химия и химическая технология: достижения и перспективы» (Кемерово, 2016) и др.

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы 39 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ, из них 9 в зарубежных рецензируемых журналах и 30 в российских рецензируемых журналах, в том числе 30 входят в базу научного цитирования Web of



Science, и более ста тезисов докладов на международных, всероссийских и региональных конференциях; получено 3 патента на изобретение.

**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на **321** странице, содержит **213** рисунков и **61** таблицу. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), результатов и их обсуждения (гл. 3), выводов и списка цитируемой литературы (**514** наименований). Работа проводилась по плану НИР Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения Высшего образования «Комсомольский-на-Амуре государственный университет» и Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук.

**Финансовая поддержка работы.** Исследования проводились в рамках гранта DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft) GZ: 436 RUS 17/130/05 (под рук. проф. Ф. Гютлиха, Университет И. Гутенберга); Государственных контрактов, выполняемых в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 № 02.740.11.0628 (под рук. д.х.н., проф. Л.Г. Лавреновой, ИНХ СО РАН) и № 14.740.11.0952 (под рук. д.х.н., академика РАН В.И. Сергиенко, ДВФУ); грантов РФФИ № 05-03-32420а, РФФИ/БРФФИ № 14-03-90006 Бел\_а и 16-53-00020 Бел\_а (под рук. д.х.н., проф. Л.Г. Лавреновой).

Работа автора в качестве руководителя проектов была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант № 12-03-98502-р\_восток\_а (2012-2015 гг), и Министерством образования и науки РФ, гос. задание № 3770 (2015-2016 гг).

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Спин-кроссовер (**СКО**) – изменение спиновой мультиплетности под воздействием внешних условий: температуры, давления или облучения светом определенной длины волны – является одним из интереснейших явлений в координационной химии. СКО привлекает неизменное внимание исследователей, и этому явлению посвящены монографии [1,2] и целый ряд обзоров [3-17]. Значительное внимание СКО уделено также в обзоре [18], в котором представлены работы по комплексам металлов с 1,2,3-; 1,2,4-триазолами и тетразолами. Соединения, в которых наблюдается СКО, обладают свойством молекулярной бистабильности. Молекулярная бистабильность является основой для применения таких соединений в различных устройствах [19-21] и датчиках (сенсорах) [15,17,22-24]. Термоиндуцированный СКО (иногда его обозначают **TIESST** - thermally induced excited spin state trapping [25,26]) сопровождается изменением как магнитного момента, так и, во многих случаях, цвета [27-32]. Эти свойства обуславливают возможность их применения в качестве материалов для устройств систем записи и хранения информации [33], дисплеев [34-39], электролюминесцентных устройств [40], а также температурно-чувствительных контрастных реагентов для магнитно-резонансной томографии [41-43].

При низких температурах под влиянием электромагнитного излучения оптического диапазона низкоспиновые комплексы, обладающие СКО, могут быть переведены в метастабильное высокоспиновое состояние со временем жизни свыше  $10^6$  сек, что позволяет использовать их в качестве оптических сенсоров. Однако применение этого **LIESST** (Light-Induced Excited Spin-State Trapping)-эффекта [44,45] было ограничено слишком низкими температурами (~ 20 К), при которых он наблюдается. Недавно были опубликованы выдающиеся сообщения о LIESST-эффекте при температурах выше 100 К, в том числе – при комнатной температуре [46]. В работах [47-49] рассмотрен альтернативный подход к достижению фотоиндуцированного перехода – так называемый LD-LISC (ligand-driven light induced spin changes). Он заключается в том, что в комплексе вызывают фотоиндуцированную изомеризацию лиганда, которая приводит к изменению силы поля лиганда и, вследствие этого, к возникновению СКО.

## 1.1. Причины и условия проявления спин-кроссовера

Ионы первого ряда переходных металлов обладают важным свойством – их неспаренные электроны лежат на внешних оболочках ионов, поэтому на них сильно влияет внешнее поле, создаваемое лигандами (кристаллическое поле). Расщепление основного состояния иона железа(II) в октаэдрическом кристаллическом поле при тетрагональном искажении представлено на рис. 1.

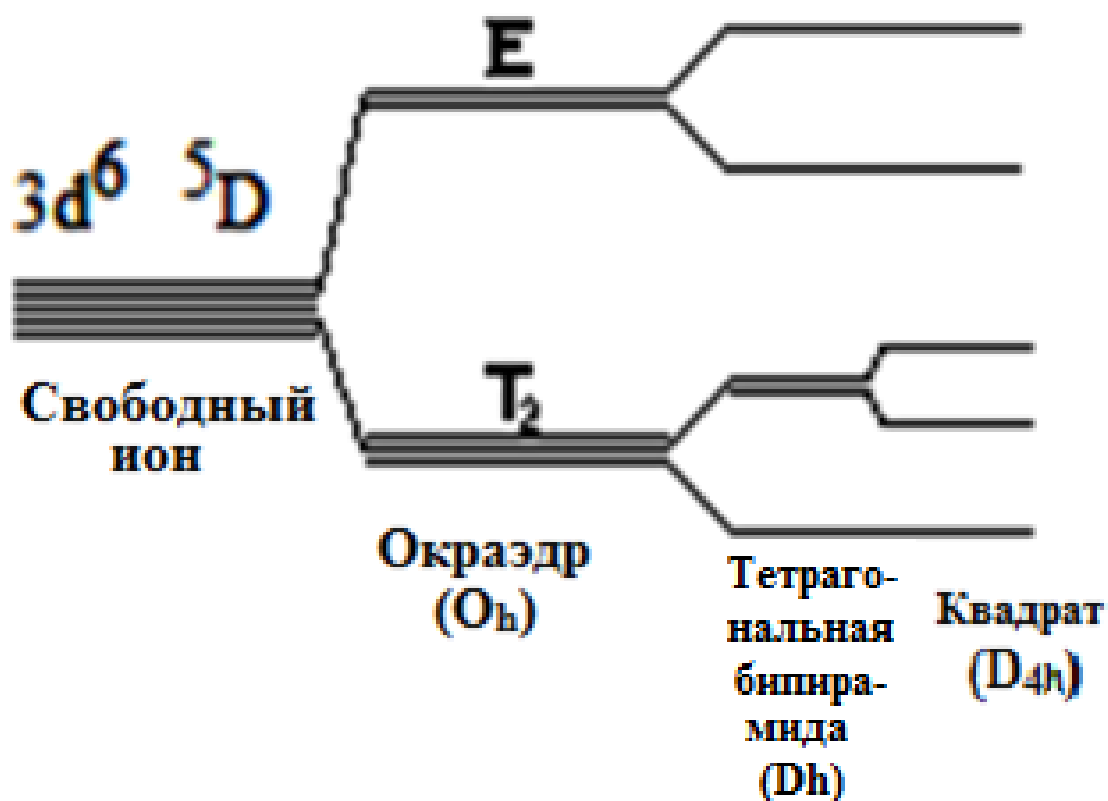


Рис. 1. Энергетическая диаграмма иона железа(II) в октаэдрическом поле лиганда

Электроны, заполняя  $d$ -орбитали иона переходного металла в комплексе, с одной стороны, стремятся занять в первую очередь орбитали с наименьшей энергией, с другой стороны, стремятся равномерно заполнить всю  $d$ -оболочку в соответствии с правилом Хунда. С повышением температуры возрастает влияние второго фактора, что может приводить к повышению вклада ВС состояния. На рис. 2 изображена упрощенная диаграмма Танабе-Сугано для октаэдрической  $d^6$ -системы (цветные области показывают приблизительные диапазоны напряженности поля лиганда, известные для СКО-комплексов в высокоспиновом и низкоспиновом состояниях; черная стрелка иллюстрирует переход между двумя состояниями). На рис. 3 представлена диаграмма энергетических уровней железа(II), объясняющая физические процессы при фазовых переходах и переходах в возбужденные состояния [23,50], на вставке сверху показана локализация электронов в случае низко- и высокоспинового состояний ионов Fe(II) в октаэдрическом поле лигандов. СКО проявляется при условии  $\Delta E_{HL} \approx k_B T$  ( $k_B$  = постоянная Больцмана).

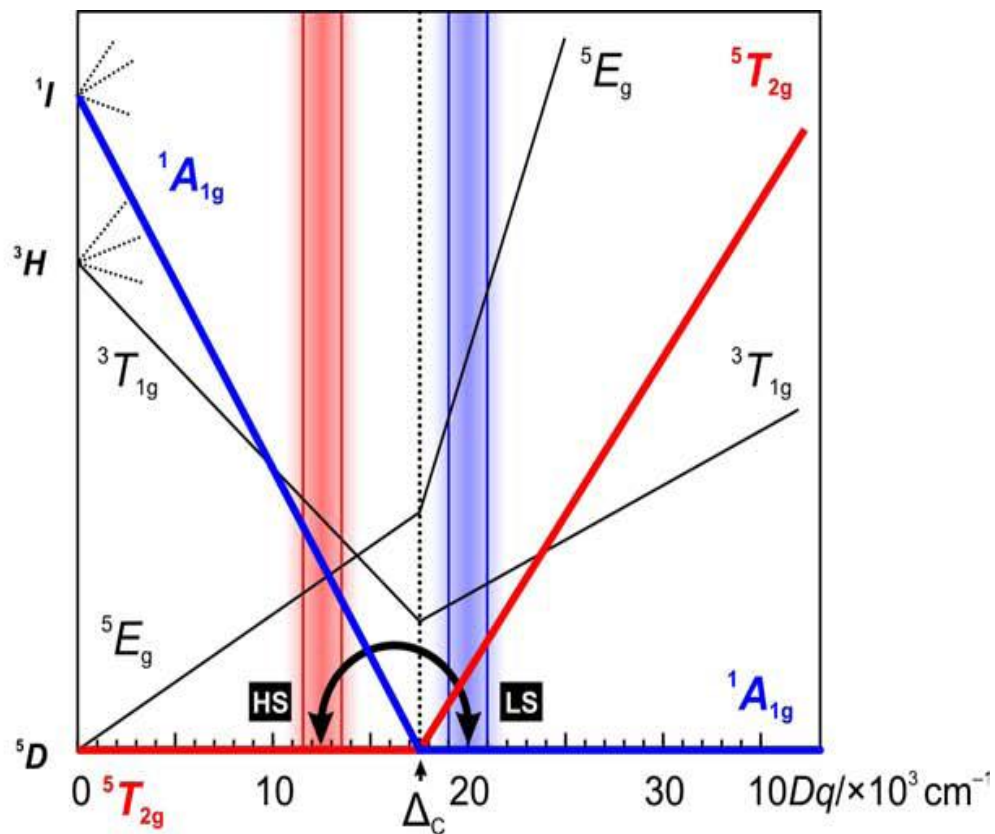


Рис. 2. Упрощенная диаграмма Танабе-Сугано для октаэдрической  $d^6$ -системы

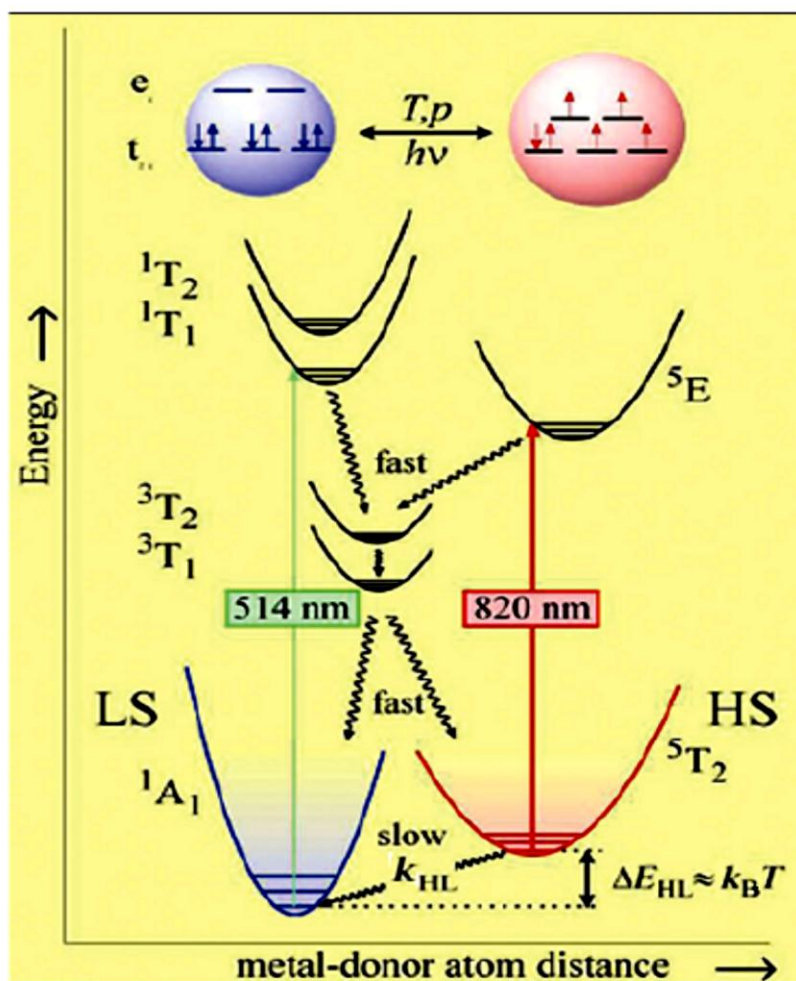
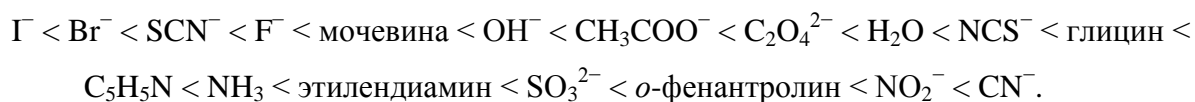


Рис. 3. Диаграмма Александра Яблонского

Координационные соединения железа(II), имеющие октаэдрическое строение координационного полиэдра с узлом FeN<sub>6</sub>, при близких значениях параметра расщепления в поле лигандов и энергии спаривания электронов могут существовать в двух спиновых состояниях. В низкоспиновом состоянии (**НС (LS)**) шесть d-электронов занимают несвязывающие t<sub>2g</sub>-орбитали, S=0, терм <sup>1</sup>A<sub>1g</sub>. В высокоспиновом (**ВС (HS)**) четыре d-электрона занимают несвязывающие t<sub>2g</sub>-орбитали и два d-электрона находятся на разрыхляющих e<sub>g</sub>-орбиталях, S=2, терм <sup>5</sup>T<sub>2g</sub>. Также существует промежуточно-спиновое состояние (**ПС (IS)**, терм <sup>3</sup>T<sub>1</sub>) – наличие равновесной смеси молекул в низко- и высокоспиновых состояниях. Последнее реализуется чрезвычайно редко.

Спиновое состояние иона металла в значительной степени определяется его ближним и дальним координационным окружением, причем ближнее окружение влияет на электронную структуру комплекса значительно сильнее [51]. Природа лиганда влияет на величину расщепления d-орбиталей, которая характеризуется значением Δ≡10Dq в соответствии со спектрохимическим рядом (в порядке увеличения силы их кристаллического поля):



С увеличением силы поля лиганда, увеличивается величина Δ, и тем вероятнее реализуется низкоспиновое состояние. Для гетеролигандных комплексов [FeA<sub>n</sub>B<sub>6-n</sub>] используют эмпирическое правило «усредненной среды» [52], согласно которому значения 10Dq в октаэдрических комплексах можно найти через линейную интерполяцию между значениями 10Dq для [FeA<sub>6</sub>] и [FeB<sub>6</sub>]:

$$10Dq([\text{FeA}_n\text{B}_{6-n}]) \approx \frac{n \cdot 10Dq([\text{FeA}_6]) + (6-n) \cdot 10Dq([\text{FeB}_6])}{6}.$$

Изменение химической природы лиганда путем введения заместителей также влияет на электронную структуру образуемого им комплекса, и, следовательно, на заселенность спиновых состояний. Так, введение более объемного заместителя приводит к увеличению объема всего комплекса (и часто к увеличению длины связей металл–лиганд), что уменьшает энергию расщепления d-орбиталей и увеличивает долю молекул в ВС состоянии.

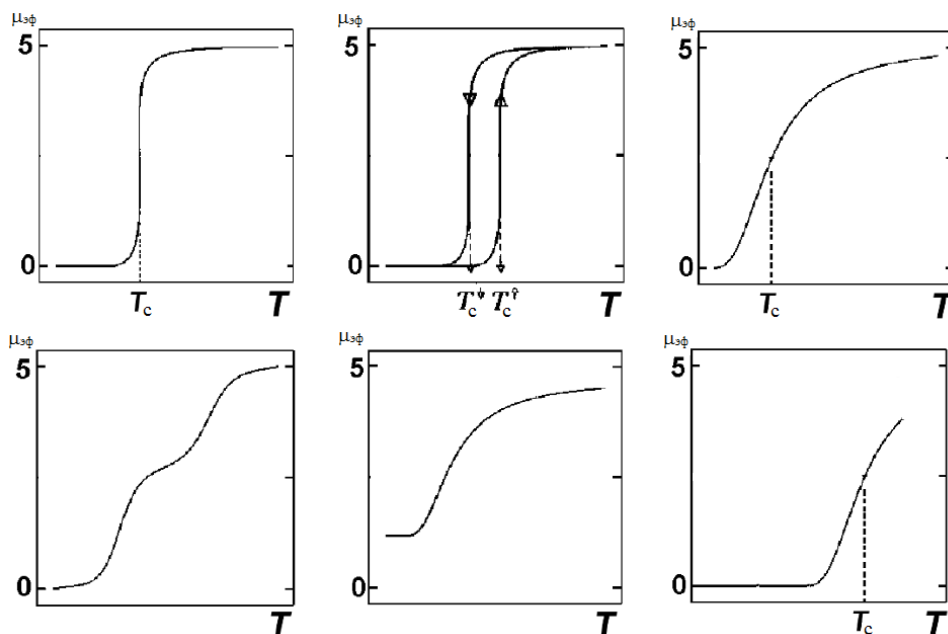
Еще одним примером таких стерических эффектов является иммобилизация молекулы комплекса в полости определенного размера. При несоответствии размера молекулы комплекса размеру полости происходит дестабилизация соответствующего спинового состояния. Объем молекулы в ВС состоянии больше, чем в НС, и эффект "химического давления" приводит к тому, что большее по объему ВС состояние становится энергетически менее выгодным, и его вклад убывает при понижении температуры [53-55].

Переход из одного состояния в другое – спин-кроссовер – осуществляется под воздействием температуры, давления или света определенной длины волны. Спин-кроссовер – это явление изменения не только спиновой мультиплетности и связанного с ней магнитного мо-

мента, но и всех основных молекулярных параметров (длин всех связей металл-лиганд, ионного и молекулярного радиусов, структуры электронных уровней, колебательных частот). Поэтому будем рассматривать его как химическое равновесие  $HS \leftrightarrow VS$ , смещение которого и определяет специфическую (S-образную) зависимость эффективного магнитного момента соединения от температуры.

Спин-кроссовер считается *резким*, если полное превращение одной формы в другую совершается в диапазоне нескольких градусов, причем такой переход часто сопровождается гистерезисом. Если же переход совершается согласно линейной зависимости Вант-Гоффа, его называют *постепенным*. Переходы бывают *одно-* и *двухступенчатыми*. С кристаллографической точки зрения на спин-кроссовер возможны несколько вариантов трансформации структуры. Так, в первом случае в системе может происходить образование макроскопических областей фаз HS или LS, которые принадлежат к одному и тому же кристаллографическому типу. Это явление (одноступенчатый СКО) можно интерпретировать как изоструктурный фазовый переход. Во втором случае может возникать упорядочение, при котором каждый четный центр занят VS комплексом, а каждый нечетный – HS комплексом (так называемое взаимодействие через одного соседа), тогда данные РСА «высвечивают» отдельные подрешетки, отличные от исходной. Это явление (двухступенчатый СКО) интерпретируют как возвратный фазовый переход (фазовый переход с образованием в ограниченной области температур промежуточной фазы, отличающейся по структуре от исходной и конечной фаз), поскольку упорядоченность подрешеток возникает спонтанно в ограниченной области температур и составов. Не исключен и третий случай, когда спиновый переход определяется не специфической устойчивостью HS формы комплекса, а термодинамической стабильностью конкретной кристаллической решетки. Так, для  $[Co(C_n\text{-terpy})_2](BF_4)_2$  (где **C<sub>n</sub>-terpy** = терпиридин с алкильным заместителем в 14-16 метиленовых групп) обнаружен даже *инверсный* СКО (переход HS→VS при понижении температуры), вызванный фазовым переходом [56].

В тех случаях, когда низкотемпературный магнитный момент не соответствует теоретическому значению для HS формы комплекса, или если при высоких температурах кривая зависимости магнитной восприимчивости от температуры не выходит на плато, предсказываемого для VS состояния, спин-кроссовер называют *незавершенным (неполным)*. Причиной этого явления считается стабилизация кластеров высокоспиновых и низкоспиновых молекул. На рис. 4 продемонстрированы кривые  $\mu_{\text{эфф}}(T)$ , соответствующие перечисленным типам СКО.



**Рис. 4.** Типы СКО: резкий без гистерезиса, резкий с гистерезисом, постепенный, двухступенчатый, неполный с остаточной высокоспиновой формой, незавершенный

По структурному типу комплексы, обладающие СКО, можно разделить на нейтральные и ионные, а также на моно-, би-, трех- и полиядерные. В нейтральных комплексах молекулярные взаимодействия Ван-дер-Ваальсова типа дополнены достаточно сильным электрическим диполь-дипольным взаимодействием, например, между ароматическими фрагментами лигандов соседних комплексов могут возникать стэкинг-взаимодействия. В ионных комплексах межцентровое взаимодействие осуществляется благодаря силам точно-зарядового взаимодействия, а также взаимодействию периферийных атомов лигандов соседних комплексов: водородные связи,  $\pi$ - $\pi$ - и  $\sigma$ - $\pi$ -взаимодействия ароматических фрагментов, электрические дипольные взаимодействия полярных групп атомов. Влияние этих взаимодействий является довольно значительным.

В обзорах [1,10,57,58] определено условие существования СКО:  $10Dq^{BC} < P < 10Dq^{HC}$ , энергия спаривания электронов  $P \approx 15000 \text{ см}^{-1}$ . Если  $10Dq^{BC} < 10000 \text{ см}^{-1}$ , комплекс при всех температурах остается высокоспиновым; если  $10Dq^{BC} \approx 11000 - 12500 \text{ см}^{-1}$ , комплекс претерпевает СКО при охлаждении; если  $10Dq^{HC} \approx 19000 - 22500 \text{ см}^{-1}$ , комплекс претерпевает СКО при нагревании; если  $10Dq^{HC} > 23000 \text{ см}^{-1}$ , комплекс остается низкоспиновым при любых температурах.

Условием промежуточного спинового состояния считается равенство энергий состояний  $^1A_1$  и  $^5T_2$  (точка пересечения термов на диаграмме Танабе-Сугано) при  $10Dq^{HC=BC} \approx P \approx 18000 \text{ см}^{-1}$ . Такое состояние комплекса соответствует смеси существенно различающихся HS и LS форм.

Равновесный переход между спиновыми состояниями под действием внешних факторов был открыт для ряда *трисдентиокарбаматов* железа(III) почти 90 лет назад [59]. Спиновые пе-

реходы дииминных и трииминных комплексов железа(II) подробно изучены в [51,60]. В частности, комплексы железа(II) с 2,2'-бипиридином и 2,2':6',2''-терпиридином демонстрируют спиновый переход, при этом аналогичные комплексы кобальта(II) являются чисто высокоспиновыми (наблюдать спиновый переход в диапазоне доступных температур для комплексов кобальта(II) можно в случае бóльшей силы поля лигандов, чем для их железо(II)-содержащих аналогов).

Поведение при спиновых переходах комплексов железа(II), железа(III) и кобальта(II) во многом схоже, однако имеются и отличия, связанные с тем, что изменение спина для комплексов железа(II) больше ( $\Delta S = 2$  против  $\Delta S = 1$  для соединений кобальта). Переход одного электрона вызывает меньшие изменения в структуре, чем переход двух, поэтому для комплексов кобальта(II) разность длин связей металл-лиганд в различных спиновых состояниях составляет примерно 0.1 Å [61,62], тогда как для комплексов железа(II) она составляет 0,2 Å [53].

Такое различие может влиять на параметры спинового перехода в конденсированном состоянии, в котором спиновый переход более резкий, чем в разбавленных системах, и может иметь гистерезис. Как правило, такое кооперативное поведение описывают в рамках модели эластичных взаимодействий между молекулами из-за разницы в молекулярной геометрии между двумя спиновыми состояниями [54], которые могут быть учтены путем введения дополнительного члена в уравнение для расчета энергии Гиббса:

$$\Delta G = \Delta G^0 - 2\Gamma(x_{\text{BC}} - 1/2),$$

где первый член - стандартная энергия Гиббса без учета кооперативных взаимодействий, а второй - величина, определяющая степень кооперативности.

Чем меньше разница в геометрии комплексов в различных спиновых состояниях, тем меньший кооперативный эффект (меньшее значение  $\Gamma$ ) будет проявляться. Кроме того, термодинамические функции ( $\Delta H$  и  $\Delta S$ ) спинового перехода также меньше по величине для иона Co(II), чем для иона Fe(II), что приводит к тому, что для большинства комплексов кобальта(II) наблюдается более плавный спиновый переход.

## 1.2. Методы и модели анализа спин-кроссовера

Различные физико-химические методы анализа позволяют регистрировать спиновое состояние центрального иона железа(II) в координационном соединении и изучать явление спин-кроссовера:

- Магнетохимия (или магнитометрия) позволяет наблюдать изменение магнитной восприимчивости или эффективного магнитного момента при СКО.
- Мёссбауэровская спектроскопия обнаруживает изменение параметров химического сдвига, квадрупольного расщепления, ширины линии при СКО.



- Инфракрасная спектроскопия показывает смещение полос поглощения металл-лиганд, смещение и изменение интенсивности полос поглощения координированного лиганда.
- Рамановская спектроскопия – спектры КР указывают на характерные пики для НС и ВС состояний
- Электронная спектроскопия позволяет обнаружить d-d переходы, полосы переноса заряда М-Л.
- Поляризационная оптическая микроскопия – плоско-поляризованный свет, падающий на кристаллиты в НС-состоянии распространяется, не испытывая двойного лучепреломления, тогда как кристаллы в состоянии ВС демонстрируют двойное лучепреломление.
- Калориметрия позволяет обнаружить фазовый переход как лямбда-пик на кривых зависимости  $C_p(T)$  и рассчитать  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ .
- РСА [63] определяет параметры кристаллографической ячейки, изменение длин связей и углов М-Л.
- EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) [64], XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure), XFS (X-ray fluorescence spectroscopy), SAXS (Small Angle X-ray Scattering) [65] позволяют определять изменение длин связей и углов М-Л при СКО.
- ЯМР в растворе определяет парамагнитный сдвиг и эффективный магнитный момент.
- ЭПР – в НС состоянии спектра нет, в ВС состоянии есть абсорбция, g-фактор.
- Дилатометрия позволяет отследить изменение парциального молярного объема при СКО.

Для теоретического описания спин-кроссовера используют два метода:

1. Термодинамический метод, который основан на изучении макроскопических функций состояния системы – изменений энергии Гиббса, энтальпии, энтропии и их взаимосвязь с мольной долей ВС формы координационного соединения.

#### *Термодинамические модели*

Модель	Основные формулы
Domain Sorai-Seki [66]	$x_{BC} = 1/\{1 + \exp\left[\frac{m\Delta G}{RT}\right]\}$ , m – оптимальный размер домена.
Solution Slichter-Drickamer [67]	$x_{BC} = 1/\{1 + \exp\left[\frac{\Delta G - \gamma(1 - 2x_{BC})}{RT}\right]\}$ , $\gamma = E_{BC-NC} - \frac{E_{BC-BC} + E_{NC-NC}}{2}$ – кооперативность (избыток энергии взаимодействия молекул с различными спинами по сравнению с энергией взаимодействия молекул с одинаковыми спинами).
	Условие появления гистерезиса: $\gamma > 2RT_{1/2}$ .
Interaction McGarvey [68]	$x_{BC} = 1/\{1 + \exp\left[\frac{\Delta G + J_1 + 2J_2x_{BC}}{RT}\right]\}$ , $J_1 \neq 0, J_2 \neq 0$

Interaction Zimmermann-Konig [69]	$x_{BC} = 1/\{1 + \exp \left[ \frac{\Delta - RT \ln Z - 2Jx_{BC}}{RT} \right]\}$
Elastic Interaction Spiering [70]	$x_{BC} = 1/\{1 + \exp \left[ \frac{\Delta G + \Delta x - 2\Gamma_x x_{BC}}{RT} \right]\},$ $J_1 = \Delta_x, J_2 = -\Gamma_x$
Interaction and domain [71]	$x_{BC} = 1/\{1 + \exp \left[ \frac{m(\Delta H - T\Delta S + J_1 + 2J_2 x_{BC})}{RT} \right]\},$ $J_1 \neq 0, J_2 \neq 0$
Interaction Zarembowitch [72] – Кудрявцев [73]	Объясняет двухступенчатый СКО как следствие промежуточного образования пар HS—LS или кластеров. Дает адекватное описание двухступенчатого СКО, учитывая стадийность химической реакции и неспецифические молекулярные взаимодействия.

2. Микроскопический (статистический) метод, основанный на определении Гамильтониана при расчете энергетических уровней и термодинамических свойств.

Отметим, что для относительно простой модели Изинга не было получено точного решения в трехмерном случае из-за недостаточной разработки математического аппарата, который позволил бы выяснить, что происходит вблизи фазового перехода. В области низких температур используется приближение эффективного поля, в котором предполагается, что каждый спин статистически независим. В области высоких температур используется приближение случайных фаз, в котором спины коррелируют друг с другом, благодаря чему появляется ближний порядок (каждый спин оказывает влияние на все спины, попадающие в сферу, охватывающую весь образец).

*Микроскопические модели спин-кроссовера основаны на положениях двумерной модели Изинга*

Модель	Выводы и основные формулы
A. Ising-like [74]	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. С увеличением энтальпии в изоэнтропийных условиях температура спинового перехода повышается.</li> <li>2. При равных температурах спинового перехода с увеличением энтальпии повышается резкость перехода и доля ВС-формы.</li> <li>3. Увеличение кооперативности приводит к нелинейной (S-образной) форме кривой с гистерезисом в области <math>T_c</math> на графике зависимости <math>\ln K = f(1/T)</math></li> </ol> $x_{BC} = 1/\{1 + \exp \left[ \frac{\left( \Delta_0 - \frac{T\Delta S}{N_A} - 2J(2x_{BC} - 1) \right)}{kT} \right]\}, \quad J > 0$ <p style="margin-left: 2em;">– обменный интеграл, представляющий ферромагнитное обменное взаимодействие между двумя ионами со спинами <math>1/2</math>.</p>
B. Ising-like and vibrations [75]	<ol style="list-style-type: none"> <li>4. Колебания связей приводят к нелинейной (прогиб) форме кривой на графике зависимости <math>\ln K = f(1/T)</math>, что объясняет существование метастабильной ВС-формы в области температур ниже <math>T_c</math>.</li> </ol>

Модель

Выводы и основные формулы

$$x_{\text{BC}} = 1/\left\{1 + \exp\left[\frac{\left(\Delta_{\text{эфф}} - \frac{T\Delta S}{N_A} - 2J(2x_{\text{BC}} - 1)\right)}{kT}\right]\right\},$$

$$\Delta_{\text{эфф}} = \Delta_0 + \frac{3n-6}{2}k(\bar{\theta}_{\text{BC}} - \bar{\theta}_{\text{НС}}),$$

C. Ising-like and domains [76]

5. Увеличение размера домена ведёт к увеличению резкости перехода.

$$x_{\text{BC}} = 1/\left\{1 + \exp\left[\frac{m\left(\Delta_{\text{эфф}} - \frac{T\Delta S}{N_A} - 2J(2x_{\text{BC}} - 1)\right)}{kT}\right]\right\},$$

$m$  – оптимальный размер домена.

D. Ising-like and parameter distribution [77,78]

6. Доля ВС-формы может быть описана по закону статистического распределения Гаусса.

$$\omega_i = e^{-\frac{(n_i-1)^2}{\delta}},$$

$$0 \leq n_i \leq 1, 0 < \delta \leq 1,$$

$$x_i = 1/\left\{1 + \exp\left[\frac{\left(\Delta_{\text{эфф}} - \frac{T\Delta S}{N_A} - 2n_iJ(2x_i - 1)\right)}{kT}\right]\right\},$$

$$x_{\text{BC}} = \sum_{i=1}^{\infty} \omega_i \cdot x_i / \sum_{i=1}^{\infty} \omega_i,$$

$$\ln K = \ln \frac{x_{\text{BC}}}{1-x_{\text{BC}}} = -[\Delta H - T\Delta S + \gamma(1 - 2x_{\text{BC}})]m/RT.$$

Vibronic (electron-phonon coupling) [79]

7. Моделирование с использованием гауссовского либо негауссовского распределения и сопоставление с экспериментальными данными.

Очевидно, что в основе кооперативности лежат взаимодействия [80-83]:

- между ионом-комплексообразователем и его локальным окружением;
- ферромагнитные обменные взаимодействия между ионами металла;
- антиферромагнитные обменные взаимодействия между ионами металла.

Любое нарушение этих взаимодействий при старении образца (точечные дефекты, дислокации, увеличение площади поверхности, деградация при окислении поверхности кислородом) будет понижать кооперативность. Как правило, при старении образца наблюдается уменьшение ширины петли гистерезиса при СКО, а сама форма петли гистерезиса становится менее выраженной; доля остаточной ВС формы комплекса при низкой температуре уменьшается, а доля НС формы при высокой температуре увеличивается, переход становится менее полным [84]. Неполнота перехода, а также понижение температуры СКО наблюдаются при измельчении образцов [85,86] и при разбавлении аналогичным комплексом другого металла (образование твердого раствора) [87,88]. Однако, не все эти экспериментальные данные удовлетворительно описываются существующими моделями СКО. Многие авторы, во-первых, обращают внимание на несимметричность петли гистерезиса [26,89-91]; во-вторых, указывают на то, что модели преимущественно касаются описанию магнитной восприимчивости и эффекта Мессбауэра, но мало уделяют внимания изучению теплоемкости при СКО [92]. Кроме того, разрабатывается модель для биядерных [93], но не существует удовлетворительной модели

для полиядерных комплексов, проявляющих СКО. Так, в [82] методом Monte Carlo Entropic Sampling для 125 металло-центров (гипотетический кристалл размером  $\sim 3,6 \text{ нм}^3$ ) рассчитаны следующие закономерности: на поверхности предпочтительно существование комплекса в высокоспиновом состоянии; при смещении температуры перехода в область низких температур доля остаточной ВС формы увеличивается; спиновый переход будет трехступенчатым, но без гистерезиса. Однако, уже первый пример 3D-соединения  $[\text{Fe}(\text{bitrz})_3](\text{ClO}_4)_2$  (**bitrz** = 4,4'-бис-1,2,4-триазол) [94] разрушает это представление. Исследование зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  показало наличие двухступенчатого спинового перехода  $\text{HS} \leftrightarrow \text{BS}$ , причем каждая ступень включает переход 50% ионов Fe(II).

### 1.3. Спин-кроссовер в координационных соединениях Fe(II) с 1,2,4-триазолами

Одним из наиболее перспективных классов соединений, обладающих спин кроссовером (спиновым переходом) и термохромизмом, являются моно- и гетеролигандные комплексы железа(II) с 1,2,4-триазолом (**Htrz**) и его 4-R-замещенными производными (**Rtrz**), которые можно отнести к лигандам сильного поля [57]. Для 1,2,4-триазола в растворе возможны две (1H и 4H) таутомерные формы. По рентгеноструктурным данным [95,96] в твердом состоянии 1,2,4-триазол существует в виде 1H-формы, но в растворах присутствуют обе формы. При образовании координационного соединения возможна стабилизация 4H-формы. Существование двух изомеров определяет различные способы координации 1,2,4-триазола по бидентатно-мостиковому типу – как атомами N(1), N(2), так и N(1), N(4). В комплексах металлов первого переходного ряда с данными лигандами реализуется бидентатно-мостиковая координация атомами N(1), N(2), что приводит к образованию би-, три-, олиго- и полиядерных соединений. В последних наблюдаются сильные кооперативные взаимодействия между атомами металла, что обуславливает появление резких СКО с гистерезисом на кривых зависимости эффективного магнитного момента от температуры [10].

#### 1.3.1. Комплексы железа(II) с 1,2,4-триазолом и триазолат-ионом

Первое полиядерное соединение железа(II) состава  $\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})\text{BF}_4$ , содержащее 1,2,4-триазол и триазолат-ион (**trz<sup>-</sup>**), было получено в работе [97]. Комплекс, который при комнатной температуре имеет розовую окраску, был выделен путем взаимодействия водных растворов тетрафторобората железа(II) и Htrz. При нагревании цвет соединения изменяется на белый. Первоначально имеется лишь упоминание о том, что существование двух форм комплекса связано с переходом низкий спин  $\leftrightarrow$  высокий спин, магнитные свойства его изучены не были. Данные термического анализа показали, что температура перехода розовой формы в белую (при нагревании) составляет 378-380 К ( $T_c \uparrow$ ), обратный процесс (при охлаждении) происходит при 346-349 К ( $T_c \downarrow$ ). Из анализа ИК спектра в области валентных колебаний металл - лиганд при комнатной температуре авторы сделали вывод, что в этих условиях данное

соединение находится преимущественно в НС форме, однако обнаруживается и небольшое количество комплекса в ВС форме. На основании данных электронной и ИК спектроскопии был сделан вывод о бидентатно-мостиковой (N(1), N(2)) координации Htrz и  $\text{trz}^-$  и искаженно-октаэдрическом строении соединения.

В работе [98] авторы представили модели EXAFS спектров мономерных и полимерных комплексов железа(II) с 1,2,4-триазолом и его анионом в НС и ВС форме. Исследование соединения  $\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})\text{BF}_4$  в области 80 – 355 К показало практически линейное расположение ионов Fe(II) в полимерной цепи комплекса в НС форме. При повышении температуры наблюдается зигзагообразный характер расположения ионов железа в полимерной цепи, что объясняется ромбическим искажением октаэдрического окружения железа(II) (эффект Яна-Теллера).

В работе [99] проведено исследование соединения  $\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})\text{BF}_4$  методом WAXS (Wide-Angle X-ray Scattering) при комнатной температуре и при нагревании, а также построены теоретические модели структур с использованием программы CERIUS2. На основании экспериментальных функций радиального распределения показано, что соединение имеет цепочное строение, каждый ион железа(II) связан с соседним ионом бидентатно-мостиковыми лигандами через атомы азота N(1), N(2) триазольного кольца. В НС состоянии полимерные цепи линейны, в то время как переход в ВС состояние приводит к удлинению и деформации цепи. Цепь теряет свой линейный характер, что можно объяснить ромбическим искажением октаэдрического окружения железа. В  $\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})\text{BF}_4$  в НС состоянии наблюдаются важные межцепочечные взаимодействия благодаря сети водородных связей, связывающей лиганды через анион  $\text{N-H}\dots\text{BF}_4\dots\text{H-N}$ .  $d(\text{Fe-N})=1,99$  А;  $d(\text{Fe-Fe})=3,63$  А; идеальный октаэдр;  $d(\text{NH-FBF}_3)=1,8$  А;  $\text{угол}(\text{NH-F-BF}_3)=180^\circ$ ;  $\text{угол}(\text{NH-F-B-F}_3)=160^\circ$ ;  $d(\text{Fe-F})=6,8$  А и 8,7 А. В ВС состоянии межцепочечные взаимодействия исчезают, поскольку цепь водородных связей теряет регулярность и периодичность;  $d(\text{Fe-N})=2,17$  А;  $d(\text{Fe-Fe})=3,83$  А.

И только после многолетних попыток авторам [100] удалось получить убедительные данные РСА для НС и ВС формы комплекса (рис. 5).

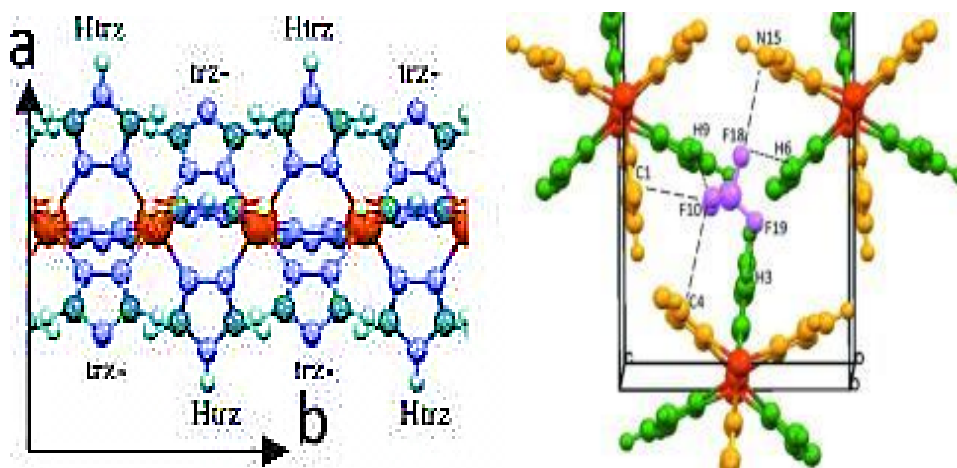
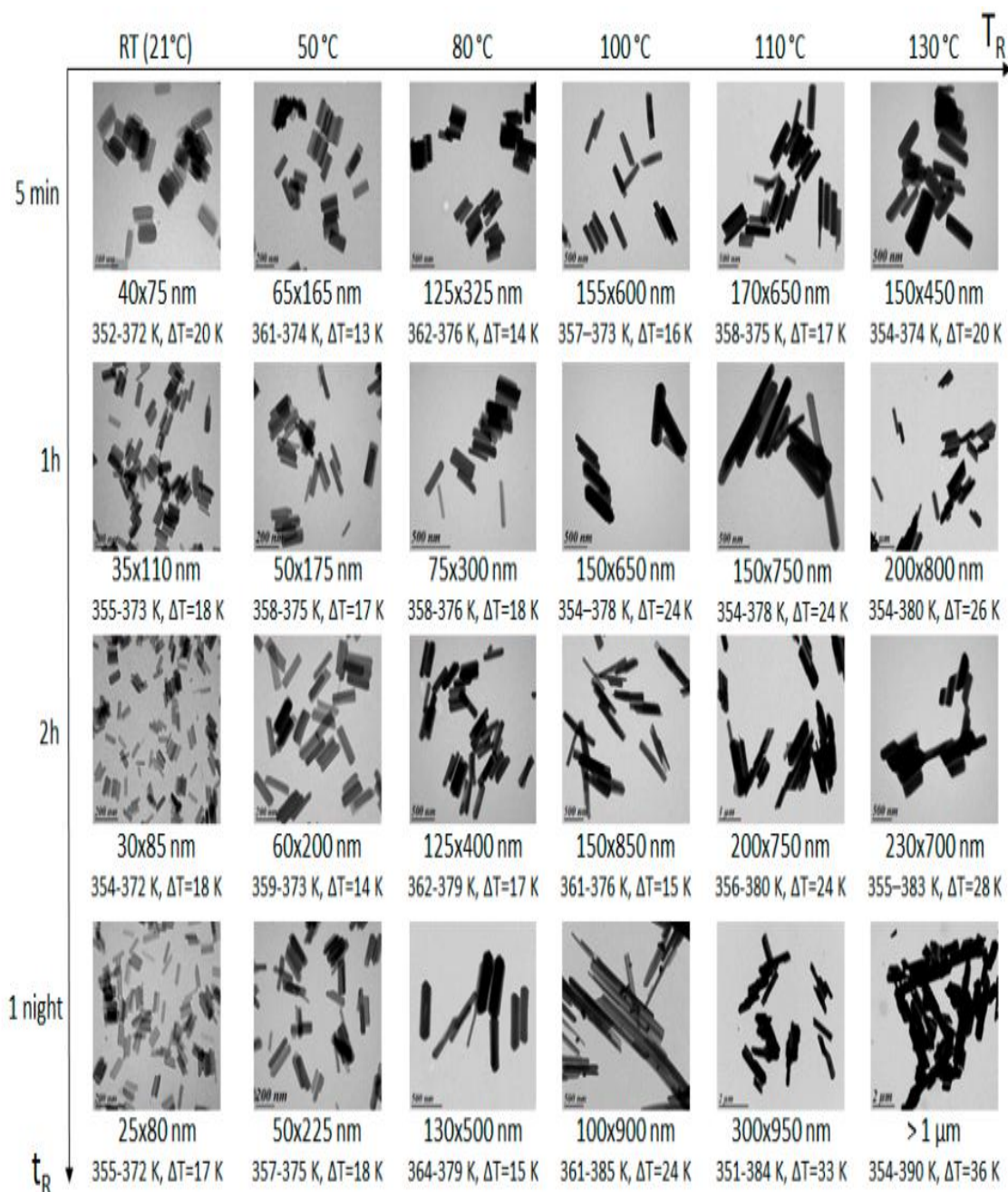


Рис. 5. Структура  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$

До сих пор соединение  $\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})\text{BF}_4$  активно привлекает внимание научного сообщества, поскольку с ним удобно работать (оно химически стабильно и имеет широкую петлю гистерезиса от  $T_c\uparrow=385$  К до  $T_c\downarrow=345$  К). Так, авторы [101] применили обратный мицеллярный синтез для получения наночастиц с регулируемым размером и формой - при четко определенных условиях эксперимента (времени синтеза и температуры реакционной смеси) воспроизводятся палочкообразные частицы с длиной от 75 до 1000 нм (рис. 6), обладающие СКО. По данным магнетохимического исследования [102] значения  $T_c\uparrow$  варьируются от 372 до 390 К,  $T_c\downarrow$  - от 351 до 364 К, а ширина петли гистерезиса линейно возрастает с ростом длины наночастиц пока не достигнет значения 40 К, характерного для поликристаллического образца (рис. 7).



**Рис. 6.** Зависимость характеристик СКО, размера и формы наночастиц  $\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})\text{BF}_4$  от условий синтеза (температуры и времени)



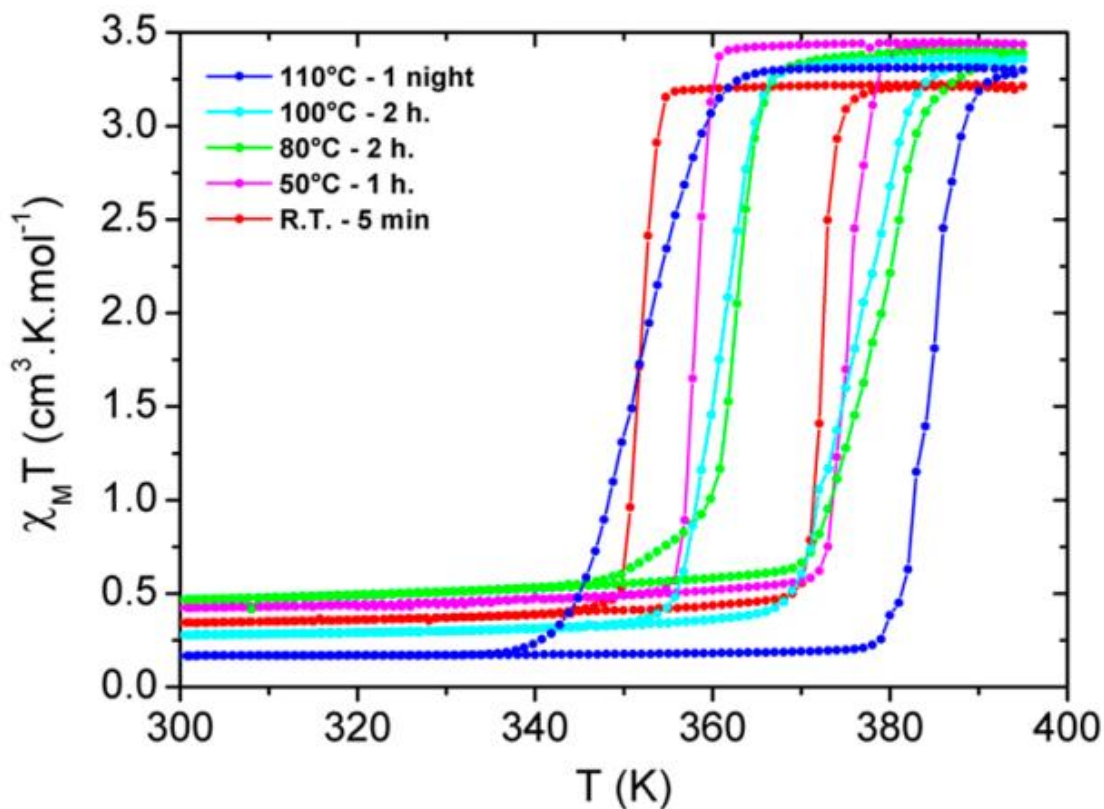


Рис. 7. Зависимость  $\chi_M T(T)$   $\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})\text{BF}_4$  от температуры и времени синтеза

Авторы [103] изучили зависимость электрической проводимости (рис. 8) соединения  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  и показали, что его НС состояние характеризуется более высокой проводимостью и меньшей энергией активации в сравнении с ВС состоянием.

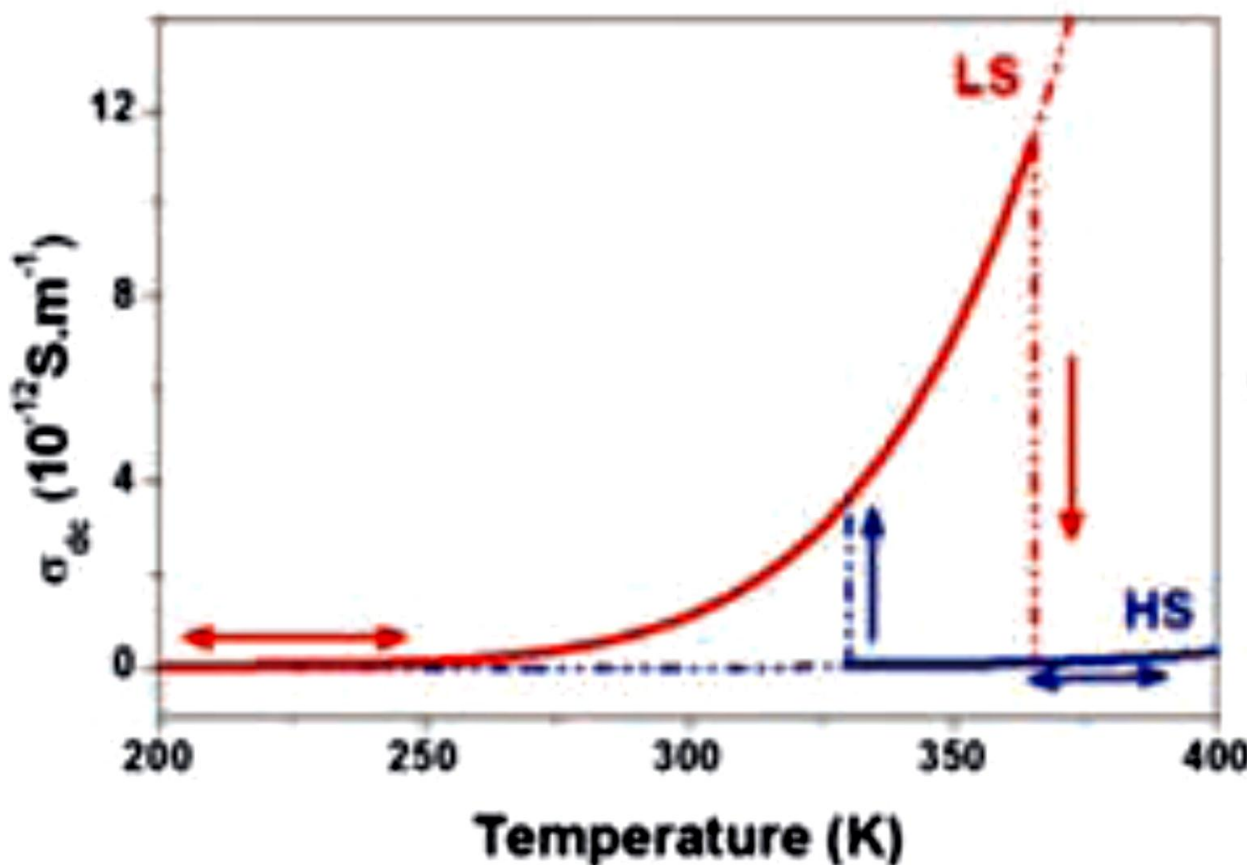


Рис. 8. Зависимость электропроводности  $\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})\text{BF}_4$  от температуры

Синтезированы [104, 105] также комплексы состава  $\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})\text{A} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{A} = \text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ;  $n=0-2$ ). Соединения были выделены несколькими способами, при различных исходных мольных соотношениях металл : лиганд. Были получены безводный и содержащие различное количество воды образцы комплекса тетрафторобората железа(II) вышеуказанного состава, однако детально исследованы лишь безводные образцы, т.к. гидраты легко теряют воду. С перхлоратом железа(II) были выделены соединения состава  $\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})\text{ClO}_4$  и  $\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Последний в отличие от моногидрата комплекса тетрафторобората оказался устойчивым, для него наблюдался резкий СКО с несимметричной петлей гистерезиса и значениями  $T_c \uparrow = 350 \text{ K}$  и  $T_c \downarrow = 341 \text{ K}$ . Отметим, что свойства двух безводных образцов перхлората, полученных из водных и этанольных растворов, существенно отличаются. В случае соединения, полученного из водного раствора, реализуется резкий СКО с симметричной петлей гистерезиса. Для комплекса, полученного из этанольного раствора, наблюдался постепенный СКО без гистерезиса, который происходит при значительно более низкой температуре.

Температурная зависимость  $\mu_{\text{эфф}}$  образцов  $\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})\text{PF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0, 1$ ) типична для всей серии комплексов стехиометрии  $\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})\text{A}$ ; для  $n=0$   $T_c \uparrow = 287 \text{ K}$  и  $T_c \downarrow = 269 \text{ K}$ . По сравнению с соответствующими комплексами тетрафторобората и перхлората наблюдается уменьшение значений  $T_c$  и ширины петли гистерезиса. В образцах координационного соединения гексафторофосфата железа(II) наблюдалось большее остаточное содержание ВС формы при низких температурах, чем в комплексах тетрафторобората и перхлората. На одном из образцов было изучено изменение гистерезиса во времени и показано, что через шесть месяцев ширина петли гистерезиса увеличилась. Результаты измерений, проведенные через девять месяцев, совпали с результатами, полученными через шесть месяцев. По мнению авторов, это указывает на медленное изменение кристаллической фазы, связанное с постепенным увеличением размера частиц. Благодаря расположению петли гистерезиса на кривой  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  этого комплекса при температуре, близкой к комнатной, легко получить две его формы при данной температуре. Одна из них, ВС форма, получается при охлаждении образца белого цвета после нагревания его до  $313 \text{ K}$ , другая, НС форма, может быть получена при нагревании образца после охлаждения его до  $80 \text{ K}$  и окрашена в бледно-розовый цвет.

В спектрах диффузного отражения (СДО) ВС образцов комплексов  $\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})\text{A}$  наблюдаются полосы при  $11300$  и  $12300 \text{ см}^{-1}$ , которые относятся к переходу  ${}^5\text{T}_2 \rightarrow {}^5\text{E}$ , в то время как в спектрах НС образцов (розового цвета) обнаруживается полоса с максимумом около  $18800 \text{ см}^{-1}$ , что хорошо согласуется с данными магнетохимии и мессбауэровской спектроскопии, а также с литературными данными для других комплексов с узлом  $\text{FeN}_6$  [57,106-108].



### 1.3.2. Комплексы железа(II) с 1,2,4-триазолом и 4-амино-1,2,4-триазолом

Новосибирская группа ученых (сотрудники ИНХ СО РАН Ларионов С.В., Лавренова Л.Г., Икорский В.Н., Варнек В.А., Оглезнева И.М.) начала работу по синтезу и исследованию соединений железа(II) с 1,2,4-триазолами в первой половине 80-х годов прошлого столетия. Первая статья, в которой сообщалось о синтезе комплексов нитрата и хлорида Fe(II) с 1,2,4-триазолом и 4-амино-1,2,4-триазолом ( $\text{NH}_2\text{trz}$ ), была опубликована в 1986 году [109]. Комплексы обладали СКО с очень хорошими характеристиками (рис. 9). Это вызвало большой интерес к данной группе соединений, и работы в этом направлении были продолжены как нашей группой (Ларионов С.В., Лавренова Л.Г., Икорский В.Н., Варнек В.А., Шакирова О.Г., Кириллова Е.В., Бушуев М.Б., Стрекалова А.Д.), так и другими исследователями, в частности, под руководством проф. P. Gülich (Mainz), проф. O. Kahn (Bordeaux), проф. J.G. Haasnoot (Leiden). Дальнейшая работа является продолжением и развитием исследований в области синтеза и изучения комплексов железа(II) с 1,2,4-триазолом и его 4-замещенными производными.

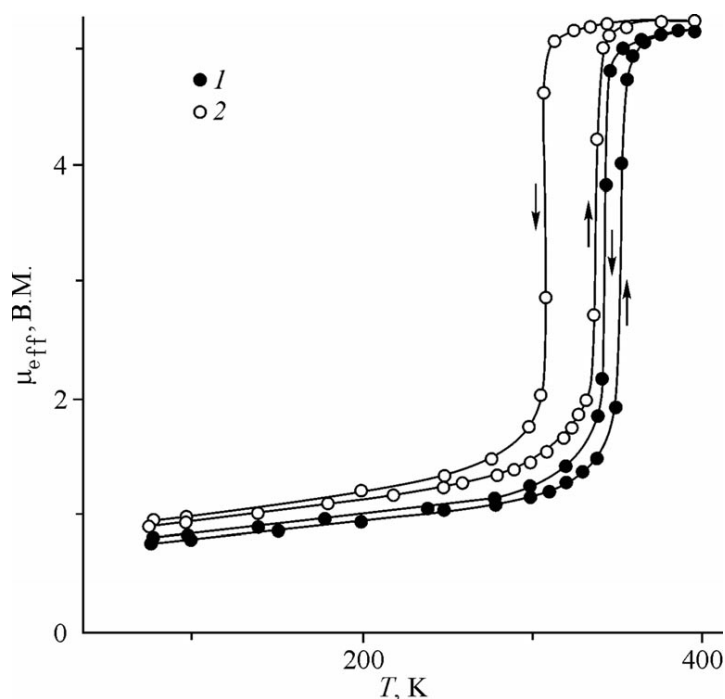


Рис. 9. Зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{NO}_3)_2$  (●) и  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  (○)

К настоящему времени интерес к координационным соединениям железа(II) с незамещенным 1,2,4-триазолом и его 4-аминозамещенными производными, в которых реализуется СКО, настолько возрос, что количество публикаций за последние годы выросло экспоненциально. Поэтому, чтобы не дублировать достаточно полный обзор [10], обратим основное внимание на сведения, полученные позднее 1996 года. Кроме того, мы сознательно исключили из рассмотрения производные 1,2,4-триазола, содержащие координационно-активные заместители в 3,5-положениях (например, пиридин-2-ил), акцентируя внимание на 1,2,4-триазоле.

Итак, первые комплексы железа(II) с нейтральными молекулами 1,2,4-триазола и 4-амино-1,2,4-триазола были описаны в работах [105,109,110-112]. Соединения, как правило,

были синтезированы в две-три стадии, на первой из которых получали соли Fe(II) путем взаимодействия растворов FeSO<sub>4</sub> и соответствующих солей бария. Полученные после отфильтровывания осадка BaSO<sub>4</sub> растворы солей железа(II) использовали для получения комплексов без выделения их из раствора. При отсутствии соответствующей соли бария синтез солей железа(II) проводили с добавлением избытка соли с необходимым анионом. Для предотвращения процесса окисления железа(II) в раствор добавляли либо кислоту соответствующего аниона, либо аскорбиновую кислоту в качестве восстановителя и слабо подкисляющего реагента.

Комплексы были исследованы методами статической магнитной восприимчивости (рис. 10), мессбауэровской, электронной, ИК- [113] и EXAFS [64,114-116] - спектроскопии, вакуумной адиабатической калориметрии [16], ЯМР [117].

Работа [113] посвящена исследованию особенностей СКО  $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$  в комплексах железа(II) с Htrz методом ИК-спектроскопии. Показано, что полоса при 300 см<sup>-1</sup>, интенсивная в спектрах соединений с Htrz и слабая в соединениях с NH<sub>2</sub>trz, соответствует валентным колебаниям связи Fe-N HC формы комплексов с СКО, а полоса сложной структуры при ~265 см<sup>-1</sup> отнесена к колебаниям Fe-N BC формы соединений. Температурная зависимость ИК-спектров Fe(Htrz)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Fe(Htrz)<sub>3</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O и Fe(Htrz)<sub>3</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> вблизи СКО позволяет регистрировать сосуществование двух полос в спектре, отвечающих HC и BC формам этих комплексов с различными соотношениями интенсивностей.

В мессбауэровских спектрах HC форм комплексов присутствуют синглетные линии, несколько уширенные, с типичной для Fe(II) в HC состоянии величиной химического сдвига  $\delta$ . В спектрах координационных соединений бромидов и тетрафтороборатов железа(II) с NH<sub>2</sub>trz имеются дополнительные пики, относящиеся к Fe(II) в BC состоянии, интенсивность которых коррелирует с магнетохимическими данными. Для HC фаз комплексов выявлены [112] эффекты влияния лиганда и внешнесферного аниона в комплексах железа(II) с Htrz и NH<sub>2</sub>trz на электронное состояние центрального атома и симметрию его локального окружения. Установлена связь параметров мессбауэровских спектров (изомерного сдвига ( $\delta_{HC}$ ) и ширины линии слабо-разрешенного квадрупольного дублета( $\Gamma_{HC}$ )) для данных фаз с температурой СКО. На основании полученных результатов предложена гипотеза о механизме влияния состава соединения на  $\delta_{HC}$ ,  $\Gamma_{HC}$  и  $T_c$ , согласно которой эти характеристики зависят от взаимодействия внешнесферных анионов с полимерным катионом. Такое взаимодействие "стягивает" полимерные цепи друг с другом, в результате чего октаэдр FeN<sub>6</sub> тем сильнее сжат, чем выше энергия этого взаимодействия. Сжатие октаэдра приводит к изменению валентных углов N-Fe-N, увеличению ковалентности связей Fe-N и силы поля лигандов. Увеличение ковалентности связей Fe-N приводит к понижению  $\delta_{HC}$ , а происходящее при этом увеличение параметра  $\Delta_{HC}$  - к возрастанию  $T_c$ . Величина  $\Gamma_{HC}$  зависит от природы лиганда и внешнесферного аниона и определяется

как величиной взаимодействия катиона и аниона, так и особенностями кристаллической структуры соединения.

В СДО НС комплексов наблюдается одна полоса в области 520-550 нм, которая относится к  $d-d$  – переходу  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ , в спектрах ВС комплексов присутствует одна полоса в области 770-920 нм, относящаяся к переходу  ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ . В СДО комплекса  $Fe(NH_2trz)_3I_2$  наряду с интенсивной полосой при 890 нм, относящейся к переходу  ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ , присутствует также слабая полоса НС формы при 570 нм.

В работах [64,115,118,119] методами EXAFS, XANES и рентгено-флюоресцентной спектроскопии исследовано изменение пространственного и электронного строения комплексов Fe(II) с 4-амино-1,2,4-триазолом при СКО. Были изучены соединения  $Fe(NH_2trz)_3A_2$  ( $A = BF_4^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $NO_3^-$ ) и  $Fe(NH_2trz)_3Br_2 \cdot H_2O$  (рис. 10). Показано, что СКО в данных комплексах сопровождается изменением величин межатомных расстояний Fe-N в первой координационной сфере. В зависимости от аниона это изменение составляет 0,18-0,23 Å [114].

В исследуемых комплексах переход  $BC \leftrightarrow HC$  сопровождается изменением геометрии локального окружения атомов железа (изменением углов и длин связей). Для соединения состава  $Fe(NH_2trz)_3A_2$ , значения  $T_c$  которых увеличиваются в ряду  $ClO_4^-$ ,  $Br^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $NO_3^-$ , межатомные расстояния Fe-N для комплексов в НС состоянии составляют 1,98; 1,97; 1,95; 1,95 Å. Обращает на себя внимание тенденция к уменьшению межатомных расстояний Fe-N в данном ряду комплексов. Уменьшение  $d(Fe-N)$  коррелирует с увеличением ковалентности связи Fe-N в этом же ряду, что следует из данных мессбауэровской спектроскопии, а также из анализа относительных интенсивностей  $I(FeL_\alpha)/I(FeL_\beta)$  рентгеновских флюоресцентных спектров.

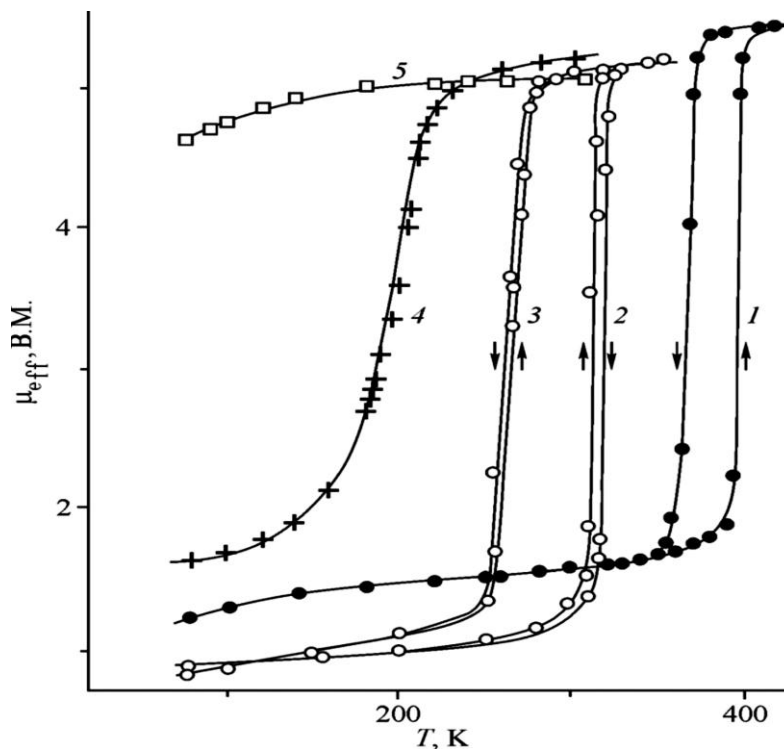


Рис. 10.  $\mu_{эфф}(T)$  для  $[Fe(Htrz)_3](BF_4)_2$  (1),  $[Fe(Htrz)_3](ClO_4)_2 \cdot H_2O$  (2),  $[Fe(Htrz)_3](ClO_4)_2$  (3),  $[Fe(NH_2trz)_3](ClO_4)_2$  (4),  $[Fe(Htrz)_2]Br_2$  (5)

В работе [99] проведено структурное исследование соединения  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{NO}_3)_2$  методом WAXS при комнатной температуре и при нагревании. Показано, что соединение имеет цепочечное строение, каждый ион железа(II) связан с соседним ионом бидентатно-мостиковыми лигандами через атомы азота триазольного кольца. В НС состоянии полимерные цепи линейны, в то время как в ВС состоянии СКО приводит к удлинению и деформации цепи, и она теряет свой линейный характер. В высокоспиновом соединении каждая полимерная цепь не зависит от соседних,  $d(\text{Fe-N})=2,18$  А;  $d(\text{Fe-Fe})=3,84$  А. Полученные данные, а также результаты РСА для аналогичных комплексов других металлов [120] позволили сделать вывод о том, что комплексы имеют структуру бесконечной линейной цепочки, лиганды координированы к ионам железа(II) атомами N(1), N(2) гетероцикла по бидентатно-мостиковому типу, каждые два иона Fe(II) соединены тремя мостиками 1,2,4-триазолов. Анионы не участвуют в координации, но создают сеть водородных связей.

Важным методом исследования СКО-комплексов является вакуумная адиабатическая калориметрия. Изучение зависимости  $C_p(T)$  при постоянном давлении позволяет судить о наличии и характере фазового перехода, а также определить три фундаментальные термодинамические величины:  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  и  $\Delta S$ . Данные по результатам термодинамического исследования комплексов железа(II) представлены в обзорах [16,121]. Г.А. Березовским с соавторами проведено систематическое изучение зависимости  $C_p(T)$  ряда комплексов железа(II) с 1,2,4-триазолами [16]. Было показано, что СКО сопровождается фазовым переходом, в случае резких переходов отчетливо наблюдаются черты фазового перехода первого рода. Для менее резких переходов сделать вывод о порядке перехода по термодинамическим данным затруднительно. Ранее было показано, что движущей силой СКО является увеличение энтропии [5]. Для электронного вклада в СКО  ${}^1A_1 \leftrightarrow {}^5T_2$  в комплексах железа(II)  $\Delta S_{el}^{spin} = R \ln 5 = 13,4$  Дж·К<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>. Полученные термодинамические данные показывают, что для большинства исследованных соединений железа(II) с 1,2,4-триазолами  $\Delta S$  значительно превышает чисто спиновое значение, что свидетельствует о существенном вкладе в величину энтропии колебательной составляющей (структурных факторов) [16]. Этот вывод подтверждается в недавно опубликованной работе [122] по калориметрическому исследованию комплексов железа(II) с 4-Rtrz состава  $\text{FeL}_3\text{A}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Кроме того, в данной работе показано, что наблюдается положительная корреляция  $\Delta H_{tr}$  и феноменологического параметра кооперативности  $\Gamma$ :  $\Delta H_{tr} = 4,90 \cdot \Gamma - 3,09$  (кДж·моль<sup>-1</sup>). Это позволяет рассматривать величину  $\Delta H_{tr}$  также в качестве количественной характеристики кооперативности СКО. При  $\Gamma/RT_{\text{СКО}} > 2$  наблюдается прямолинейная зависимость ширины петли гистерезиса от  $\Gamma/RT_{\text{СКО}}$ , где  $T_{\text{СКО}}$  – температура, соответствующая середине петли гистерезиса.

В работе [105] также проведены исследования термодинамических характеристик соединения  $\text{Fe}(\text{Htrz})_3(\text{BF}_4)_2$  методами ДТА и ДСК. Так, значение  $\Delta H$  для  $\text{Fe}(\text{Htrz})_3(\text{BF}_4)_2$  при нагревании равно 9,5 кДж/моль, при охлаждении - -8,9 кДж/моль.

Комплексы  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{NO}_3)_2$  и, для сравнения,  $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , были изучены методом адиабатической калориметрии в интервале температур 5,6-355 К [123,124]. При температуре ниже 300 К зависимость  $C_p(T)$  для  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{NO}_3)_2$  не имеет аномалий; выше 300 К появляется аномальный вклад в  $C_p(T)$ , а при 300 К происходит резкое возрастание теплоемкости. Положение максимума аномалии при  $343 \pm 0,6$  К хорошо согласуется с магнитными данными. На кривой зависимости  $C_p(T)$   $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  подобная аномалия отсутствует. Этот факт, а также гистерезисные явления при медленном охлаждении ампулы с образцом  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{NO}_3)_2$  от 355 до 330 К позволяют полагать, что эта аномалия  $C_p$  соответствует фазовому переходу из НС в ВС состояние. Энтальпия перехода равна  $22,4 \pm 0,4$  кДж/моль.

Анализ теплоемкости комплексов  $\text{M}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{NO}_3)_2$  ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Cu}$ ) показал, что при низких температурах эти соединения можно представить в виде слабо взаимодействующих одно- и трехмерной систем. Это согласуется с предположением о цепочечном строении данных комплексов. Такая связь между центральными атомами за счет мостиковой функции лигандов и может быть причиной сильного кооперативного взаимодействия, приводящего к структурному фазовому переходу. Резюмируя все сказанное, можно сделать предпочтительный вывод, что СКО в изученных комплексах железа(II) с 1,2,4-триазолом и 4-амино-1,2,4-триазолом является фазовым переходом первого рода со структурной перестройкой.

Сравнение данных, полученных для  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$  в работах [105] и [110], еще раз демонстрирует влияние условий синтеза и некоординированных молекул воды в составе соединений на их магнитные свойства. Сильное влияние воды обусловлено, по-видимому, образованием водородных связей как с противоионами, так и с молекулами лиганда, что весьма характерно для всех полиазотсодержащих лигандов.

В работе [125] изучено влияние кристаллизационной воды на спиновый переход в водных растворах комплексов  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{Br}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{Cl}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{SiF}_6$ . Показано, что различие  $T_c^\uparrow$  и  $T_c^\downarrow$  для твердых фаз этих комплексов, отражающее влияние анионов, полностью исчезает при растворении в воде. По-видимому, при растворении полимерная структура комплексного катиона частично сохраняется, кооперативные взаимодействия между молекулами в цепи такие же, как и в твердой фазе, что приводит к существованию СКО комплексного катиона  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]_n^{2n+}$ ,  $T_c^\uparrow = 274$  К,  $T_c^\downarrow = 260$  К,  $\Delta T_c = 14$  К.

Заметим, что изредка среди синтезированных соединений встречаются и другие группы комплексов:  $\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{A}_2$  ( $\text{A}=\text{Cl}^-, \text{Br}^-$ ) и  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_{2,5}\text{A}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{A}=\text{Cl}^-, \text{NCS}^-$ ). Вполне закономерно, что комплексы, в состав которых входит лишь две молекулы  $\text{Htrz}$ , остаются высокоспиновыми во всем изученном интервале температур. Так, СКО не происходит в комплексе

$\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{Br}_2$ , поскольку в состав координационного узла  $\text{FeN}_4\text{Br}_2$  входят бромид-ионы, лиганды более слабого поля.

В работе [126] получены соединения  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$  и  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  взаимодействием стехиометрических количеств лиганда и метилсульфоната железа(II) в водном или этанольном растворах. Магнетохимическое исследование комплекса  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$  показало, что с повышением температуры наблюдается очень резкий, в пределах трех градусов, спиновый переход с  $T_c^\uparrow=298,8$  К,  $T_c^\downarrow=294,8$  К,  $\Delta T_c=4,0$  К. При нагревании гидратированного образца  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  наблюдается резкий СКО,  $T_c^\uparrow=295,1$  К,  $T_c^\downarrow=269,0$  К, ширина петли гистерезиса  $\Delta T_c=26,0$  К. Данные мессбауэровской спектроскопии хорошо согласуются с результатами магнетохимических исследований и являются типичными для иона Fe(II) в октаэдрическом окружении. Гистерезис также хорошо воспроизводится при исследованиях методом дифференциальной сканирующей калориметрии. При повышении температуры максимум эндотермического пика, соответствующего СКО  $\text{HC} \leftrightarrow \text{BC}$ , находится при 302,4 К для  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$  и 295,1 К для  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . При понижении температуры экзотермический пик, относящийся к СКО  $\text{BC} \leftrightarrow \text{HC}$ , максимально проявляется при 290,2 К и 267,7 К, соответственно. Были определены связанные с СКО изменения энтальпии для  $T_c = (T_c^\uparrow + T_c^\downarrow)/2$ :  $\Delta H=17,8 \pm 0,4$  кДж/моль ( $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ ) и  $16,3 \pm 0,4$  кДж/моль ( $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Изменение энтропии для образцов составило  $\Delta S=60 \pm 3$  Дж/(моль·К).

Работа [127] посвящена изучению структуры соединения  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  методами XANES и EXAFS-спектроскопии. Обнаружено, что при фазовом переходе  $\text{HC} \leftrightarrow \text{BC}$  наблюдается резкое изменение межатомных расстояний, значительное ослабление связей Fe-N, что говорит о существенном вкладе колебательной составляющей в энтропию. Методом XANES-спектроскопии определено соотношение HC и BC форм комплекса как функция температуры. Авторы подтверждают одномерное цепочечное строение комплекса, аналогичное ранее изученным соединениям железа(II) с 1,2,4-триазолами.

В работе [128] путем взаимодействия стехиометрических количеств лиганда и сульфатов железа(II) в водном растворе получено соединение  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{SO}_4$ . Синтез проводили в инертной атмосфере при комнатной температуре. По данным мессбауэровской спектроскопии и магнетохимических исследований комплекс обладает резким высокотемпературным СКО с гистерезисом на кривых зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$ :  $T_c^\uparrow=342,6$  К,  $T_c^\downarrow=335,5$  К,  $\Delta T_c=7,1$  К.

Авторы [129] сообщали о синтезе и исследовании новой серии комплексов Fe(II) с  $\text{NH}_2\text{trz}$  состава  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{A}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , где A = 1-нафталинсульфонат (1-ns), 4-амино-1-нафталинсульфонат (4-NH<sub>2</sub>-1-ns), 4-гидрокси-1-нафталинсульфонат (4-OH-1-ns), 2-нафталин-сульфонат (2-ns), 6-гидрокси-2-нафталинсульфонат (6-OH-2-ns). Комплексы были получены взаимодействием метанольных растворов  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{A}_2$  и  $\text{NH}_2\text{trz}$  в присутствии аскорбиновой кислоты. Оптиче-

ские и магнетохимические измерения всех соединений показывают наличие резкого спинового перехода, сопровождающегося термохромизмом, в интервале 330 - 340 К. Термогравиметрический анализ показывает, что переход индуцируется удалением молекул кристаллизационной воды, которые изначально стабилизировали НС состояние. Однако при контакте с воздухом соединения снова гидратируются, позволяя осуществлять циклы «нагрев-охлаждение» многократно. При охлаждении дегидратированные комплексы показывают гистерезис при гораздо более низких температурах, от 229 до 297 К в зависимости от аниона. Динамический характер спинового перехода был изучен с помощью мессбауэровской спектроскопии на соединении  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](2\text{-ns})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . При  $T=293$  К спектр Мессбауэра характеризуется центральным дублетом НС состояния ионов  $\text{Fe}(\text{II})$  с малым квадрупольным расщеплением  $\epsilon=0,187(3)$  мм/с и изомерным сдвигом  $\delta=0,432(3)$  мм/с. При  $T>T_c\uparrow$  в ВС состоянии ионов  $\text{Fe}(\text{II})$  дублет в спектре представлен гораздо большими параметрами  $\epsilon=2,70(4)$  мм/с и  $\delta=1,07(4)$  мм/с. При повышении температуры интенсивность дублета  $\text{Fe}_{\text{НС}}$  уменьшается, в то время как интенсивность дублета  $\text{Fe}_{\text{ВС}}$  растет, поэтому спектры при температуре чуть ниже  $T_c\uparrow$  выглядят как суперпозиция двух дублетов (три полосы). Данные мессбауэровской спектроскопии хорошо согласуются с магнетохимическими измерениями.

В работе [130] получены соединения  $\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{V}_{10}\text{H}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{V}_{10}\text{H}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$  путем взаимодействия существенного избытка лиганда и соли  $\text{K}_2\text{V}_{10}\text{H}_{10}$  с сульфатом железа(II) в водном растворе. Магнетохимическое исследование показало, что только первое из них обладает СКО с  $T_c\uparrow=246$  К,  $T_c\downarrow=233$  К, второе остается высокоспиновым (с проявлением антиферромагнитного упорядочения при низких температурах).

Совсем недавно авторам [131] удалось выполнить прекрасную работу – вырастить монокристалл комплекса нитрата железа(II) с 4-амино-1,2,4-триазолом состава  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и получить данные РСА, которые блестяще подтвердили выводы, сделанные ранее на основании косвенных методов авторами работы [109], впервые синтезировавших это соединение (рис. 11, 12).

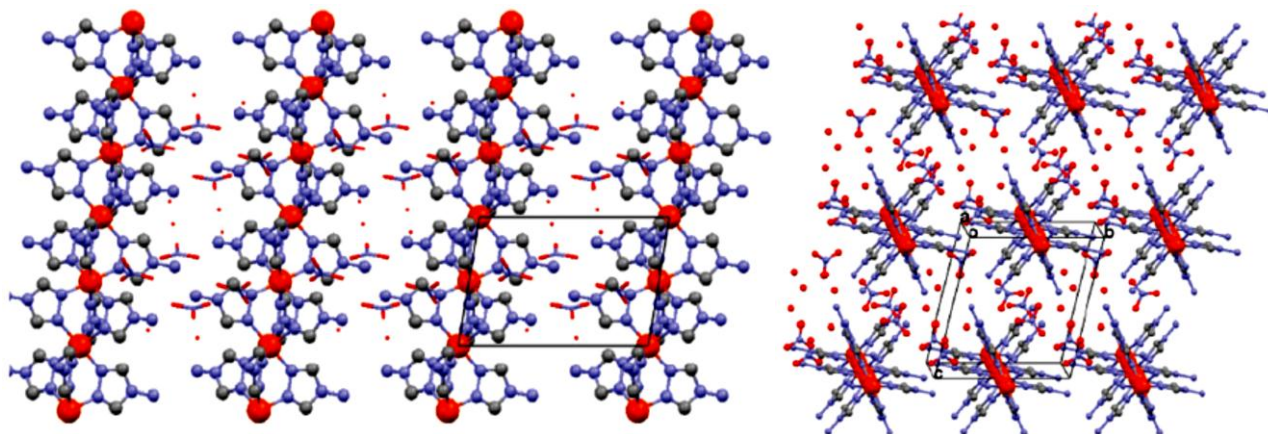
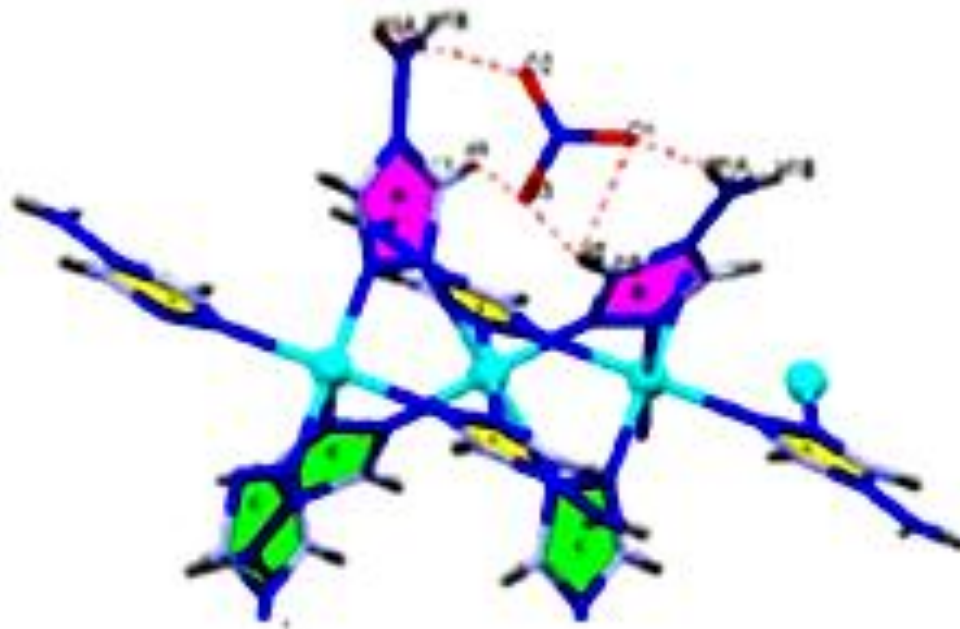


Рис. 11. Структурный тип полиядерных комплексов  $\text{Fe}(\text{II})$  с 4-амино-1,2,4-триазолом



**Рис. 12.** Водородные связи внешнесферного аниона и молекул лиганда в комплексе  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  по данным РСА

На примере соединения состава  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{SnF}_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  [132], которое имеет неполный СКО ( $T_c \uparrow = 218$  К,  $T_c \downarrow = 202$  К), было исследовано влияние быстрого охлаждения образцов до 80 К. При последующем медленном их нагревании до 300 К авторы наблюдали смещение  $T_c \uparrow$  до 284 К, а также существенное расширение петли гистерезиса от 16 К до 82 К.

В ряде работ было исследовано влияние внешнего давления на поведение комплексов с СКО [1,22]. Показано, что с увеличением давления доля ВС формы комплекса уменьшается,  $T_c \uparrow$  увеличивается. В работе [133] изучено влияние давления на примере комплекса  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{NO}_3)_2$  [109]. Заметим, что авторы представляют его формулу как  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , т.е. с неопределенным числом молекул кристаллизационной воды в твердой фазе. Такое представление результатов не корректно, поскольку, как указано выше, характеристики СКО могут существенно изменяться при изменении  $n$ . Тем не менее, приведённые значения  $T_c$  и  $(T_c \uparrow + T_c \downarrow)/2$  совпадают с данными [109]. Найдено, что влияние давления на характеристики СКО и  $T_c$  необратимо – при наложении высокого давления комплекс из ВС состояния перешел в низкоспиновое, но затем при снятии нагрузки остался низкоспиновым (одноразовый пьезо-выключатель). В данной работе показано, что СКО может быть индуцирован также воздействием сильного магнитного поля. Нелинейное влияние магнитного поля ( $T_c$  уменьшается при увеличении магнитной индукции  $B$ ) четко прослеживается при  $B > 5$  Тл. Это следует учитывать при измерении статической магнитной восприимчивости образцов. Магнитное поле стабилизирует ВС состояние железа(II) благодаря эффекту Зеемана.

Подытоживая данный подраздел, отметим основные характеристики полученных комплексов железа(II) с 1,2,4-триазолом и 4-амино-1,2,4-триазолом. Так, полученные комплексы устойчивы по отношению к кислороду воздуха и хранятся в течение длительного времени.



СКО в полиядерных соединениях состава  $\text{FeL}_3\text{A}_2$  ( $\text{L} = \text{Htrz}$ ,  $\text{NH}_2\text{trz}$ ) происходит многократно без разрушения соединений. Большинство из них обладают СКО с гистерезисом на кривых зависимости  $\chi T(T)$  и  $\mu_{\text{эфф}}(T)$ . СКО сопровождается термохромизмом (отчетливо регистрируемым изменением цвета розовый  $\leftrightarrow$  белый). Переход в большинстве случаев является резким и происходит, в зависимости от аниона, при различных температурах - как выше и ниже комнатной, так и вблизи комнатной. Для дегидратированных комплексов с 1,2,4-триазолом значения  $T_c \uparrow$  в зависимости от аниона варьируются в пределах 246 К - 397 К, а для комплексов с 4-амино-1,2,4-триазолом в пределах 190 К - 355 К. Анализ характеристик СКО для комплексов железа(II) с  $\text{Htrz}$  и  $\text{NH}_2\text{trz}$  показывает, что они существенно зависят от состава соединения, который оказывает заметное влияние не только на значение  $T_c$ , но и на ширину петли гистерезиса. Особенно существенным влияние замены аниона оказалось в комплексах стехиометрии  $\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{A}_2$ , а наибольшие значения  $\Delta T_c$  обнаружены для  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{NO}_3)_2$  (37 К) и  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{BF}_4)_2$  (28 К). В комплексах с  $\text{NH}_2\text{trz}$  переход менее резкий, чем с незамещенным  $\text{Htrz}$ , а при низких температурах, как правило, наблюдается более высокий остаточный магнитный момент. Удаление молекул воды может приводить как к уменьшению, так и к увеличению значения  $T_c \uparrow$ . В частности, для  $\text{Fe}(\text{Htrz})_3(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  потеря молекул воды приводит к уменьшению значения  $T_c$  на 54 К, а для  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  - к увеличению значения  $T_c$  на 10 К. Отметим, что дегидратация может вызывать не только изменение величины  $T_c \uparrow$ , но и изменение типа перехода [104].

### 1.3.3. Полиядерные комплексы железа(II) с 4-алкил-1,2,4-триазолами

В работе [134] представлены результаты синтеза и физико-химического исследования координационных соединений железа(II) с 4-пропил-1,2,4-триазолом (**ettrz**) и 4-пропил-1,2,4-триазолом (**prtrz**) состава  $\text{Fe}(\text{L})_3\text{A}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{L} = \text{ettrz}$ ,  $\text{A} = \text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $n = 0,5, 1, 2$ ;  $\text{L} = \text{prtrz}$ ,  $\text{A} = \text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $n = 0,5, 1$ ). Координационные соединения синтезированы путем взаимодействия водных растворов солей железа(II) и водно-этанольных растворов лигандов. Для синтеза использовали различные соотношения металл : лиганд. Независимо от соотношения реагентов образуются комплексы постоянного состава, что подтверждает индивидуальность полученных соединений. В ИК спектрах комплексов в области  $1530\text{-}1550 \text{ см}^{-1}$  проявляются валентно-деформационные колебания триазольного цикла, смещенные по сравнению со спектром лиганда в высокочастотную область на  $20 \text{ см}^{-1}$ , что говорит о координации триазольного кольца к металлу. В спектрах соединений железа(II) с **ettrz** и **prtrz** в области  $600\text{-}700 \text{ см}^{-1}$ , как и в спектрах ранее исследованных комплексов с  $\text{Htrz}$  и  $\text{NH}_2\text{trz}$ , присутствует по одной интенсивной полосе торсионных колебаний триазольного цикла ( $\tau_2$ ) -  $630 \text{ см}^{-1}$ . Это позволяет предположить, что молекулы **ettrz** также имеют симметрию  $\text{C}_{2v}$  и координируются как бидентатно-мостиковые за счет атомов N(1) и N(2) с образованием полиядерных соединений.

Магнетохимическое исследование показало, что все соединения обладают резким обратимым спиновым переходом  ${}^1A_1 \leftrightarrow {}^5T_2$ , который сопровождается термохромизмом (изменение цвета розовый  $\leftrightarrow$  белый). Характер СКО существенно зависит от присутствия молекул воды в составе комплексов, поэтому все измерения были проведены как для гидратов, так и для дегидратированных комплексов. Показано изменение характера СКО при дегидратации в соединениях гидратов нитрата и бромида железа(II) с 4-этил-1,2,4-триазолом состава  $\text{Fe}(\text{ettrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (рис. 13) и  $\text{Fe}(\text{ettrz})_3\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (рис. 14). В первом случае при удалении молекул воды мало изменяется как характер перехода, так и его температура,  $T_c \uparrow$  увеличивается на 2 К. При удалении воды в комплексе бромида характер СКО изменяется существенно, он становится постепенным, а  $T_c \uparrow$  уменьшается на 52 К.

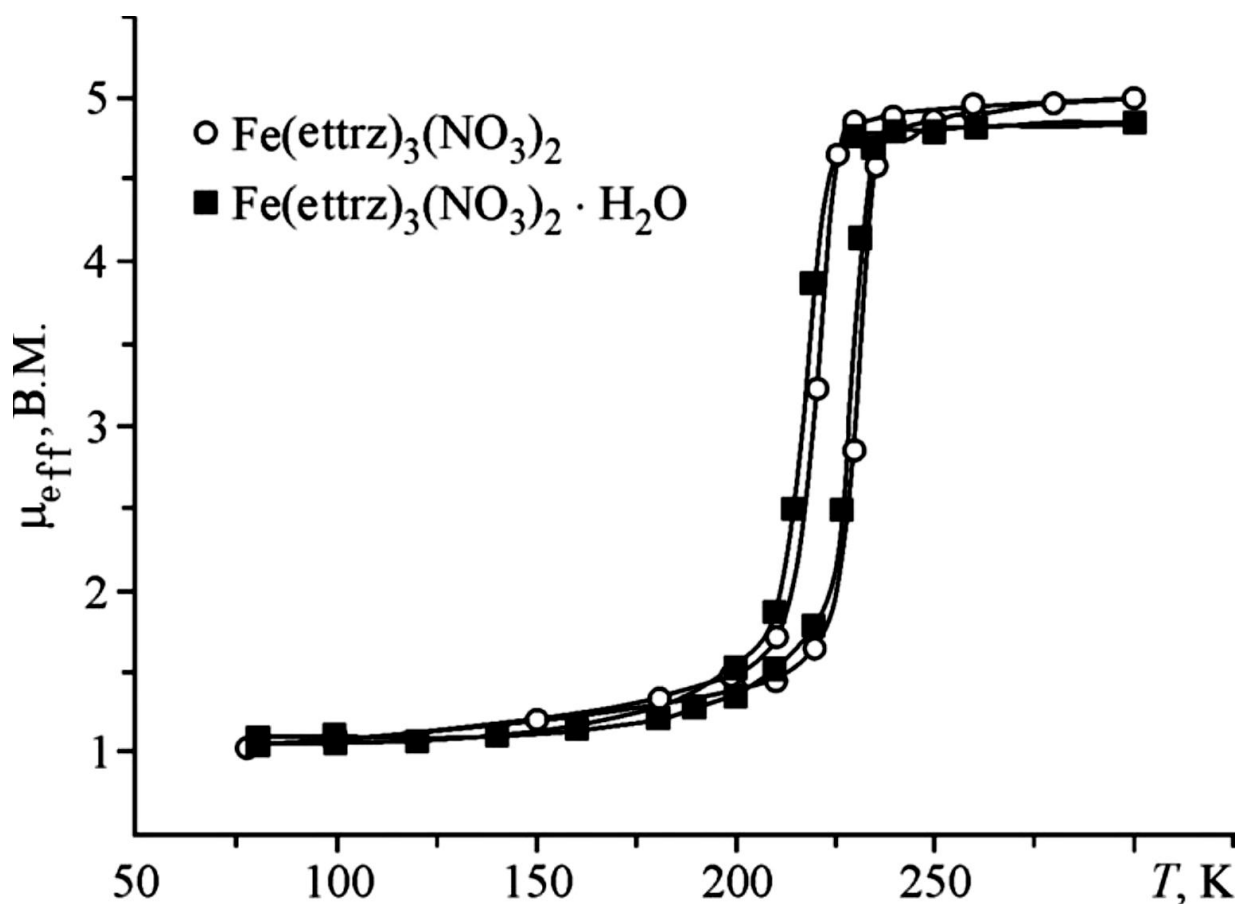


Рис. 13.  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для  $[\text{Fe}(\text{ettrz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Fe}(\text{ettrz})_3](\text{NO}_3)_2$

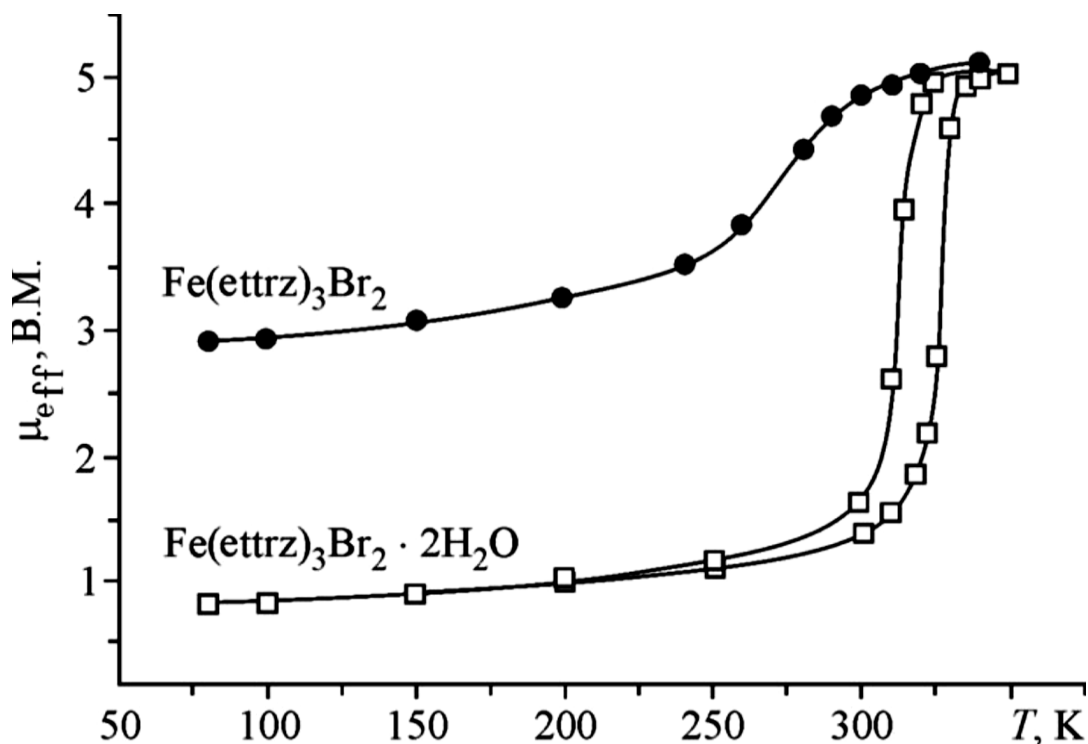


Рис. 14.  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для  $[\text{Fe}(\text{ettrz})_3]\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{Fe}(\text{ettrz})_3]\text{Br}_2$

Параметры СКО комплекса  $\text{Fe}(\text{ettrz})_3(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  следующие:  $T_c^\uparrow = 215$  К,  $T_c^\downarrow = 208$  К,  $\Delta T_c = 7$  К. При удалении молекулы воды из состава соединения температура СКО резко уменьшается -  $T_c^\uparrow = 155$  К,  $T_c^\downarrow = 133$  К,  $\Delta T_c = 22$  К. Для  $\text{Fe}(\text{prtrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  наблюдается достаточно резкий СКО,  $T_c^\uparrow = 225$  К,  $T_c^\downarrow = 215$  К,  $\Delta T_c = 10$  К. При удалении молекулы воды из состава комплекса, характеристики СКО изменяются. Переход становится более резким,  $T_c^\uparrow = 220$  К,  $T_c^\downarrow = 216$  К,  $\Delta T_c = 4$  К. По сравнению с гидратированным соединением температура спинового перехода уменьшилась на 5 К. Для гидратированного комплекса наблюдается большее остаточное содержание ВС формы комплекса при низких температурах.  $\text{Fe}(\text{prtrz})_3(\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  обладает постепенным СКО  ${}^1\text{A}_1 \leftrightarrow {}^5\text{T}_2$  без гистерезиса на кривых зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$ ,  $T_c^\uparrow = T_c^\downarrow = 145$  К. Для дегидратированного соединения наблюдается увеличение температуры спинового перехода в сравнении с исходным на 4 К,  $T_c^\uparrow = 149$  К. Спиновый переход в этом случае также постепенный, без гистерезиса, Данные СДО и мессбауэровской спектроскопии хорошо согласуются с данными магнетохимии и ИК-спектроскопии.

В работах [135,136] при взаимодействии горячих метанольных растворов  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{A}_2$  и 4-(2'-гидроксиэтил)-1,2,4-триазола (**hettrz**) в присутствии аскорбиновой кислоты получено соединение  $[\text{Fe}(\text{hettrz})_3]\text{A}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , А = 3-нитрофенилсульфонат-ион. По данным оптических измерений комплекс обладает резким СКО  ${}^1\text{A}_1 \leftrightarrow {}^5\text{T}_2$ , который сопровождается термохромизмом, изменение цвета розовый  $\leftrightarrow$  белый,  $T_c^\uparrow = 370$  К. Однако при этой температуре удаляются три некоординированные молекулы воды. Дегидратированная ВС форма остается стабильной и при охлаждении до 100 К переходит в низкоспиновую. Таким образом, суммарная величина гистерезиса достигает 270 К. Последующее нагревание обезвоженного образца приводит к  $T_c^\uparrow$

= 115 К, повторные циклы показывают, что этот гистерезис шириной в 15 К постоянен. Магнетохимические исследования хорошо согласуются с оптическими данными.

Работа [137] посвящена описанию методик синтеза новой серии комплексов с hettrz состава  $[\text{Fe}(\text{hettrz})_3]\text{A}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{A} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{BF}_4^-, \text{ClO}_4^-, \text{PF}_6^-$ ) и изучению характеристик СКО. В зависимости от условий синтеза были получены соединения с разным значением  $n$  в составе, что подтверждено термогравиметрическими измерениями. По данным ИК-спектроскопии полосы валентных колебаний анионов не смещены и не расщеплены по сравнению с полосами поглощения солей соответствующих анионов:  $\nu_1=522 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_2=1050 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{BF}_4^-$ ;  $\nu_1=623 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_2=1096 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{ClO}_4^-$ ;  $\nu_3=1407 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{NO}_3^-$ ;  $\nu_3=844 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_4=559 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{PF}_6^-$ , что говорит об их внешнесферном положении.

Соединения обладают резким обратимым СКО вблизи комнатной температуры с гистерезисом на кривых зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  и на кривых температурной зависимости интенсивности полосы при 520 нм в спектрах отражения. Спиновый переход сопровождается термохромизмом. При дегидратации значения  $T_c$  комплексов перхлоратов и иодидов увеличиваются,  $T_c$  остальных соединений понижаются. Для дегидратированных соединений найдена обратная зависимость между  $T_c$  и ван-дер-ваальсовым радиусом аниона.

В работе [138] представлены данные EXAFS-спектроскопии для комплекса железа(II) с 4-(3'-гидроксипропил)-1,2,4-триазолом (**hprtrz**) состава  $[\text{Fe}(\text{hprtrz})_3]\text{A}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{A} = 4\text{-хлоро-3-нитрофенилсульфонат-ион}$ , которое обладает следующими температурами СКО:  $T_c \uparrow = 168 \text{ К}$ ,  $T_c \downarrow = 120 \text{ К}$ . Запись спектра соединения в ВС форме проводили при  $T=150 \text{ К}$ , а для НС формы при  $T=130 \text{ К}$ , т.е. внутри петли гистерезиса. Рассчитаны расстояния Fe-N как для НС формы (1,98 Å), так и для ВС формы (2,18 Å).

В [139] описан синтез и исследование комплекс состава  $\text{Fe}(\text{hprtrz})_3\text{A}_2$ , где **hprtrz** = 4-гептил-1,2,4-триазол,  $\text{A} = \text{ClO}_4^-, \text{BF}_4^-, \text{CF}_3\text{SO}_3^-$  и ароматический  $n$ -толуолсульфонат-ион (**tos**).

В работе [140] сообщалось о синтезе полимерных соединений железа (II) с 4-октадецил-1,2,4-триазолом (**odtrz**) состава  $\{[\text{Fe}(\text{odtrz})_3]\text{A}_m\}_n$ , где  $\text{A} = \text{ClO}_4^-, \text{CF}_3\text{SO}_3^-, \text{tos}, \text{SiF}_6^{2-}$ . СКО в комплексах является довольно постепенным, однако на кривых зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  в  $\{[\text{Fe}(\text{odtrz})_3](\text{tos})_2\}_n$  и  $\{[\text{Fe}(\text{odtrz})_3]\text{SiF}_6\}_n$  наблюдается гистерезис. Отметим, что в пленках Ленгмюра-Блоджетт данных комплексов железо(II) находится в ВС состоянии во всем изученном интервале температур.

В работе [141] были синтезированы соединения состава  $\text{Fe}(\text{metrz})_3\text{A}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где **metrz** = 4-метил-1,2,4-триазол,  $\text{A} = \text{BF}_4^- (n=0,5), \text{Br}^- (n=0,5), \text{ClO}_4^- (n=0,5), \text{NO}_3^- (n=3)$ ;  $\text{Fe}(\text{ettrz})_3\text{A}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{A} = \text{BF}_4^- (n=3), \text{ClO}_4^- (n=2)$ ;  $\text{Fe}(\text{prtrz})_3\text{A}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{A} = \text{BF}_4^- (n=3), \text{Cl}^- (n=4)$ ;  $\text{Fe}(\text{butrz})_3\text{A}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где **butrz** = 4-бутил-1,2,4-триазол  $\text{A} = \text{BF}_4^- (n=1), \text{Cl}^- (n=5), \text{tos} (n=2)$ ;  $\text{Fe}(\text{hktrz})_3\text{A}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где **hktrz** = 4-гексил-1,2,4-триазол  $\text{A} = \text{BF}_4^- (n=2), \text{Cl}^- (n=2,5), \text{tos} (n=2)$ ;  $\text{Fe}(\text{otrz})_3\text{A}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , где **otrz** = 4-октил-1,2,4-триазол  $\text{A} = \text{Cl}^-, \text{tos}$ ; а также  $[\text{Fe}_3(\text{i-prtrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{A})_6$ , где  $\text{A} = \text{BF}_4^-, \text{Br}^-$ ,

Г,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{tos}$ . Комплексы изучены методами ИК- и мессбауэровской спектроскопии, РСА и статической магнитной восприимчивости. За исключением трехъядерных  $[\text{Fe}_3(\text{i-prtrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{A})_6$ , все соединения имеют полиядерное строение. В интервале температур 164 - 376 К полученные комплексы обладают обратимым СКО с гистерезисом на кривых зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$ , который сопровождается термохромизмом. Величины  $T_c \uparrow$  для комплексов  $\text{Fe}(\text{ettrz})_3\text{A}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  хорошо совпадают с вышеприведенными данными работы [134].

Методом мягкой литографии были получены тонкие пленки и наноструктуры соединения  $[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2$  ( $\text{hptrz}$  = 4-гептил-1,2,4-триазол,  $\text{OTs}$  = *n*-толуолсульфонат), легированные акридиновым оранжевым [142,143]. Обнаружено, что интенсивность люминесценции красителя существенно меняется при спиновом переходе в изолированных нанобъектах размером ок. 150 нм, что позволило количественно контролировать спиновое состояние в больших массивах с помощью флуоресцентной микроскопии [144]. Однако, в дальнейшем было показано [145], что акридиновый оранжевый, родамин-110, кальцеин изменяют характер СКО указанного комплекса, причем магнитные характеристики для порошков отличаются от оных для тонких пленок (в пленках наблюдается высокотемпературное смещение более чем на 20 градусов).

На примере комплекса  $[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2$  предложены новые методики синтеза нано- и микро-объектов разного размера (6 нм - 2 мкм) и морфологии (наностержни, нанопластины, мелкие сферические частицы и нано- и микрокристаллы) в гомогенных условиях с использованием поливинилового спирта, полиэтиленгликоля и других сред [142,143]. Так, указывается, что при времени синтеза менее 3 часов размер частиц не превышает 10 нм, а свыше трех часов – много более 100 нм.

В ряде случаев синтез комплексов железа(II) с 1,2,4-триазолами, содержащими объемный заместитель в положении 4 гетероцикла, приводит к выделению не поли-, а трехъядерных соединений. Первое соединение этого типа состава  $[\text{Fe}_3(\text{ettrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$ , в котором катион имеет линейное трехъядерное строение, синтезировано авторами [108]. Затем авторами [146] получен ряд трехъядерных соединений, в частности, комплекс перрената железа(II) с 4-пропил-1,2,4-триазолом состава  $[\text{Fe}_3(\text{prtrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ReO}_4)_6$  (рис. 15). Как правило, СКО в трехъядерных соединениях менее резкий, чем в полиядерных. Обусловлено это тем, что только центральный ион железа(II) имеет координационный узел  $\text{FeN}_6$ , в узлах же концевых ионов содержатся атомы кислорода молекул воды – лиганда более слабого поля. Вследствие этого переход претерпевает лишь центральный ион  $\text{Fe}(\text{II})$ , а концевые ионы остаются высокоспиновыми во всем интервале температур.

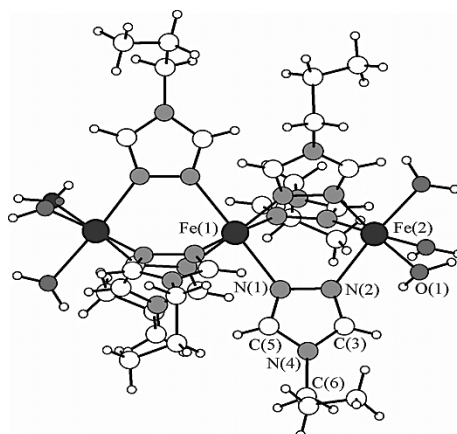


Рис. 15. Структура трехъядерного катиона  $[\text{Fe}_3(\text{prtrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6]^{6+}$

Физические свойства  $[\text{Fe}_3(\text{etrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$  изучены с помощью магнетохимии в интервале температур 230-190 К и мессбауэровской спектроскопии в интервале температур 300-150 К [127]. В СДО при комнатной температуре наблюдается широкая полоса  $11300 \text{ см}^{-1}$  и очень слабая полоса  $17850 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о преобладании ВС формы. При охлаждении в спектре наблюдаются две сильные полосы -  $114000$  и  $18000 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о присутствии как ВС, так и НС-форм комплекса. Спиновый переход  ${}^5\text{T}_2 \leftrightarrow {}^1\text{A}_1$  наблюдается при температуре 203 К, без гистерезиса на кривой зависимости  $\mu_{\text{эф}}(T)$ .

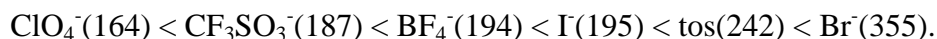
Спектр Мессбауэра  $[\text{Fe}_3(\text{etrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$  при комнатной температуре представляет собой суперпозицию двух квадрупольных дублетов, которые принадлежат центральному иону железа и двум концевым, находящимся в ВС состоянии. При понижении температуры дублет, принадлежащий центральному иону, превращается в синглетную линию с параметрами, типичными для железа(II) в НС состоянии. В то же время дублет концевых атомов железа остается неизменным. Это указывает на сохранение ВС состояния терминальных атомов Fe(II). Таким образом, СКО наблюдается лишь для центрального иона железа, терминальные атомы Fe(II) остаются высокоспиновыми во всем исследованном интервале температур, что согласуется с данными РСА.

В работе [147] синтезировано соединение состава  $[\text{Fe}_3(\text{hetrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$ , для которого впервые проведен РСА для обеих фаз (низко- и высокоспиновой). Соединение кристаллизуется в тригональной сингонии, пространственная группа  $\text{R}\bar{3}$ ,  $\alpha = 12.763(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 67.144(1)^\circ$ ,  $V = 1684.3(1) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$  при 120 К;  $\alpha = 13.0183(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 67.376(3)^\circ$ ,  $V = 1805.8(1) \text{ \AA}^3$  при 330 К. Для этого соединения наблюдается постепенный СКО вблизи комнатной температуры.

В работе [148] представлены два новых соединения железа(II) с 4-изопропил-1,2,4-триазолом состава  $[\text{Fe}_3(i\text{-prtrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{A}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{A} = \text{tos}$  ( $n=2$ ) или  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  ( $n=0$ ). Оба комплекса обладают постепенным спиновым переходом вблизи комнатной температуры и термохромизмом, при охлаждении цвет изменяется с бледно-голубого на ярко-красный. Для комплекса  $[\text{Fe}_3(i\text{-prtrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  проведен РСА. Соединение кристаллизуется в триклинной сингонии, пространственная группа  $\text{P}1$ ,  $a = 12.8820(11) \text{ \AA}$ ,  $b = 15.580(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 24.445(4) \text{ \AA}$ ,

$\alpha = 79.270(12)^\circ$ ,  $\beta = 86.688(11)^\circ$ ,  $\gamma = 83.0007(8)^\circ$ ,  $Z = 2$ . Структура комплексного катиона соединения  $[\text{Fe}_3(\text{i-prtrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  аналогична структуре катиона комплекса  $[\text{Fe}_3(\text{hettrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$ .

С учетом данных работы [141] наибольший ряд комплексов, содержащих различные анионы, получен для 4-изопропил-1,2,4-триазола (i-prtrz) в качестве лиганда. По величинам  $T_c \uparrow$  (К) соединения  $[\text{Fe}_3(\text{i-prtrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{A}_6$  образуют следующую последовательность:



Авторы указывают на некоторую схожесть в поведении СКО трехядерных координационных соединений с 4-изопропил-1,2,4-триазолом и аналогичных с 4-(2'-гидроксиэтил)-1,2,4-триазолом. Однако существуют и различия между данными мессбауэровской спектроскопии этих соединений, обусловленные большим размером заместителя, что приводит к понижению способности быстро изменять длину связи  $d(\text{Fe-N})$  при СКО. Как результат, резкость СКО уменьшается и размывается с увеличением размера заместителя.

В работе [141] проведено исследование комплекса железа (II) с 4-(*n*-метилфенил)-1,2,4-триазолом (**pmphtrz**) состава  $[\text{Fe}_3(\text{pmphtrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_6$ . Соединение обладает постепенным СКО при  $T_c = 240$  К без гистерезиса. Увеличение температуры СКО в случае лиганда pmphtrz по сравнению с **mmphtrz** (4-(*m*-метилфенил)-1,2,4-триазолом) можно объяснить большей симметрией лиганда, лучшей упаковкой, уменьшением расстояний между цепями, и, следовательно, увеличением кооперативности. По мнению авторов [149], небольшое различие магнитных свойств комплексов Fe(II) с 4-(*n*-метоксифенил)-1,2,4-триазолом и 4-(*n*-метилфенил)-1,2,4-триазолами объясняется их строением, в частности, отличием межплоскостных углов внутри лиганда.

#### 1.3.4. Гетерометаллические фазы на основе комплексов железа(II) с 1,2,4-триазолами

Для изучения влияния свойств кристаллической фазы на характеристики СКО в комплексах железа(II) с 1,2,4-триазолами используют разные способы. Одним из таких приемов, позволяющим не только варьировать значения  $T_c$ , но и влиять на степень кооперативности в твердой фазе, является синтез гетерометаллических фаз  $\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}\text{L}_3\text{A}_2$ , включающих наряду с ионами железа(II) ионы металла, который не претерпевает изменения спинового состояния.

Так, в работе [150] сообщалось о синтезе и исследовании методами магнетохимии и спектроскопии гетерометаллических комплексов сложного состава  $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{NO}_3)_2$ ,  $x = 1; 0,80; 0,66; 0,50; 0,38; 0,33; 0,20; 0,01$ . Важной особенностью синтезированных комплексов является дискретность их состава, что позволяет предположить, что при их синтезе образуются упорядоченные фазы с определенным соотношением железа и цинка. Установлено, что замещение железа на цинк приводит к размыванию перехода и понижению  $T_c$  от 342 К для  $x = 1$  до 150 К для  $x = 0,2$  (рис. 16).

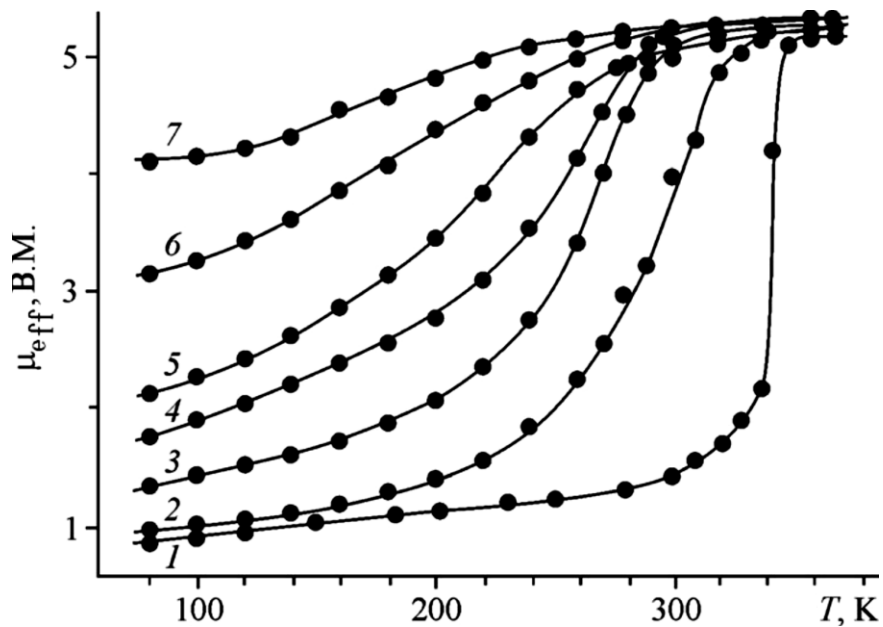


Рис. 16.  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для твердых фаз  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  при  $x = 1$  (1), 0,80 (2), 0,66 (3), 0,50 (4), 0,38 (5), 0,20 (6), 0,01 (7)

Для этой серии при помощи мессбауэровской спектроскопии [151] установлено закономерное увеличение химического сдвига и квадрупольного расщепления для атомов железа, находящихся в HS состоянии, при увеличении степени их замещения атомами другого металла (рис. 17, 18). Выявлена связь характеристик мессбауэровских спектров с  $T_c$  (рис. 19) и объяснены результаты в рамках модели стерических напряжений в молекулярных фрагментах цепочечной структуры комплексов, возникающих при замещении атомов железа на атомы цинка.

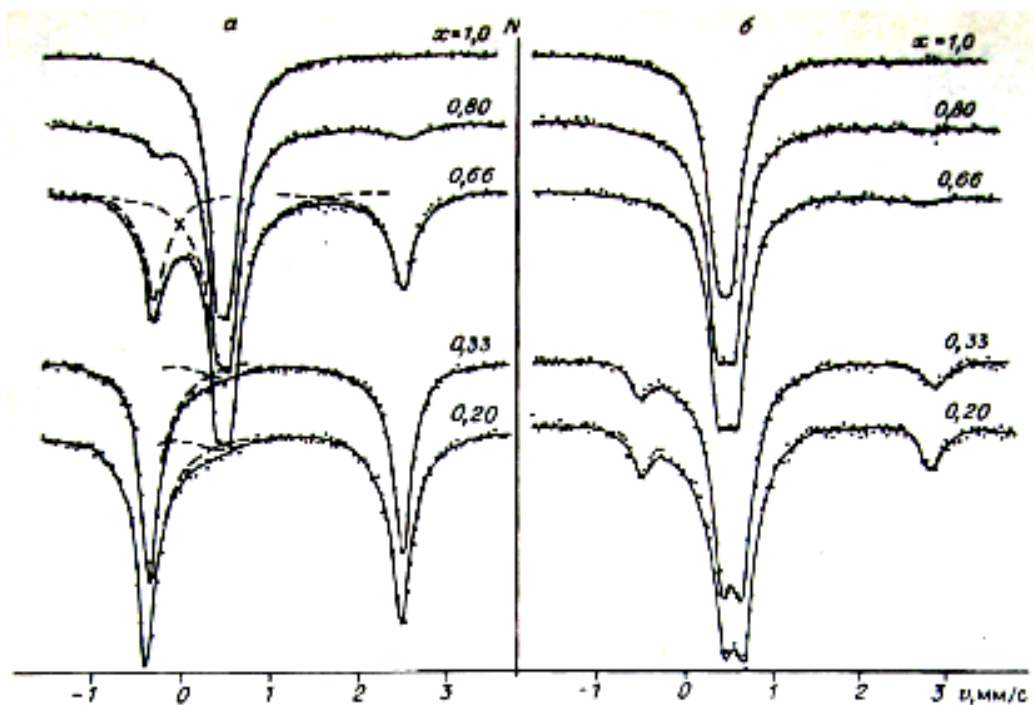


Рис. 17. Спектры Мессбауэра  $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{NO}_3)_2$  при 295 К (а) и 78 К (б)



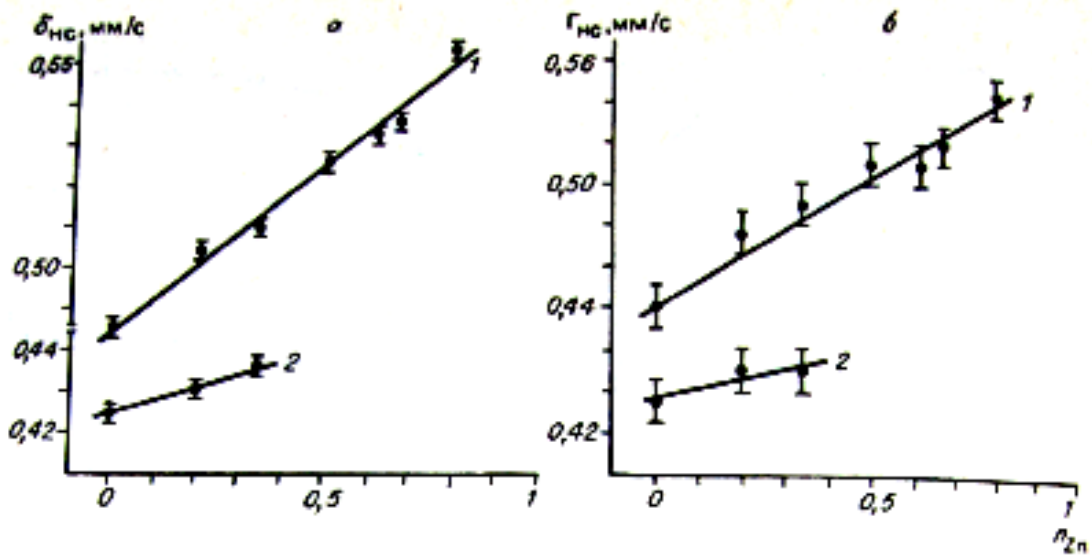


Рис. 18. Зависимость химического сдвига  $\delta_{НС}$  (а) и ширины линии  $\Gamma_{НС}$  (б) комплексов  $Fe_xZn_{1-x}(NH_2trz)_3(NO_3)_2$  от относительного содержания цинка при 78 К (1) и 295 К (2)

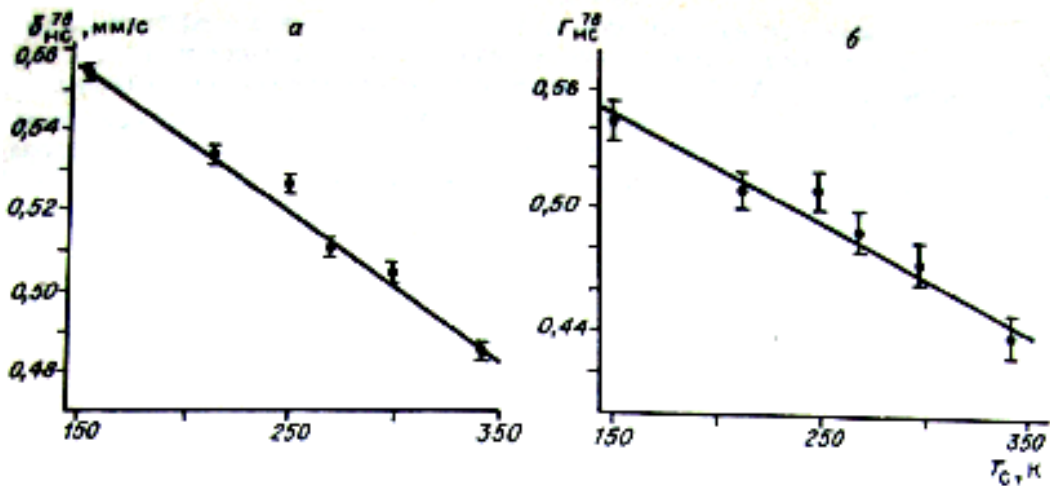


Рис. 19. Связь величин  $\delta_{НС}$  (а) и  $\Gamma_{НС}$  (б) (при 78 К) комплексов  $Fe_xZn_{1-x}(NH_2trz)_3(NO_3)_2$  с температурой спинового перехода  $T_c$

В работах [64,115,116,118] методами EXAFS, XANES и рентгено-флюоресцентной спектроскопии исследовано изменение пространственного и электронного строения твердых фаз состава  $Fe_xZn_{1-x}(NH_2trz)_3(NO_3)_2$  ( $x = 0,34; 0,80$ ). Показано, что СКО в данных гетерометаллических фазах сопровождается изменением величин межатомных расстояний Fe-N в первой координационной сфере. Расстояние Fe-N при введении атомов цинка увеличивается в НС форме комплекса  $Fe(NH_2trz)_3(NO_3)_2$  и не изменяется в его ВС форме. В ряду твердых фаз  $Fe_xZn_{1-x}(NH_2trz)_3(NO_3)_2$  расстояние  $Fe_{НС}-N$  увеличивается при замещении атомов железа на атомы цинка,  $r(Fe_{НС}-N)$  равно 1,95; 1,97; 2,04 А при  $x = 1; 0,80$  и 0,33 соответственно. Вместе с тем, расстояние Zn-N в фазах  $Fe_xZn_{1-x}(NH_2trz)_3(NO_3)_2$  остается неизменным при изменении температуры.

В работах [88,152] были получены и исследованы твердые фазы состава  $Fe_xNi_{1-x}(NH_2trz)_3(NO_3)_2$ ,  $0,1 \leq x \leq 0,9$ ;  $NH_2trz$  - 4-амино-1,2,4-триазол. Обнаружено уменьшение  $T_c$ ,  $\Delta T_c$  и  $\Delta H$  при изменении  $x$  от 0,9 до 0,1. Авторами сделан теоретический анализ  $\mu_{эфф}(T)$

при совместном участии доменной модели и модели спинового равновесия, что позволило описать асимметрию СКО относительно  $T_c$ .

В [128] путем взаимодействия стехиометрических количеств лиганда и сульфатов железа(II) и цинка(II) в водном растворе получены твердые фазы  $Fe_xZn_{(1-x)}(NH_2trz)_3SO_4$ ,  $0,05 < x < 1$ . Для изучения характера СКО в  $[Fe(bitrz)_2(NCS)_2] \cdot H_2O$ , где **bitrz** = 4,4'-бис-1,2,4-триазол, были синтезированы две серии твердых фаз состава  $Fe_xNi_{1-x}(bitrz)_2(NCS)_2 \cdot H_2O$  ( $0,08 < x < 1$ ) [153] и  $Fe_xCo_{1-x}(bitrz)_2(NCS)_2 \cdot H_2O$  ( $0,04 < x < 1$ ) [154]. В этих случаях также было показано, что с уменьшением  $x$  наблюдается понижение значений  $T_c$ ,  $\Delta T_c$ , энтальпии перехода и «размывание» СКО - уменьшение угла наклона кривых  $\mu_{эфф}(T)$ .

Авторы [155] изучали СКО в твердых фазах  $Fe_xM_{1-x}(NH_2trz)_3(NO_3)_2$  ( $M=Cu^{2+}$ ,  $x=0,99-0,90$  и  $Mn^{2+}$ ,  $x=0,99$ ) с помощью оптического метода и метода ЭПР. Показано, что с увеличением количества добавки  $M(II)$  ширина петли гистерезиса уменьшается и сдвигается в область низких температур, а спиновый переход становится менее резким. Добавление 1 %  $Cu^{2+}$  приводит к сдвигу середины петли гистерезиса с 312 до 307 К, ширина петли уменьшается от 36 до 28 К, а в случае добавки  $Mn^{2+}$  наблюдается уменьшение ширины петли гистерезиса от 41 К до 21 К. В случае прямого СКО, при нагревании, интенсивности полос ионов меди и марганца в спектрах ЭПР постепенно уменьшаются и исчезают, когда все ионы  $Fe(II)$  переходят в ВС состояние. При понижении температуры ниже  $T_c \downarrow$  ЭПР спектр возвращается к первоначальному. Данные ЭПР доказывают присутствие доменов HC и BC состояния  $Fe(II)$  в области перехода. Постепенное понижение  $T_c \uparrow$  менее выражено в случае образцов с добавлением меди(II), в сравнении с фазой, содержащей марганец(II). Это объясняется тем, что ионный радиус меди(II) (0,73 А) является промежуточным между ионными радиусами железа(II) в HC (0,61 А) и BC (0,78 А) состояниях, в то время как ионный радиус марганца(II) составляет 0,83 А. Следовательно, добавление меди вызывает меньшие искажения в цепочке, образованной ионами железа(II).

В работе [156] при получении гетерометаллических фаз  $Fe_xNi_{1-x}(Htrz)_3(NO_3)_2 \cdot H_2O$  был избран путь получения твердых фаз в системе  $Fe(NO_3)_2 - Ni(NO_3)_2 - Htrz - H_2O - EtOH$ , обычно используемый в работах по физико-химическому анализу систем из нескольких компонентов. Стехиографическим методом дифференцирующего растворения был доказан состав фаз и показано, что неоднородность в составе фаз не превышает максимальной заданной точности в определении значений  $x \pm 0,1$ . Полученные твердые фазы  $Fe_xNi_{1-x}(Htrz)_3(NO_3)_2 \cdot H_2O$ , как и исходный комплекс ( $x=1$ ), обладают термохромизмом: при нагревании их цвет становится белым для фаз с  $0,6 \leq x \leq 1$  и светло-сиреневым для фазы с  $x=0,5$  (цвет обусловлен окраской комплекса никеля). При охлаждении все фазы становятся розовыми. По данным РФА соединения  $Fe(Htrz)_3(NO_3)_2 \cdot H_2O$ ,  $Ni(Htrz)_3(NO_3)_2 \cdot H_2O$  и образцы твердых фаз  $Fe_xNi_{1-x}(Htrz)_3(NO_3)_2 \cdot H_2O$  изоструктурны (рис. 20) и кристаллизуются в гексагональной сингонии с расчетными пара-

метрами ячейки:  $a = b = 18.189(4)$  А,  $c = 9.894(3)$  А,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ,  $Z = 6$ . При переходе из низкоспиновой (НС) формы в высокоспиновую (ВС) наблюдается увеличение параметра кристаллической решетки, что приводит к смещению пика на дифрактограмме в сторону меньших  $2\theta$ . На дифрактограммах образцов  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{Htrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  при уменьшении  $x$  наряду с "исходной" линией при  $2\theta \approx 9,7^\circ$  для НС фазы появляется и увеличивается дополнительный пик при  $2\theta \approx 8,5^\circ$ , относящийся к ВС фазе.

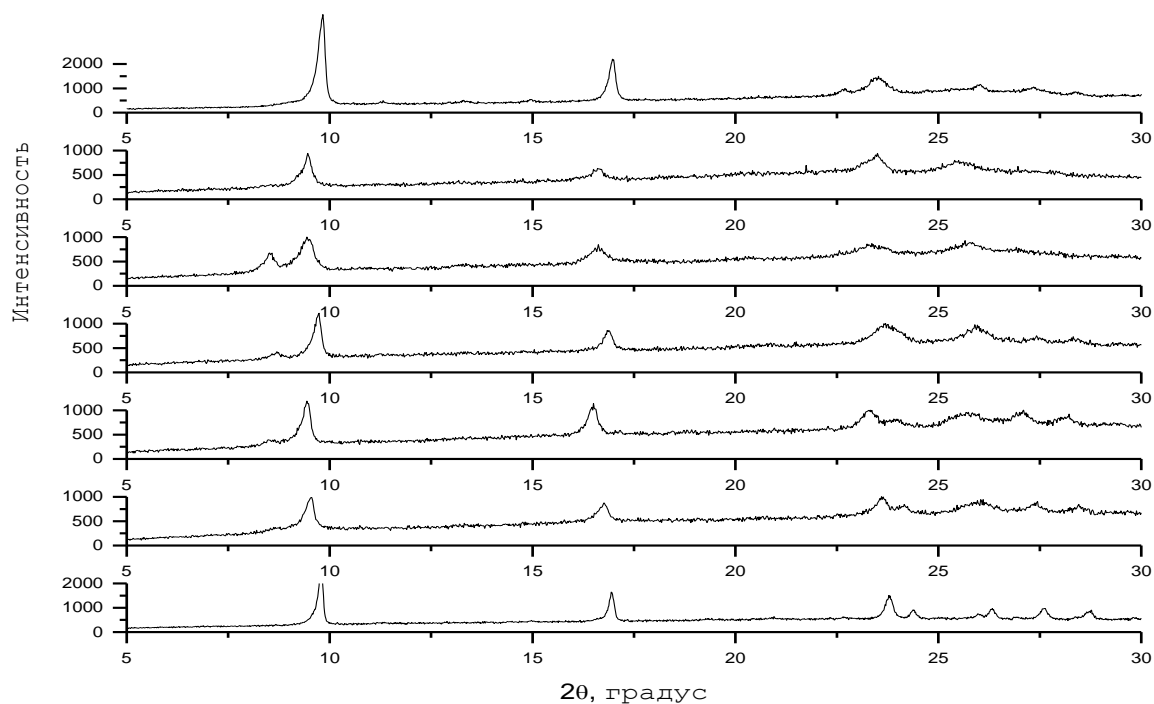


Рис. 20. Дифрактограммы образцов  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{Htrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

В спектрах диффузного отражения (СДО) комплекса  $\text{Ni}(\text{Htrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  присутствуют полосы  $\nu_2 - 18000 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_1 - 11500 \text{ см}^{-1}$ , которые относятся к  $d-d$  - переходам  ${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_1$  и  ${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_2$ , соответственно, характерным для искаженно-октаэдрического координационного узла  $\text{NiN}_6$  [157]. В СДО комплекса  $\text{Fe}(\text{Htrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  наблюдается одна полоса при  $18200 \text{ см}^{-1}$ , относящаяся к  $d-d$  - переходу  ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{T}_1$  в сильном искаженно-октаэдрическом поле лигандов, узел  $\text{FeN}_6$ . Для всех твердых фаз  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{Htrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  характерно наличие двух широких полос – при  $18000 \text{ см}^{-1}$  и  $11700 \text{ см}^{-1}$ , обусловленных, по-видимому, наложением полос перехода  ${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_1$  и  ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{T}_1$  ( $18000 \text{ см}^{-1}$ ) и  ${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_2$  и  ${}^5\text{T}_2 \rightarrow {}^5\text{E}$  ( $11700 \text{ см}^{-1}$ ). ИК-спектры всех фаз  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{Htrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  подобны спектрам комплексов  $\text{Fe}(\text{Htrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ni}(\text{Htrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , поскольку способ координации лиганда в твердых фазах  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{Htrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и исходных комплексах аналогичен.

Значение  $\mu_{\text{эфф}}$  комплекса  $\text{Ni}(\text{Htrz})_3(\text{NO}_3)_2$  соответствует высокоспиновой конфигурации  $d^8$  в октаэдрическом поле лигандов. Уменьшение значений  $\mu_{\text{эфф}}$  при понижении температуры свидетельствует о наличии антиферромагнитных обменных взаимодействий между ионами никеля(II). Магнитные свойства фаз  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{Htrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (рис. 21, табл. 1) существенно

зависят от значения  $x$ . При частичном замещении ионов железа(II) на ионы никеля(II) спиновый переход  ${}^1A_1 \leftrightarrow {}^5T_2$  в твердых фазах сохраняется при значении  $x$  от 0,8 до 0,5 и исчезает при  $x = 0,4$ . С уменьшением  $x$  понижаются значения  $T_c \uparrow$  от 355 К ( $x = 1$ ) до 337 К ( $x = 0,5$ ) и величины гистерезиса ( $\Delta T_c$ ) от 10 К до 0. Кроме того, наблюдается «размывание» СКО - уменьшение угла наклона кривых зависимости  $\mu_{эфф}(T)$  и увеличение доли остаточной высокоспиновой формы при низких температурах. Такое изменение характера зависимости  $\mu_{эфф}(T)$  связано с ослаблением кооперативных взаимодействий в фазах при введении ионов никеля(II) (увеличение  $x$ ) по сравнению с исходным комплексом  $Fe(Htrz)_3(NO_3)_2 \cdot H_2O$ . Увеличение доли остаточной высокоспиновой формы при низких температурах обусловлено тем, что при увеличении содержания никеля возникают стерические напряжения в цепочке. Это объясняется различием ионных радиусов никеля(II) и железа(II) в HS и BS состояниях:  $Fe_{HS}^{2+} < Ni^{2+} < Fe_{BS}^{2+}$ . Такое явление наблюдалось и для фаз  $Fe_xM_{1-x}(NH_2trz)_3(NO_3)_2$ , где  $M = Zn(II), Ni(II)$ ;  $0,1 \leq x \leq 0,9$  [150,152]. Из данных метода магнитной восприимчивости и из соотношения площадей полос в спектрах РФА были рассчитаны доли BS фазы в образцах при 298 К. Эти данные хорошо коррелируют между собой (табл. 2).

$\mu_{эфф}$  (М.Б.)

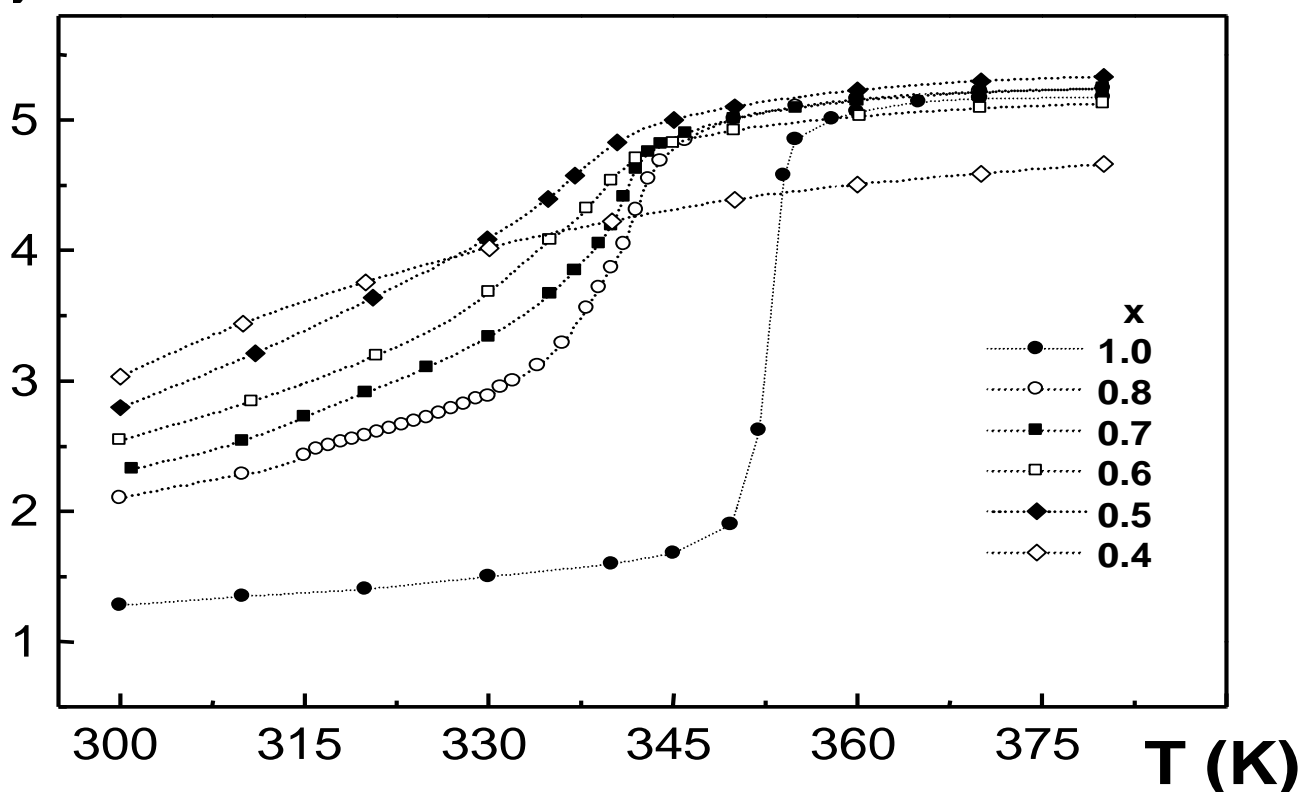


Рис. 21. Зависимость  $\mu_{эфф}(T)$  для твердых фаз  $Fe_xNi_{1-x}(Htrz)_3(NO_3)_2$

Температуры СКО для исходного комплекса Fe(II) с Htrz  
и гетерометаллических фаз Fe<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>(Htrz)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Твердая фаза	$T_c \uparrow$	$T_c \downarrow$	$\Delta T_c$
Fe(Htrz) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	355	345	10
Fe <sub>0.8</sub> Ni <sub>0.2</sub> (Htrz) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	342	337	5
Fe <sub>0.7</sub> Ni <sub>0.3</sub> (Htrz) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	341	337	4
Fe <sub>0.6</sub> Ni <sub>0.4</sub> (Htrz) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	339	339	0
Fe <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.5</sub> (Htrz) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	337	337	0

Т а б л и ц а 2

Доля ВС фазы в Fe<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>(Htrz)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, рассчитанная по данным методов магнитной восприимчивости ( $\alpha_1 = \mu_{эфф}^2 / \mu_{эфф}^2(BC)$ ) и РФА ( $\alpha_2 = S_{BC} / (S_{BC} + S_{HC})$ ) при 298 К

Твердая фаза	$\alpha_1$	$\alpha_2 (\pm 0.03)$
Fe <sub>0.8</sub> Ni <sub>0.2</sub> (Htrz) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.17	0.15
Fe <sub>0.7</sub> Ni <sub>0.3</sub> (Htrz) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.20	0.18
Fe <sub>0.6</sub> Ni <sub>0.4</sub> (Htrz) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.24	0.21
Fe <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.5</sub> (Htrz) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.30	0.30

Исследования [158,159] 2D-полимерного комплекса [Fe(bbtr)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, где **bbtr** = 1,4-бис(1,2,3-триазол-1-ил)бутан, выявили в нем структурный фазовый переход при 125 К и резкий спиновый переход с  $T_c \downarrow \approx 101$  К и  $T_c \uparrow \approx 109$  К. В работе изучены также его аналоги: [Fe(bbtr)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> находится в ВС форме в температурном интервале 5-300 К, не претерпевая структурных перестроек; диамагнитный [Zn(bbtr)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> подвергается структурному переходу при 151 К; структура [Zn(bbtr)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> не меняется. Далее авторами были синтезированы и охарактеризованы разбавленные системы [Fe<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>(bbtr)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (0 < x < 1). Показано, что структурные фазовые переходы в серии гетерометаллических перхлоратов сопровождаются аналогичной реорганизацией межмолекулярных контактов, что приводит к сдвигу 2D слоев. В сущности, происходит сжатие элементарной ячейки, что благоприятствует появлению спинового перехода в комплексах перхлоратов по сравнению с тетрафтороборатами. Ион металла определяет температуру структурного фазового перехода. Это свойство использовалось авторами для разделения немагнитных структурных превращений и спиновых переходов серии комплексов. Спиновые и структурные переходы в системах [Fe<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>(bbtr)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> имеют место при разных температурах, причем разность температур между ними возрастает с увеличением содержания цинка (рис. 22). Авторы подчеркивают, что структурный фазовый переход необходим для возникновения спинового перехода, но это преобразование непосредственно не вызывает спиновый переход.

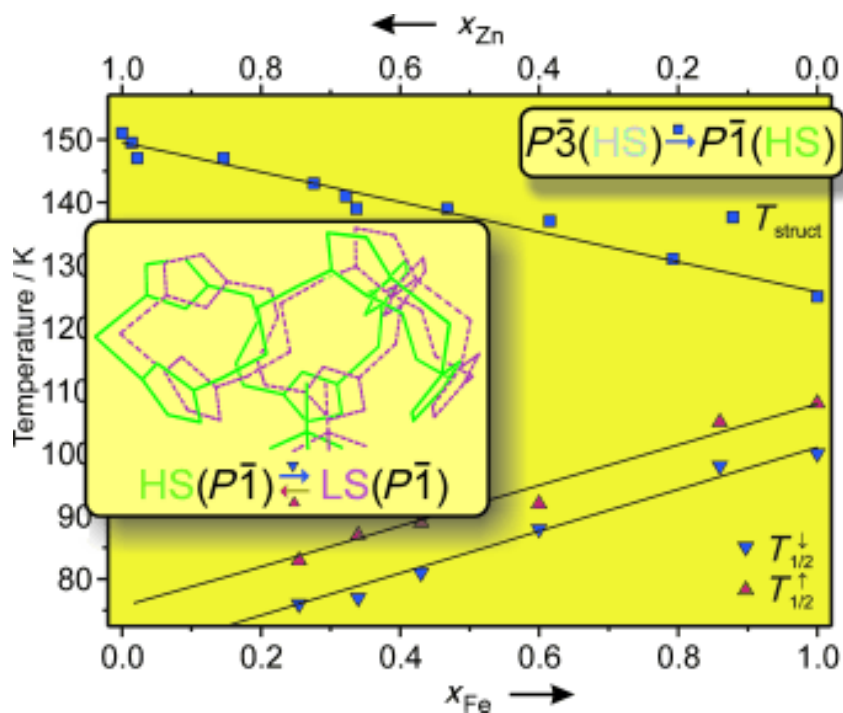


Рис. 22. Зависимость температур СКО и структурного перехода от  $x$  в  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{bbtr})_3(\text{ClO}_4)_2]$

Для твердой фазы  $[\text{Fe}_{0,02}\text{Zn}_{0,98}(\text{bbtr})_3](\text{ClO}_4)_2$  в интервале температур 40-220 К авторами [160] показана возможность обратного LIESST (светоиндуцированного перехода  $\text{BC} \rightarrow \text{HC}$ ) облучением светом ближней ИК-области (800-2500 нм). На основании проведенного эксперимента авторы заключают, что разность нулевых энергий  $\text{HC}$  и  $\text{BC}$  состояний железа(II) близка к нулю, причем именно  $\text{BC}$  состояние железа(II) в этой системе является основным квантово-механическим состоянием (рис. 23).

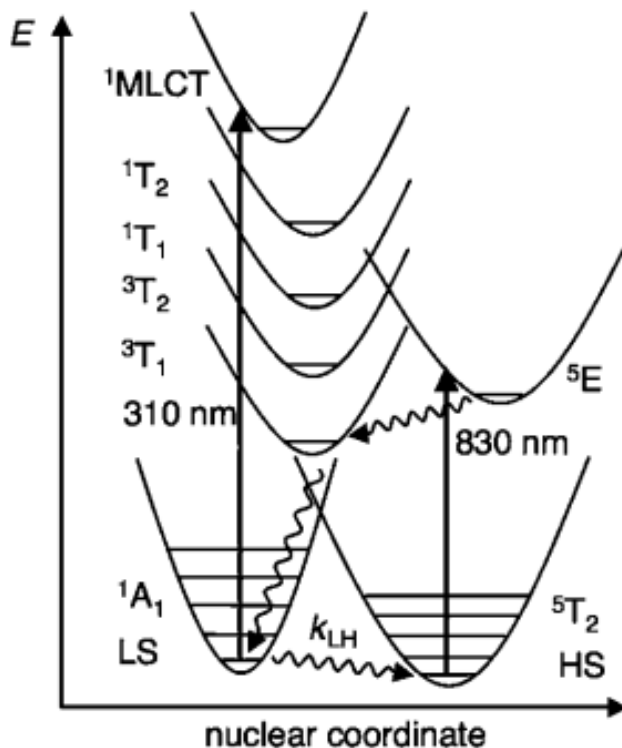


Рис. 23. Уровни энергии и механизм обратного LIESST

Широко известны 2D каркасные гетерометаллические фазы Хоффмановского типа  $\{\text{FeL}_2[\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_x]_y\} \cdot s\text{H}_2\text{O}$  [161], включающие мостиковые анионы  $\text{M}(\text{CN})_4^{2-}$  или  $\text{M}(\text{CN})_3^{2-}$ ,  $\text{L} = 4$ -(4-алкоксифенил)пиридин, 4-(3,4-диалкоксифенил)пиридин и 4-(3,4,5-трисалкоксифенил)пиридин,  $\text{M} = \text{Ni}(\text{II}), \text{Pt}(\text{II}), \text{Pd}(\text{II}), \text{Au}(\text{I})$  и  $\text{Ag}(\text{I})$ . Соединения всесторонне охарактеризованы с помощью методов статической магнитной восприимчивости, EXAFS и мессбауэровской спектроскопии, РФА, ДСК. Указанные в работе металлomezогены железа(II) (22 соединения) подвергаются неполному постепенному термоиндуцированному СКО с  $T_{1/2} \approx 170$  К и переходу кристалл-сметтик выше 370 К (рис. 24).

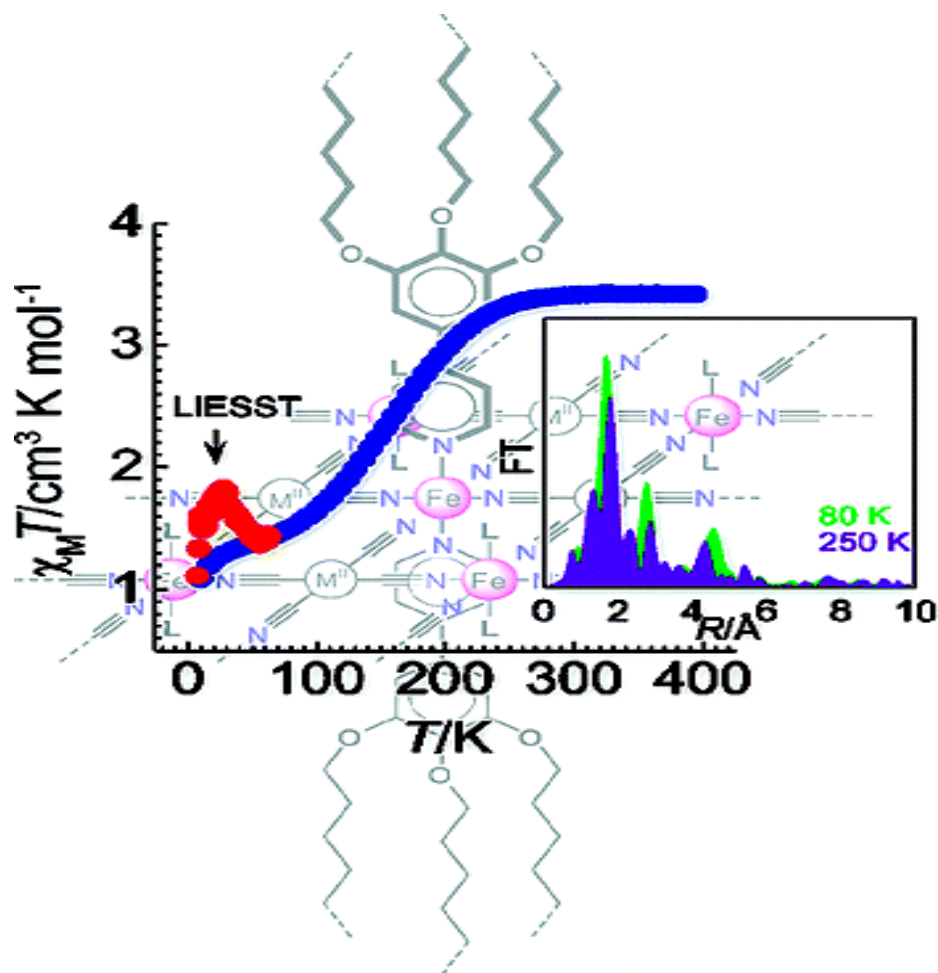


Рис. 24. СКО и LIESST в  $\{\text{FeL}_2[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{CN})_4]\} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{L} = 4$ -(4-додецилоксифенил)пиридин.

Авторы [162] синтезировали соединение N,N-ди(пиридин-2-ил)-4,6-ди(1,4,7,10-тетраокса-13-азациклопентадекан-13-ил)-1,3,5-триазин-2-амин (**ddta**), содержащее как N-донорный дипиридиламин, так и O-донорные моноаза-15-краун-5-эферы (рис. 25).

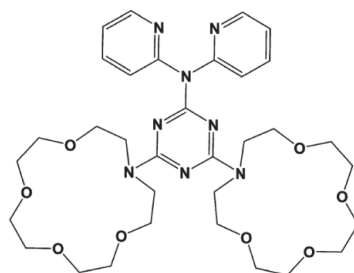


Рис. 25. Соединение N,N-ди(пиридин-2-ил)-4,6-ди(1,4,7,10-тетраокса-13-азациклопентадекан-13-ил)-1,3,5-триазин-2-амин (**ddta**).

Лиганд ddta использовали для синтеза полимерного гетерометаллического соединения транс-[Fe<sup>II</sup>(NCS)<sub>2</sub>(ddta)<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH. Как наглядно представлено на рис. 26, каждый лиганд координируется к иону железа(II) атомами азота обоих пиридиновых циклов, координационный узел железа дополняется до октаэдрического атомами азота роданид-ионов. Каждый ион натрия, в свою очередь, координирует 3 атома кислорода одного из краун-цикла лиганда и 3 атома кислорода из краун-цикла лиганда соседней молекулы, образуя бесконечную цепочку.

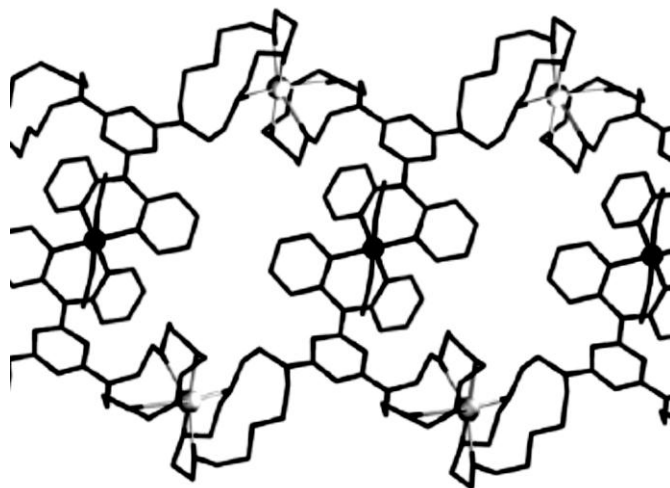


Рис. 26. Слоистая структура транс-[Fe<sup>II</sup>(NCS)<sub>2</sub>(ddta)<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH

Измерения магнитной восприимчивости показали, что полученное гетерометаллическое соединение при комнатной температуре является ВС, а при охлаждении обладает обратимым одноступенчатым спин-кроссовером с значениями  $T_{1/2} \sim 240$  К (рис. 27). Вероятно, слабые межцепочечные межмолекулярные взаимодействия, а также гибкие ковалентные мостики между координационными центрами Fe(II) обуславливают постепенный характер спинового перехода. Следует упомянуть, что ранее исследованные соединения Fe(II) с лигандом, не содержащим краун-фрагмента (**барбу** = N,N-ди(пиридин-2-ил)-1,3,5-триазин-2-амин), обладали двухступенчатым спин-кроссовером [163,164] (рис. 28).

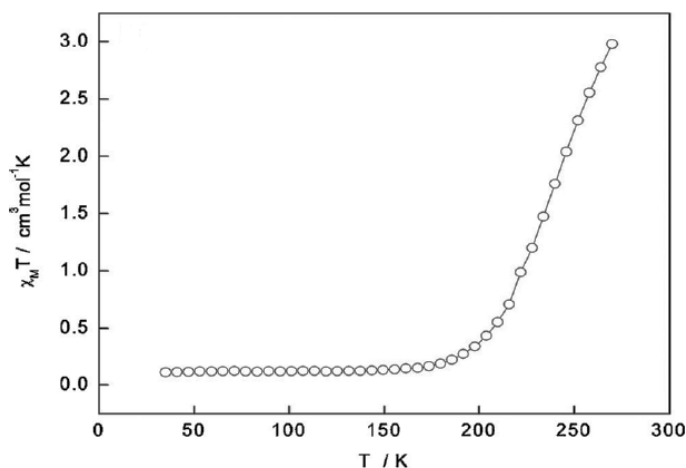


Рис. 27. Зависимость  $\chi_M T(T)$  для транс-[Fe<sup>II</sup>(NCS)<sub>2</sub>(ddta)<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH



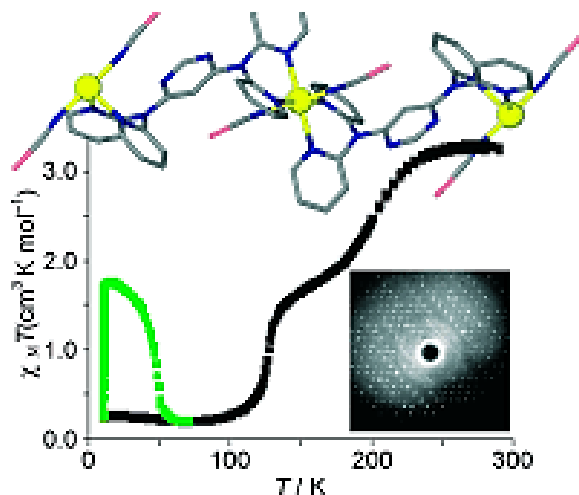


Рис. 28. Зависимость  $\chi_M T(T)$  для транс-[Fe<sup>II</sup>(bapbpy)(NCS)<sub>2</sub>]

В сравнении с гетерометаллическими соединениями на основе комплексов железа(II) с 1,2,4-триазолами представленные соединения других классов лигандов весьма экзотичны, обладают неполными постепенными СКО при низких температурах.

### 1.3.5. Гетеролигандные комплексы железа(II) с 1,2,4-триазолами

Перспективным направлением представляется синтез гетеролигандных комплексов железа(II), включающих молекулы двух лигандов. Такой подход позволяет изменять характеристики СКО, причем значения  $T_c$  при изменении соотношения лигандов во внутренней сфере гетеролигандного комплекса, как правило, изменяются более плавно, чем при замене лиганда или аниона в гомолигандном комплексе.

Путем полного удаления метанола из метанольного раствора, содержащего перхлорат железа (II), Htrz и NH<sub>2</sub>trz, авторы [165,166] получили ряд твердых фаз состава Fe(Htrz)<sub>3-3x</sub>(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3x</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (0 < x < 1). Оказалось, что величины  $T_c$  почти линейно изменяются в зависимости от x в интервале температур переходов, которые наблюдались ранее [110] для индивидуальных синтезированных комплексов Fe(Htrz)<sub>3</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (320 K) и Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (210 K), и могут быть найдены эмпирически:

$$T_c \uparrow = 319,7 - 129,7x; \quad T_c \downarrow = 303,0 - 116,4x; \quad \Delta T_c = 16,7 - 13,3x.$$

Видно, что СКО становится менее резким, а ширина петли гистерезиса уменьшается с увеличением x.

В исследовании [167] проанализировано влияние замещения металла на структурные, морфологические, электрические и магнитные свойства твердых растворов [Fe<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>(Htrz)<sub>2</sub>(trz)](BF<sub>4</sub>), x = 0, 0,26 и 0,43. Замещение металла было признано гомогенным, полученные соединения являются изоструктурными. Но, как и ожидалось для разбавленных образцов, с увеличением содержания цинка, наблюдалось уменьшение кооперативности, температуры СКО от 362 K до 316 K и ширины петли гистерезиса от 45 K до 8 K. Для каждой фазы электрическая проводимость падает при переключении электронной конфигурации железа(II) с низкого спина в состояние высокого спина (рис. 29).

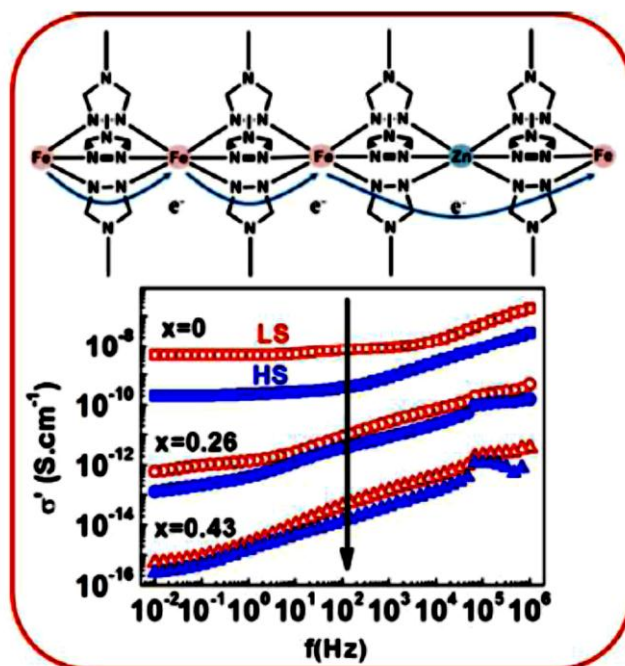
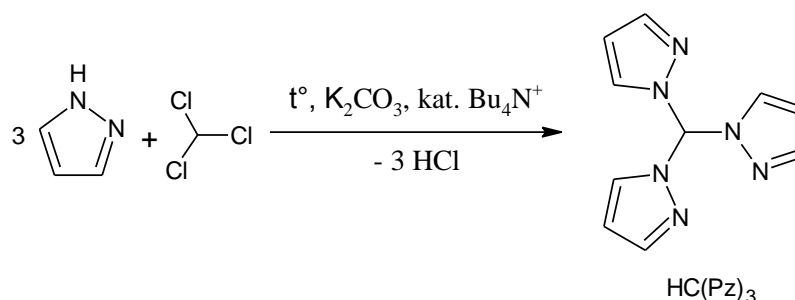


Рис. 29. Электрическая проводимость твердых растворов  $[\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ ,  $x = 0, 0,26$  и  $0,43$

Для получения комплексов с различными мостиковыми 2D-структурами можно использовать гетеролигандный комплексный анион  $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{CN})_4]^{2-}$ , в котором железо(II) находится в HS состоянии и практически не вступает в обменные взаимодействия с другими магнитно-активными металлами [168]. В случае его фото-возбуждения происходит перенос заряда с металла на лиганд, что сопровождается спиновым переходом. Авторы [169] считают, что разработка светособирающих и фотокаталитических молекул на основе комплексов железа может обеспечить экономическую эффективность и экологически безопасный путь преобразования солнечной энергии [170].

#### 1.4. Спин-кроссовер в координационных соединениях железа(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метаном

Трис(пиразол-1-ил)метан ( $\text{HC}(\text{pz})_3$ ) и его производные являются классом лигандов, перспективным для синтеза комплексов, обладающих СКО. Незамещенный  $\text{HC}(\text{pz})_3$  получается в гетерокаталитической реакции алкилирования пиразола хлороформом [171], очищается хроматографическим методом, достигает практического выхода более 70 %:



Наличие способных координироваться к металлу атомов N(2) в трех пиразольных циклах обуславливает при координации двух молекул лиганда получение комплекса октаэдрического строения с координационным узлом  $FeN_6$ . По отношению к соединениям железа(II) это означает возможность реализации СКО. В работах [172-174] было показано, что данные лиганды координируются к металлу преимущественно по тридентатно-циклическому типу (симметрия  $C_3$ ). Вместе с тем, может реализоваться и бидентатно-циклическая координация [175], а в работе [176] сделано предположение о бидентатно-мостиковой координации  $HC(pz)_3$ .

#### 1.4.1. Гомолигандные комплексы

Первые соединения железа(II) с  $HC(pz)_3$  состава  $[Fe\{HC(pz)_3\}_2]Br_2$  и  $[Fe\{HC(pz)_3\}(NCS)_2]$  синтезированы в [177]. По данным ИК- и электронной спектроскопии сделан вывод, что оба комплекса имеют октаэдрическое строение координационного полиэдра. Однако, комплекс  $[Fe\{HC(pz)_3\}_2]Br_2$  является мооядерным, узел  $FeN_6$ , а спектры  $[Fe\{HC(pz)_3\}(NCS)_2]$  свидетельствуют о полимерной структуре за счет мостиковой координации одного из роданид-ионов, узел  $FeN_5S$ . Значения их магнитных моментов сняты только при температуре 295 К, при этом  $[Fe\{HC(pz)_3\}_2]Br_2$  оказался диамагнитным, что не подтвердилось в наших дальнейших исследованиях, а второй – высокоспиновым со слабыми антиферромагнитными обменными взаимодействиями между парамагнитными ионами железа(II). Позже описан синтез соединений железа(II) с незамещенным  $HC(pz)_3$  состава  $Fe\{[HC(pz)_3]_2\}A_2$ , где  $A = ClO_4^-$ ,  $NO_3^-$  и  $BF_4^-$  [173,178-180]. Показано [178], что в ацетонитрильном растворе  $[Fe\{HC(pz)_3\}_2](ClO_4)_2$  наблюдается термоиндуцированный СКО при 233 К. Комплекс, который при низких температурах находится в HS, при нагревании частично (на 30%) переходит в BS форму. Для этого соединения обнаружен также светоиндуцированный переход в BS форму. В работе [179] синтезирован также комплекс  $Fe\{HC(pz)_3\}_2(NO_3)_2$  для которого получены данные РСА и показано, что соединение существует в двух модификациях,  $\alpha$  и  $\beta$ . Лиганд координируется к железу(II) по тридентатно-циклическому типу с образованием октаэдрического координационного полиэдра, узел  $FeN_6$ . Заметим, что и для  $[Fe\{HC(pz)_3\}_2](ClO_4)_2$ , и  $\beta$ - $[Fe\{HC(pz)_3\}_2](NO_3)_2$  получены неполные кривые зависимости  $\mu_{эфф}(T)$  в диапазоне 4-350 К, в интервале 300-350 К наблюдается лишь небольшое повышение значений  $\mu_{эфф}$  для обоих соединений. В работах [173,180] описан синтез и изучено соединение  $[Fe\{HC(pz)_3\}_2](BF_4)_2$ . По данным РСА комплексный катион  $[Fe\{HC(pz)_3\}_2]^{2+}$  имеет такое же строение, как и в соединениях с другими анионами. Исследование с помощью магнетохимии и мессбауэровской спектроскопии показало, что комплекс обладает постепенным высокотемпературным СКО при 470 К. Оценены термодинамические параметры СКО в данном соединении:  $\Delta H = 20$  кДж/моль,  $\Delta S = 58$  Дж/(моль·К),  $\Gamma = 2,5$  кДж/моль). Синтез соединения хлорида железа(II) той же стехиометрии  $[Fe\{HC(pz)_3\}_2]Cl_2$  описан в работе [181], однако кристаллическая структура его не была определена и магнитные свойства не изучались.

В работах Ригера синтезированы и исследованы различные комплексы железа(II) с *tris*(3,5-диметилпиразол-1-ил)метаном состава  $[\text{FeL}_2]\text{A}_2$ , где  $\text{A} = \Gamma$  [182],  $\text{BF}_4^-$  [183]. Структура полученных комплексов по данным РСА подобно строению комплексов с незамещенным лигандом. Для ВС поликристаллической фазы  $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3\}_2]\text{I}_2$  СКО не наблюдается. При кристаллизации из  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  были получены две кристаллические фазы –  $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3\}_2]\text{I}_2 \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3\}_2]\text{I}_2$ . Сольватированный комплекс остается высокоспиновым при охлаждении, в то время как  $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3\}_2]\text{I}_2$  претерпевает резкий и полный СКО ( $T_c \uparrow = 203$  К) с гистерезисом 15 К на кривой зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$ . Анализ спектров Мессбауэра показывает линейную зависимость значений изомерного сдвига и температуры как для НС, так и для ВС формы этого комплекса. В  $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3\}_2](\text{BF}_4)_2$  найден резкий, но неполный переход при  $T_c \uparrow = 206$  К. При охлаждении только 50 % этого комплекса переходит в НС форму. Кристаллическая структура была определена при двух температурах – до и после перехода. При фазовом переходе расстояния Fe–N для половины комплексных катионов укорачиваются на 0,2 Å:  $d(\text{Fe}^{\text{HS}}\text{-N})=2.15\text{-}2.18$  Å,  $d(\text{Fe}^{\text{LS}}\text{-N})=1.98\text{-}1.99$  Å.

Авторами [184] показано, что ВС комплекс  $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3\}_2]\text{I}_2$  при повышении давления до 88 kbar ( $88 \cdot 10^8$  Па) претерпевает постепенный (линейный) переход в НС форму. Комплекс  $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3\}_2](\text{BF}_4)_2$  в таком же эксперименте остается высокоспиновым до 78 kbar, а при дальнейшем повышении давления наблюдается резкий переход в интервале 78-94 kbar.

В работе [185] представлен ряд моноядерных комплексов железа(II) состава  $[\text{FeL}_2]\text{A}_2$ , где  $\text{A} = \text{PF}_6^-, \text{ClO}_4^-, \text{BF}_4^-$  с различными моно- или дизамещенными по пиразолу производными *tris*(пиразол-1-ил)метана. Отметим, что для комплексов Fe(II) с замещенными лигандами СКО происходит при существенно более низкой температуре, чем для комплексов с  $\text{HC}(\text{pz})_3$ . Для поликристаллических фаз комплексов перхлората железа(II) с *tris*(3,5-диметилпиразол-1-ил)метаном и гексафторофосфата железа(II) с *tris*(3-метилпиразол-1-ил)метаном СКО не реализуется – соединения остаются высокоспиновыми при охлаждении до 20 К. Авторы выполнили расчет изменения энергии Гиббса методом DFT и получили весьма удовлетворительное совпадение с экспериментом. Подчеркнуто, что для правильной интерпретации данных расчет должен базироваться на взятых из эксперимента  $T_c$  для целого ряда комплексов. К аналогичному выводу приходят авторы работы [186], в которой расчеты проведены методом ADF для большого числа комплексов железа(II) с  $\text{HC}(\text{pz})_3$ ,  $\text{B}(\text{pz})_3$  и их производными. Показано, что введение метильной группы в пиразольное кольцо лиганда в орто-положение по отношению к координирующемуся азоту приводит к межлигандному отталкиванию и ослаблению связи Fe–N, что и приводит к смещению  $T_c$  в низкотемпературную область и размыванию СКО, что уже было отмечено в работе [187].

В работе [188] получены комплексы железа(II) с *tris*(5-метилпиразол-1-ил)метаном состава  $[\text{Fe}\{\text{HC}(5\text{-merz})_3\}_2]\text{A}_2$ ,  $\text{A} = \text{BF}_4^-, \text{ClO}_4^-, \text{BPh}_3\text{CN}^-$ . Методом РСА изучены их кристаллические структуры в интервале температур 100 - 300 К. Для  $[\text{Fe}\{\text{HC}(5\text{-merz})_3\}_2](\text{BF}_4)_2$  при 100 К длина связи Fe–N составляет 1,976 Å, что указывает на низкоспиновую форму комплекса, в то время как при комнатной температуре расстояние составляет 2,07 Å и соответствует состоянию, при котором сосуществуют 50 % HS и 50 % HS формы комплекса (рис. 30). Мессбауэровские спектры (рис. 31) позволили определить  $T_{1/2}$  этого комплекса вблизи 300 К. Для  $[\text{Fe}\{\text{HC}(5\text{-merz})_3\}_2](\text{ClO}_4)_2$  структура решена при пяти различных температурах, что позволило оценить термодинамические параметры СКО в данном соединении:  $T_{1/2} = 300$  К,  $\Delta H = 20,0$  кДж/моль,  $\Delta S = 66,7$  Дж/(моль·К),  $\Gamma = 2,5$  кДж/моль. Но методами УФ и видимой спектроскопии совместно с  $^1\text{H}$  ЯМР исследованием показано, что в растворе  $\text{CD}_3\text{CN}$  комплекс претерпевает СКО при  $T_{1/2} = 400$  К. Так проявляется влияние растворителя на характеристики перехода. В комплексе  $[\text{Fe}\{\text{HC}(5\text{-merz})_3\}_2](\text{BPh}_3\text{CN})_2$  СКО не проявляется. Проведенное исследование позволило выделить эффект заместителя в 5 положении лиганда. Показано наименьшее по сравнению с 3 и 4 положением стерическое влияние заместителя на характеристики СКО.

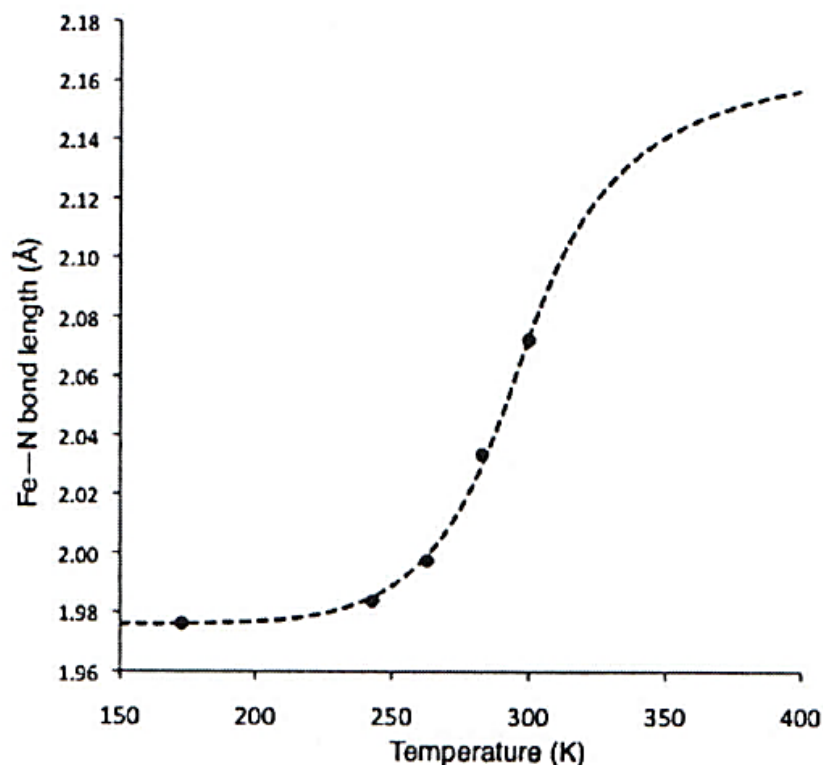


Рис. 30. Зависимость длины связи Fe–N от температуры для комплекса  $[\text{Fe}\{\text{HC}(5\text{-merz})_3\}_2](\text{BF}_4)_2$

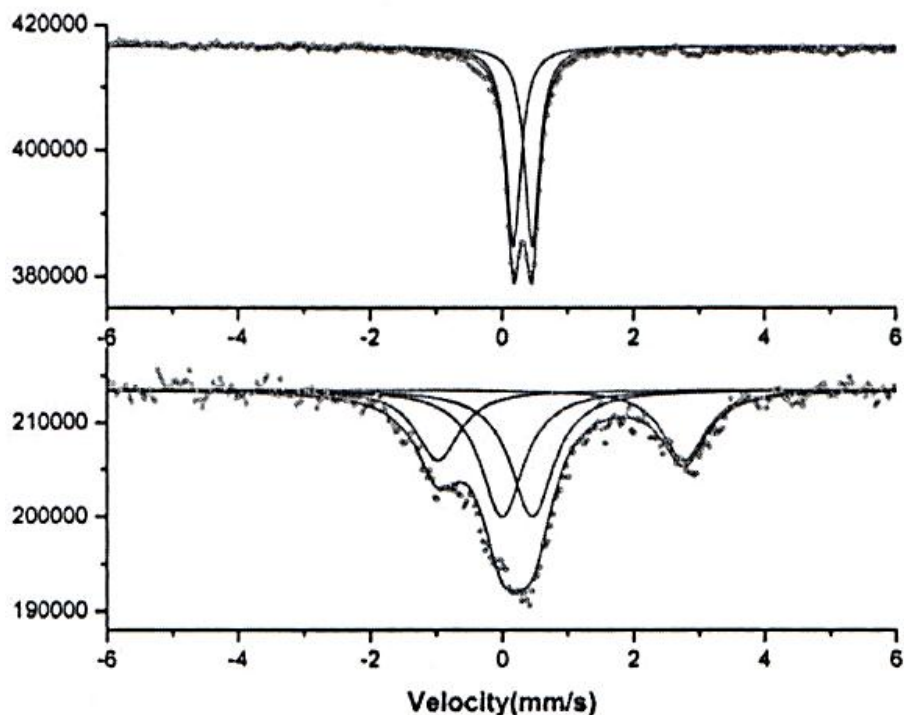


Рис. 31. Мессбауэровские спектры комплекса  $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3\}_2](\text{BF}_4)_2$  при 100 К (верхний) и при 300 К (нижний)

Авторами [189,190] синтезированы соединения железа(II) с *tris*(3,5-диметилпиразол-1-ил)метаном состава  $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3\}_2]A_m \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $A = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{ClO}_4^-, \text{SO}_4^-, \text{CF}_3\text{SO}_3^-, m=1,2; n=0,1$ ). Кристаллическая структура  $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3\}_2](\text{NO}_3)_2$  была определена при двух температурах – до перехода, при  $T=240$  К, и после перехода, при  $T=123$  К. Показано, что расстояния  $\text{Fe}^{\text{HS}} - \text{N}$  составляют 2,14-2,18 Å, расстояния  $\text{Fe}^{\text{LS}} - \text{N}$  лежат в пределах 1,97-1,99 Å.

Соединение  $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3\}_2](\text{ClO}_4)_2$  кристаллизуется в двух полиморфных модификациях. Модификация «а» изоструктурна описанному выше комплексу  $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3\}_2](\text{BF}_4)_2$ , перхлорат-ион упорядочен и занимает позицию, соответствующую позиции тетрафторобората. При охлаждении монокристалла  $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3\}_2](\text{ClO}_4)_2$  модификации «а» метрика элементарной ячейки меняется с моноклинной бокоцентрированной на примитивную триклинную с уменьшением объема ячейки в 2 раза. Аналогичное поведение наблюдали для  $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3\}_2](\text{BF}_4)_2$ . Полиморфная модификация  $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3\}_2](\text{ClO}_4)_2$  «б» отличается от модификации «а» кристаллической упаковкой и поведением монокристалла при охлаждении. Структура кристалла «б»  $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3\}_2](\text{ClO}_4)_2$  была изучена при двух температурах: 240 и 123 К. Перхлорат-ион в модификации «б» ориентационно разупорядочен по двум позициям с близкой заселенностью (0.56/0.44 при 240 К и 0.64/0.36 при 123 К). При понижении температуры цвет кристалла «б», в отличие от «а», не изменяется.

Исследование зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  полученных поликристаллических фаз показало, что только  $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3\}_2](\text{NO}_3)_2$  и  $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3\}_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  обладают термоиндуцированным СКО  $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ . Значение  $\mu_{\text{эфф}}$  поликристаллических фаз остальных комплексов

практически не изменяется в исследованном интервале температур. В  $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3\}_2]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  проявляется довольно постепенный и неполный СКО без гистерезиса,  $T_c = 170$  К. При низких температурах наблюдается высокое значение магнитного момента, что указывает на присутствие в комплексе при этих условиях значительной доли ВС формы. Напротив, в комплексе  $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3\}_2](\text{NO}_3)_2$  проявляется резкий и полный СКО с гистерезисом на кривой зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$ ,  $T_{c\uparrow} = 231$  К,  $T_{c\downarrow} = 227$  К (рис. 32). Для поликристаллической фазы  $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3\}_2](\text{ClO}_4)_2$  так же, как и в работе [185], СКО не наблюдается. В то же время характер зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  монокристаллической фазы  $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3\}_2](\text{ClO}_4)_2$  «а» свидетельствует о том, что в этом соединении проявляется очень резкий, но неполный спин-кроссовер при  $T_c = 212$  К с небольшим гистерезисом,  $\Delta T_c = 1$  К (рис. 33). Неполноту перехода можно объяснить тем, что в образце присутствует также вторая фаза комплекса, для которой СКО не наблюдается (так же как в  $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3\}_2](\text{BF}_4)_2$ ). Во всех комплексах СКО сопровождается термохромизмом (переход цвета темно-розовый  $\leftrightarrow$  белый).

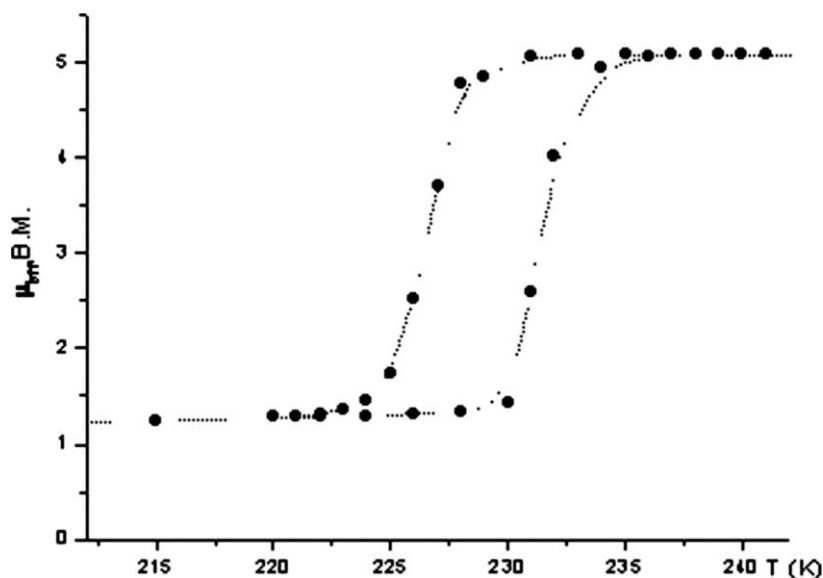


Рис. 32.  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для  $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3\}_2](\text{NO}_3)_2$

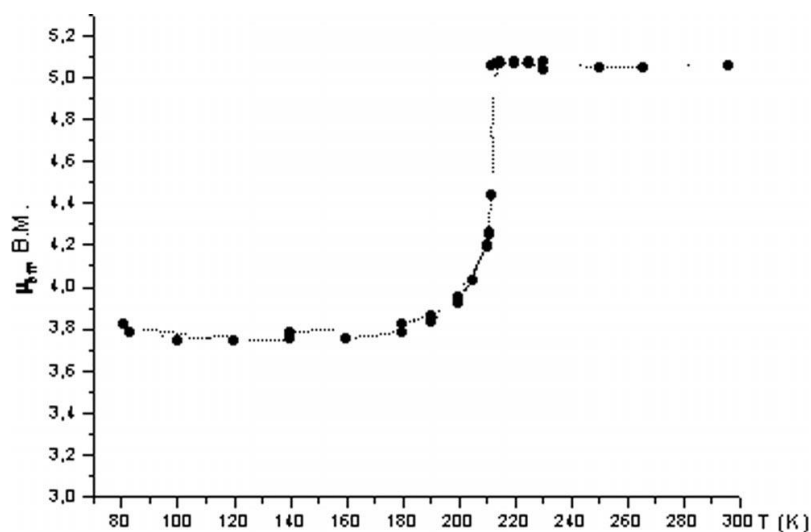
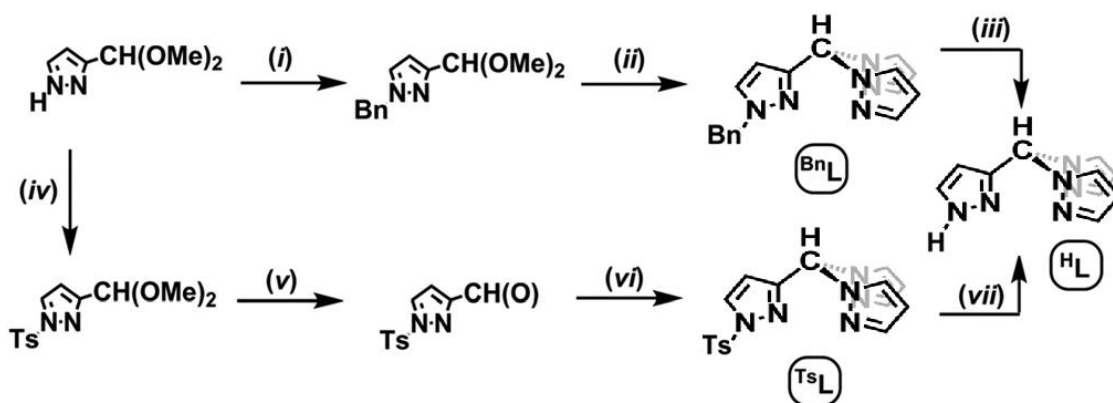


Рис. 33.  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для  $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3\}_2](\text{ClO}_4)_2$  «а»

Серия комплексов того же состава  $[\text{FeL}_2](\text{BF}_4)_2$ , но с модифицированным лигандом представлена в работе [191]. Лиганд  $\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3$  пришили по апикальному атому углерода к органической матрице,  $\text{R}\{\text{C}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3\}_n$ ,  $n=2-4$ . Поскольку лиганды связаны сетью ковалентных связей, кооперативные взаимодействия возросли, спиновый переход стал более резким, с гистерезисом на кривых зависимости  $\mu_{\text{эф}}(T)$ . Доля ВС формы комплекса при низкой температуре уменьшилась, величина  $T_c$  сместилась в область температур выше комнатной, однако переход стал неполным – возросла доля НС формы комплекса при высокой температуре. К тому же, введение органической матрицы привело к возможности выделения сольватов комплексов, которые также были изучены. Авторы показали, что процесс десольвации может приводить как к существенному, так и не очень понижению  $T_c$ , переход при этом размывается.

Интересные возможности модификации *трис*-пиразолильного лиганда представлены и в работе [192] (рис. 34) – несимметричное расположение пиразольных колец относительно метинового фрагмента (одно из трех пиразольных колец присоединено по атому С3 пиразола):



где (i) NaH, BnBr, THF; (ii) 2 Hpz, 5 mol% pTsOH·H<sub>2</sub>O, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>; (iii) tBuOK, ДМСО, O<sub>2</sub>; (iv) TsCl, NaOH, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; (v) кат. CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H, H<sub>2</sub>O, EtOAc; (vi) S(O)pz<sub>2</sub>, кат. CoCl<sub>2</sub>, THF; (vii) NaOH (водн.), THF, 5 мин; Bn = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> - бензил, Ts = p-SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> - толуолсульфонат, pz = пиразол-1-ил.

**Рис. 34.** Схема синтеза N-замещенных несимметричных лигандов

Полученные лиганды (\*L) в стехиометрических количествах в среде ацетона или тетрагидрофурана реагируют с тетрафторборатом железа с образованием комплексов уже привычного состава  $[\text{Fe}(*\text{L})_2](\text{BF}_4)_2$ . По данным РСА в этих комплексах реализуется узел FeN<sub>6</sub> (рис. 35), пиразол-3-ил-фрагменты координируются в транс-положении, между объемными заместителями наблюдаются слабые ван-дер-ваальсовы взаимодействия.

Для незамещенного лиганда <sup>H</sup>L при 100 К средняя длина связей Fe-N составляет 1,968(2) Å, что указывает на НС состояние железа(II). Комплекс с <sup>H</sup>L в комнатных условиях розовый, но белеет при нагревании выше 150 К, розовый цвет возвращается при охлаждении. Рис. 36 демонстрирует неполный СКО этого комплекса,  $T_{1/2} = 380$  К).



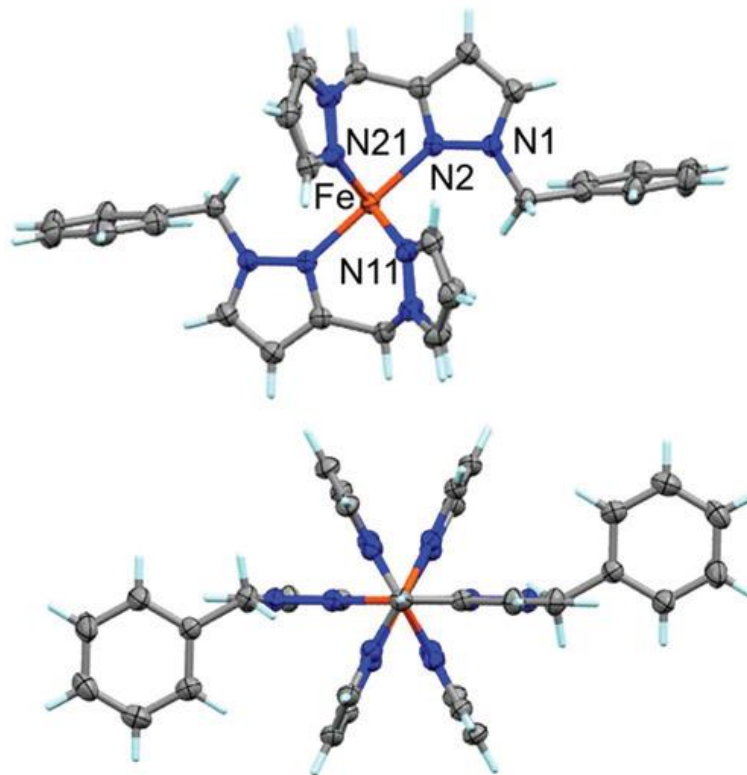


Рис. 35. Строение формульной единицы комплекса  $[\text{Fe}^{\text{BnL}}]_2(\text{BF}_4)_2$  [192]

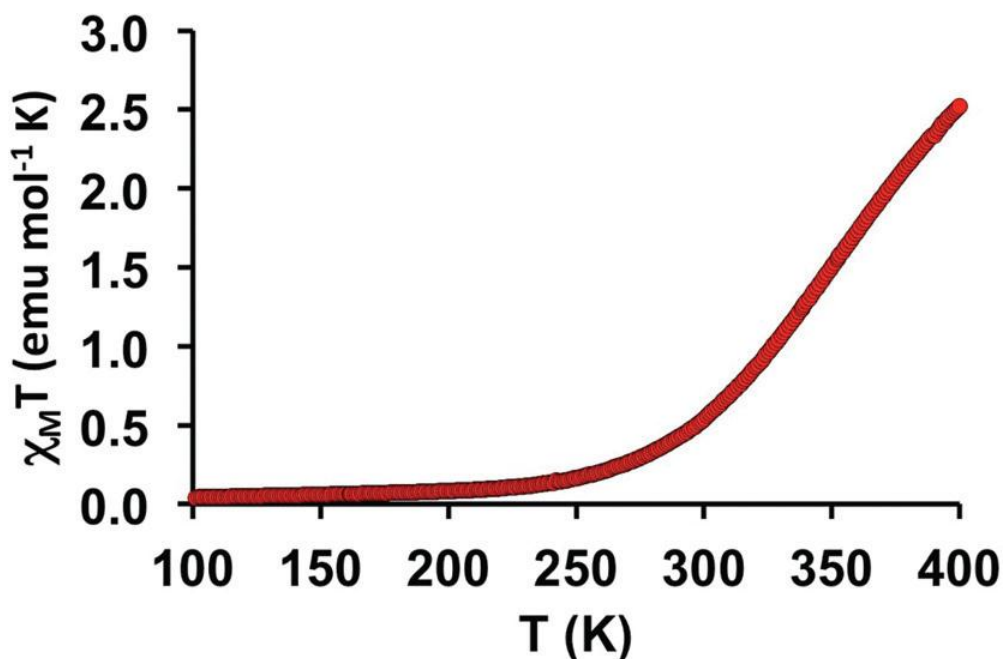


Рис. 36. Зависимость  $\chi_M T(T)$  для комплекса  $[\text{Fe}^{\text{HL}}]_2(\text{BF}_4)_2$  [192]

Комплексы с  $\text{BnL}$  и  $\text{TsL}$  при любых условиях парамагнитные ( $\mu_{\text{эфф}}=5,2$  М.Б.). Для дальнейшего изучения из ацетонитрила были выращены монокристаллы состава  $[\text{Fe}^{\text{*L}}]_2(\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ . При 100 К длина связи Fe-N (2,006(1) Å) согласуется с HS состоянием железа(II) в  $[\text{Fe}^{\text{BnL}}]_2(\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ . Сольватированное соединение претерпевает неполный постепенный СКО (от 1,7 М.Б. при 60 К до 5,1 М.Б. при 175 К) с  $T_{1/2} = 90$  К, рис. 37. Авторы не исключают, что 10 % остаточной ВС фракции могут быть представлены цис-изомером, который может не претерпевать СКО.

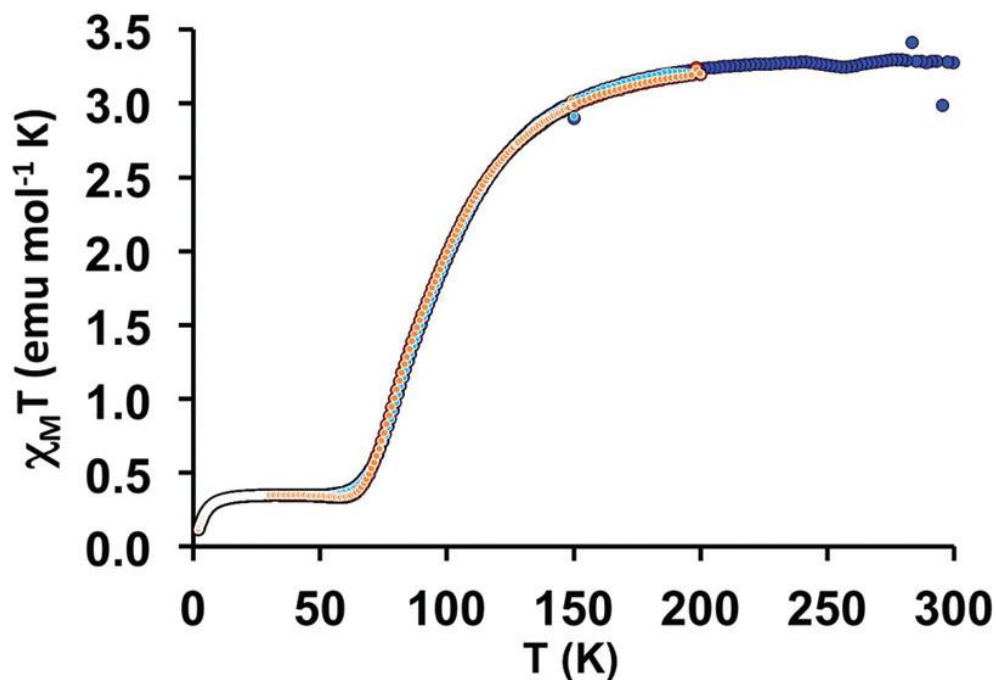


Рис. 37. Зависимость  $\chi T(T)$  для комплекса  $[\text{Fe}(\text{BnL})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  [192]

Длина Fe-N (2,406(1) Å) в  $[\text{Fe}(\text{TsL})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  при 100 К указывает на ВС состояние железа(II). Объемный заместитель Ts (сравнительно с Bn) приводит к большей деформации координационного полиэдра, что, по мнению авторов, препятствует СКО в этом соединении.

Таким образом, показано, что для комплексов с несимметричным лигандом также возможен СКО, но введение объемного заместителя в первое положение пиразольного кольца сильно препятствует спиновому переходу, а добавление полярного растворителя в кристаллическую решетку частично устраняет препятствия. Сравнение тетрафтороборатных комплексов показало, что для симметричного лиганда температура СКО существенно выше (470 К), чем для несимметричного (380 К).

Параметры расщепления указанных лигандов в синтезированных комплексах были оценены (табл. 3). Эти данные хорошо согласуются с нашими расчетами величин  $\Delta$  для комплексов железа(II) с  $\text{HC}(\text{pz})_3$  [193] и полученными для скорпионатного комплекса  $[\text{Fe}(\text{B}(\text{pz})_3)_2]$  [172]. Результаты проведенных расчетов показывают, что величина  $\Delta$  примерно одинакова для комплексов с аналогичными узлами  $\text{FeN}_6$ , независимо от апикального атома (углерода или бора) скорпионата. Более заметное влияние оказывают заместители в положении N(1) пиразолила.

Т а б л и ц а 3

Рассчитанные значения  $\Delta_{\text{BC}}$ ,  $\Delta_{\text{HC}}$  для комплексов состава  $[\text{FeL}_2]$

Параметр расщепления	$\text{BnL}$	$\text{TsL}$	$\text{HL}$	$\text{HC}(\text{pz})_3$	$\text{B}(\text{pz})_3^-$
$\Delta_{\text{BC}}, \text{см}^{-1}$	12700	11700	12600	12500-14600 от аниона	12700
$\Delta_{\text{HC}}, \text{см}^{-1}$			19050	19200	18700

#### 1.4.2. Гетеролигандные комплексы

В работе [194] синтезировано соединение  $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3\}(\text{H}_2\text{O})_3](\text{BF}_4)_2$ , на основе которого были получены две полиморфные модификации гетеролигандного комплекса  $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3\}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}](\text{BF}_4)_2$  [195]. Одна из фаз проявляет резкий СКО без гистерезиса,  $T_{1/2} = 228$  К, для второй фазы наблюдается постепенный переход, который происходит в интервале от 200 К до 370 К,  $T_{1/2} \approx 285$  К. В отличие от гомолигандного  $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3\}_2](\text{BF}_4)_2$ , в котором лишь половина ионов железа(II) претерпевает СКО, в гетеролигандном комплексе реализуется полный СКО (как и в комплексе с незамещенным  $\text{HC}(\text{pz})_3$  состава  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2](\text{BF}_4)_2$  [180]). Температура перехода гетеролигандного комплекса несколько выше температуры перехода  $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3\}_2](\text{BF}_4)_2$ , но существенно ниже температуры  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2](\text{BF}_4)_2$ . Авторы объясняют различия характеристик СКО отличием в силе поля лигандов. Аналогичный вывод был сделан и для гетеролигандного комплекса  $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3\}\{\text{HC}(4\text{-merpz})_3\}](\text{BF}_4)_2$ . По силе поля лиганды образуют ряд:



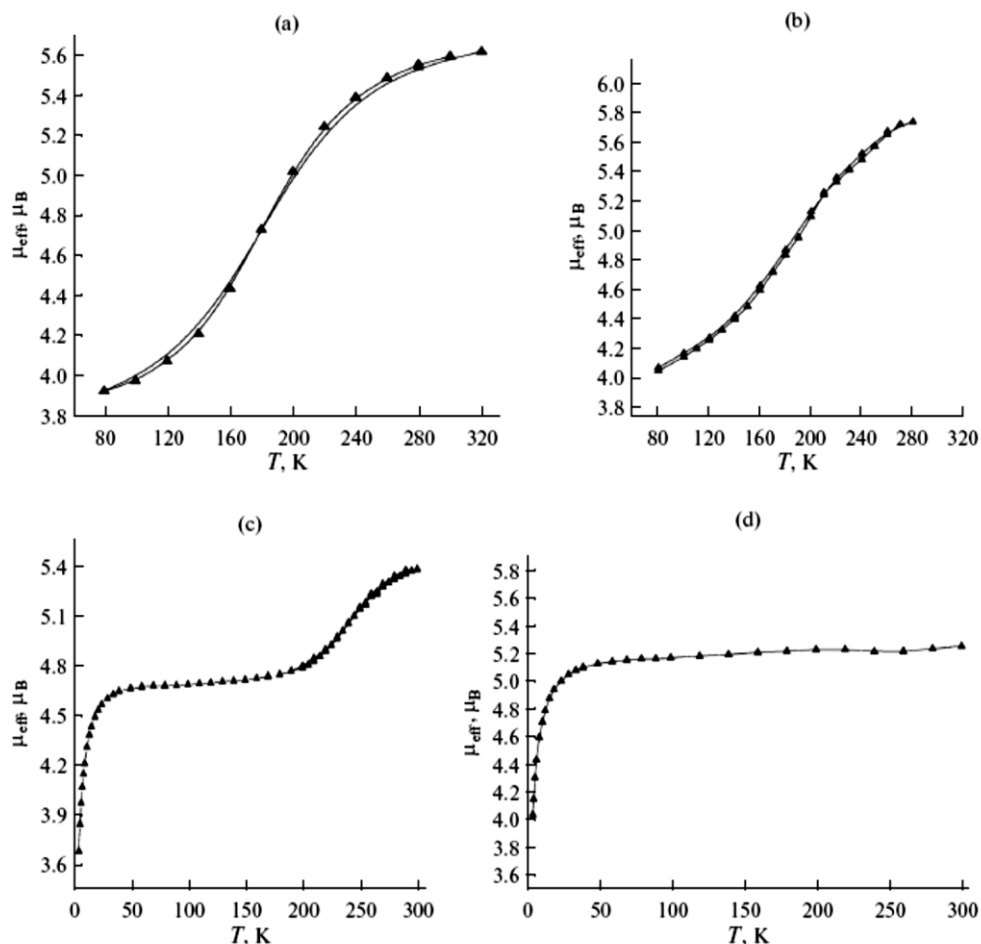
Авторы указывают, что силу поля лиганда необходимо сравнивать с учетом кристаллографических параметров комплексов. Аналогичные выводы были сделаны и для других полученных гетеролигандных комплексов –  $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3\}\{\text{HC}(4\text{-merpz})_3\}](\text{BF}_4)_2$ ,  $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3\}\{\text{HOCH}_2\text{C}(\text{pz})_3\}](\text{BF}_4)_2$  и низкоспинового  $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3\}\{\text{HC}(\text{py})_3\}](\text{BF}_4)_2$ .

Синтезированы также гетеролигандные комплексы [196] состава  $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3\}(\text{NCS})_2(\text{NCme})]$ ,  $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3\}(\text{NCS})(\mu\text{-NCS})(\text{NCme})_2]$  и их изоселеноцианатные аналоги, которые остаются высокоспиновыми в исследованном интервале температур до 20 К. В двухъядерных гетеролигандных комплексах железа(II) с *trisc*(пиразол-1-ил)метанами и такими лигандами как динитрил, дицианамид, трицианометанид, бипириимидин и 3,6-бис(пиридин-2-ил)тетразин наблюдаются различные варианты СКО без гистерезиса, в том числе и двухступенчатые переходы [197].

Недавно [198,199] получены гетеролигандные комплексы железа(II) с *trisc*(3,5-диметилпиразол-1-ил)метаном ( $\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3$ ), дополнительно содержащие во внутренней координационной сфере железа(II) такие азотсодержащие гетероциклы как тетразол (**tz**), пиразол (**pz**), 3,5-диметилпиразол (**3,5-me<sub>2</sub>pz**), 3-амино-4-этоксикарбонилпиразол (**aecpz**), фталазин (**phz**), а также монодентатно координированные атомом азота ионы  $\text{NCS}^-$  или  $\text{N}(\text{CN})_2^-$ . Изучение температурной зависимости эффективного магнитного момента показало, что в комплексах  $[\text{Fe}(\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3)(\text{tz})_3](\text{NO}_3)_2$  (рис. 38а),  $[\text{Fe}(\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3)(\text{tz})_3](\text{ClO}_4)_2$  (рис. 38б) и  $[\text{Fe}(\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3)(\text{aecpz})(\text{NCS})_2]$  (рис. 38с) наблюдается постепенный спин-кроссовер  $^1\text{A}_1 \leftrightarrow ^5\text{T}_2$ , который сопровождается термохромизмом (изменение цвета белый  $\leftrightarrow$  розовый). Выше упомянуто [185], что спин-кроссовер не наблюдается в поликристаллической фазе

$[\text{Fe}(\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3)_2](\text{ClO}_4)_2$ , тогда как он обнаружен в синтезированном гетеролигандном комплексе  $[\text{Fe}(\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3)(\text{tz})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $T_c = 200$  K). Таким образом, введение тетразола в координационную сферу иона железа(II) индуцировало спин-кроссовер в поликристаллической фазе. В комплексах  $[\text{Fe}(\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3)(\text{pz})_3](\text{NO}_3)_2$ ,  $[\text{Fe}(\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3)(3,5\text{-me}_2\text{pz})(\text{N}(\text{CN})_2)_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (рис. 38d) и  $[\text{Fe}(\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3)(\text{phz})(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (рис. 39b), как и в гомолигандном комплексе  $[\text{Fe}(\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3)_2](\text{NCS})_2$  (рис. 39a), СКО отсутствует, поскольку введен лиганд достаточно слабого поля, а при низких температурах наблюдаются антиферромагнитные обменные взаимодействия между ионами  $\text{Fe}^{2+}$ .

Авторы [199] получили и изучили методом РСА кристаллические структуры соединения  $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3\}(3,5\text{-me}_2\text{pz})(\text{NCS})_2] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , и двойного комплекса  $[\text{Fe}(\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3)_2][\text{Fe}(\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3)(\text{NCS})_3]_2$ . Показано, что структура первого комплекса характеризуется весьма слабыми взаимодействиями  $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{S}$  ( $\text{N} \cdots \text{S}$  3.51 Å) между NH фрагментом 3,5-диметилпиразола и атомом S одной из NCS-групп соседней молекулы комплекса, в то время как второй комплекс чисто ионного типа без каких-либо водородных связей.



**Рис. 38.** Зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для комплексов: (a)  $[\text{Fe}(\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3)(\text{tz})_3](\text{NO}_3)_2$ , (b)  $[\text{Fe}(\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3)(\text{tz})_3](\text{ClO}_4)_2$ , (c)  $[\text{Fe}(\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3)(\text{acpz})(\text{NCS})_2]$ , (d)  $[\text{Fe}(\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3)(3,5\text{-me}_2\text{pz})(\text{N}(\text{CN})_2)_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

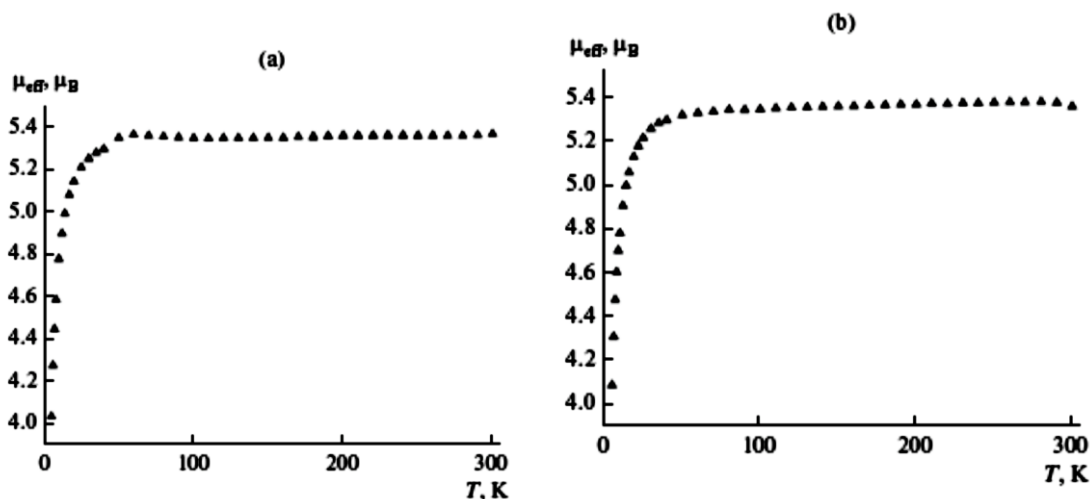


Рис. 39. Зависимости  $\mu_{\text{эф}}(T)$  для комплексов: (a)  $[\text{Fe}(\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3)_2](\text{NCS})_2$ ,  
(b)  $[\text{Fe}(\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3)(\text{phz})(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

### 1.4.3. Гетерометаллические и смешанные твердые фазы

В работе [200] описаны две серии твердых растворов на основе другой полипиразолильной СКО системы  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$  (**bpp** = 2,6-ди(пиразол-1-ил)пиридин). Фазы состава  $[\text{Fe}_y\text{Ni}_{1-y}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$  ( $0,95 \geq y \geq 0,15$ ) являются твердыми растворами замещения, в то время как  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]_x[\text{Ru}(\text{terpy})_2]_{1-x}(\text{BF}_4)_2$  (**terpy** = 2,6-ди(пиридил-2-ил)пиридин,  $0,95 \geq x \geq 0,28$ ) кристаллизуются в виде смеси  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$  и  $[\text{Ru}(\text{terpy})_2](\text{BF}_4)_2$ , нет никаких свидетельств сегрегации центров железа и рутения между ними.  $T_{1/2}$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  в  $[\text{Fe}_y\text{Ni}_{1-y}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$  уменьшаются по сравнению с исходным комплексом железа(II). Изучение температурной зависимости  $\chi_M T$  (рис. 40) показало, что в  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]_x[\text{Ru}(\text{terpy})_2]_{1-x}(\text{BF}_4)_2$  наблюдается необычная зависимость  $T_{1/2}$  от  $x$  – вначале наблюдается уменьшение (для  $1,00 \geq x \geq 0,57$ ), а затем увеличение по мере дальнейшего уменьшения  $x$ . Авторы объясняют эту аномалию изменением структуры твердых растворов, решетки  $P2_1$  при  $x \geq 0,47$  в Сс-решетку при  $x = 0,28$ . Рутениевые центры в этих соединениях сохраняют свою низкотемпературную флуоресценцию, хотя и с сильно уменьшенной интенсивностью излучения.

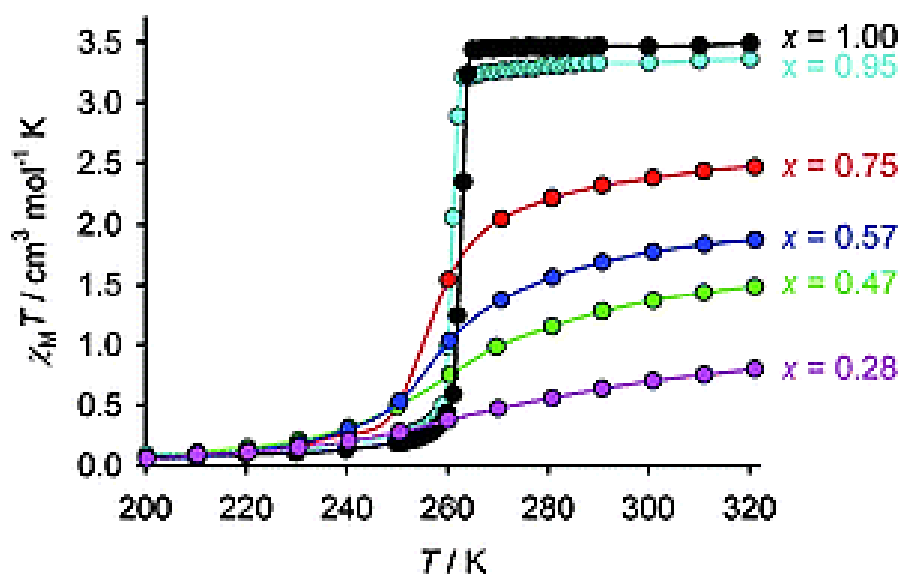
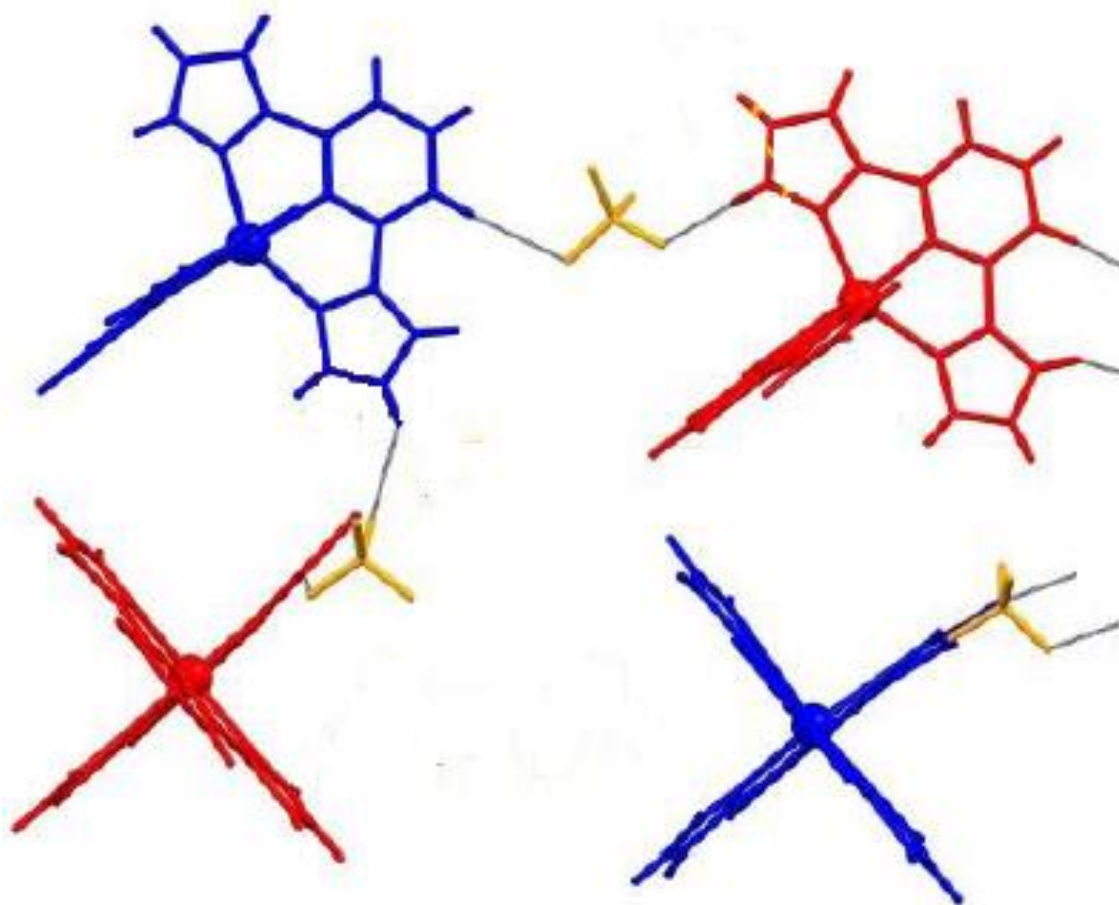


Рис. 40. Зависимости  $\chi_M T(T)$  для  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]_x[\text{Ru}(\text{terpy})_2]_{1-x}(\text{BF}_4)_2$  ( $1 \geq x \geq 0,28$ )

Эффект введения другого аниона в структуру известного комплекса был исследован в работе [201]. Путем введения большего по размеру аниона в соединение  $[\text{FeL}_2](\text{BF}_4)_2$  (где  $L=\text{bpp}$ ), обладающее СКО и образующее двумерную слоистую структуру благодаря  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействиям (3,4 – 3,5 Å) комплексных катионов (терпиридиновый мотив, рис. 41), были получены твердые фазы  $[\text{FeL}_2](\text{ClO}_4)_x(\text{BF}_4)_{2-x}$ . Исходный перхлоратный комплекс является высокоспиновым на всем температурном интервале, различное поведение СКО комплексов может быть объяснено на основе комбинации термодинамических и кинетических эффектов [202]. Фазы являются изоструктурными с  $[\text{FeL}_2](\text{BF}_4)_2$  при  $x = 0,30, 0,44, 0,98$  и  $1,13$ , но изоструктурны  $[\text{FeL}_2](\text{ClO}_4)_2$  при  $x = 1,89$ . При  $x = 1,68$  образцы порошка представляют собой смесь обеих фаз, а монокристалл имеет структуру подобную  $[\text{FeL}_2](\text{ClO}_4)_2$ . Расстояния между катионами в решетке увеличиваются в допированных материалах. Ослабление межмолекулярных  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий между катионами является вероятной причиной уменьшения энтальпии спин-кроссовера при увеличении  $x$ . Так, по данным ДСК  $\Delta H$  уменьшается на 3,2(5) кДж/моль и  $\Delta S$  на 10(2) Дж/(моль·К). Однако самым большим структурным изменением является увеличение расстояния между двумерными слоями при увеличении доли  $\text{ClO}_4^-$ . Увеличение содержания перхлората в решетке при  $0 \leq x \leq 1,68$  вызывает небольшое уменьшение  $T_{1/2}$  и сужение гистерезиса (рис. 42).



**Рис. 41.** Кристаллическая структура комплекса  $[\text{FeL}_2](\text{BF}_4)_2$  (где  $L=2,6$ -ди(пиразол-1-ил)пиридин)

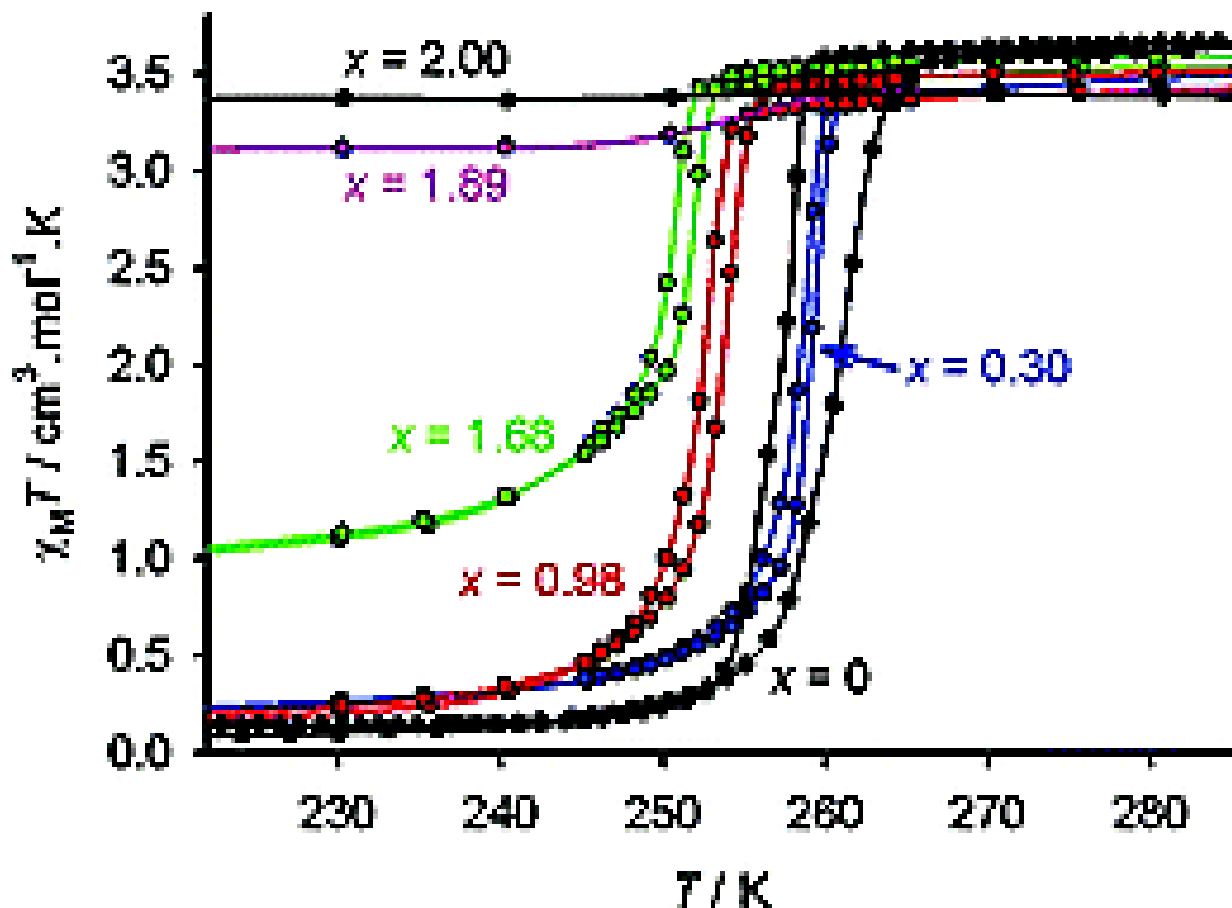


Рис. 42. Зависимости  $\chi_M T(T)$  для  $[\text{FeL}_2](\text{ClO}_4)_x(\text{BF}_4)_{2-x}$  ( $0 \leq x \leq 2$ )

*Трис*(3,5-диметилпиразол-1-ил)метанид (рис. 43а), аналог *трис*(3,5-диметилпиразол-1-ил)гидробората (рис. 43б), полученный депротонированием *трис*(3,5-диметилпиразол-1-ил)метана, использовали в качестве лиганда для железа(II) для исследования магнитных свойств соответствующих комплексов.

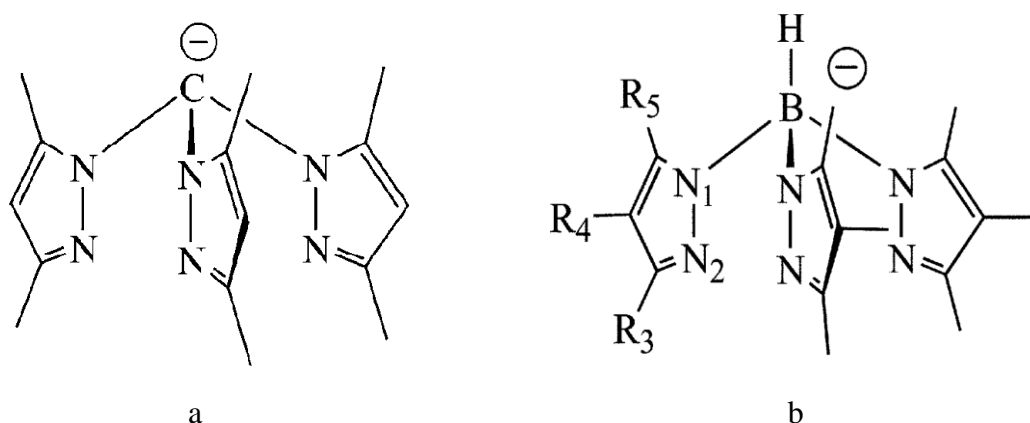


Рис. 43. Структурные аналоги: а) *трис*(3,5-диметилпиразол-1-ил)метанид  $\{\text{C}(3,5\text{-me}_5\text{pz})_3\}$ ; б) *трис*(3,5-диметилпиразол-1-ил)гидроборат  $\{\text{HB}(3,5\text{-me}_5\text{pz})_3\}$

Можно было ожидать аналогичные лиганду  $\text{HB}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3$  донорные свойства  $\text{C}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3$  ввиду изотипной структуры. Однако, для комплекса  $[\text{Fe}\{\text{C}(3,5\text{-me}_5\text{pz})_3\}_2]$  наблюдается резкий СКО с небольшим гистерезисом с  $T_{1/2} = 267 \text{ K}$  [203]. Обнаженные карбанионные центры, которые расположены наружу, доступны для дальнейших реакций.



#### 1.4.4. Комплексы с электроактивными анионами

Для изучения синергетического влияния магнитной и электропроводящей подсистем были исследованы «гибридные материалы» на основе катионных комплексов железа(III) с электропроводящими анионами-радикалами  $\text{TCNQ}^{\delta-}$  (7,7,8,8-тетрацианохинодиметан,  $0 < \delta < 1$ ) и  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$  (**dmit** = 4,5-дителиolato-1,3-дителиол-2-тион) [204-211].

На рис. 44 представлены кристаллическая структура комплекса  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{sal}_2\text{-trien})][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ , объясняющая электрическую проводимость за счет стекинг-взаимодействий анионной подрешетки, и его резкий СКО, обусловленный стекинг-взаимодействиями катионной подрешетки.

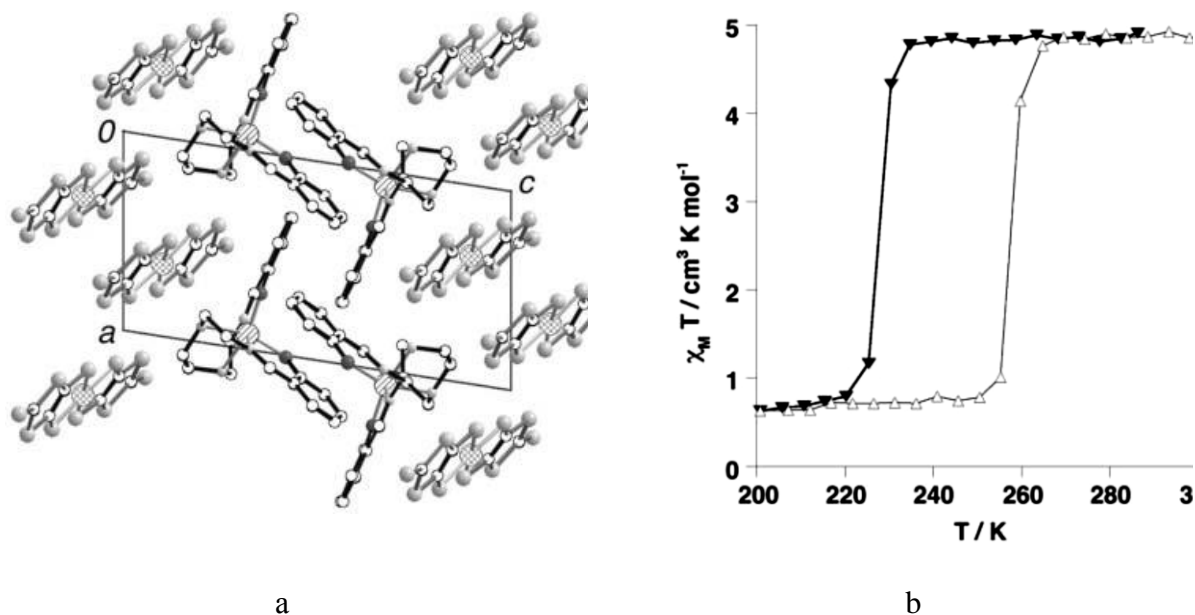


Рис. 44. Структура (a) и зависимость  $\chi_M T(T)$  (b) для  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{sal}_2\text{-trien})][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$

Среди комплексов железа(II) структурно охарактеризовано только соединение  $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{TCNQ})_2]$  [212], являющееся изолятором ( $\sigma_{\text{т}} = 5 \times 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ) [213]. Его диэлектрические свойства объясняются димеризацией анион-радикалов и отсутствием стекинг-взаимодействия. Недавно были получены [214] два соединения  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpma})(\text{xbim})](\text{X})(\text{TCNQ})_{1.5} \cdot \text{DMF}$  ( $\text{X} = \text{ClO}_4, \text{BF}_4$ ;  $\text{DMF}$  = диметилформамид), показавшие относительно высокую электропроводность ( $\sigma_{\text{т}} \approx 2 \times 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ), что объясняется наличием частично восстановленного радикала  $\text{TCNQ}^{\cdot 0,67-}$ .

Авторы [215] синтезировали два новых соединения Fe(II) с участием тиазолсодержащего лиганда терпиридинового типа с парамагнитным  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$  и немагнитным  $[\text{Au}(\text{dmit})_2]^-$  анионами (рис. 45). Температурные изменения магнитной восприимчивости и данные мессбауэровской спектроскопии показали, что оба комплекса обладают почти полным спин-кроссовером, причем анион  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$  находится в парамагнитном состоянии до 2 К. РСА кристаллических структур для комплекса с  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$  при 213 и 400 К показал, что взаимодействие халькогена и  $\pi$ -укладки предотвращает димеризацию  $\pi$ -радикалов. LIESST-эффект в данном соединении наблюдался при 5 К.



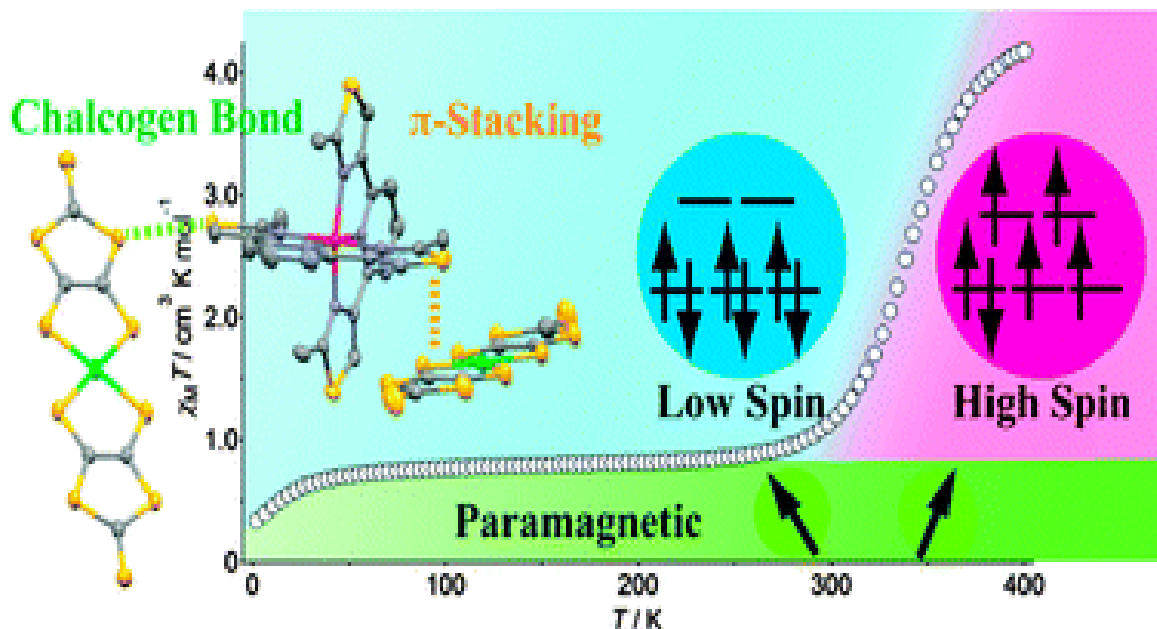


Рис. 45. Структура и зависимость  $\chi_M T(T)$  для  $[\text{FeL}_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$

Для структурно-подобного соединения  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{Ni}(\text{mnt})_2] \cdot \text{MeNO}_2$  ( $\text{bpp} = 2,6\text{-бис}(\text{пиразол-1-ил})\text{пиридин}$ ;  $\text{mnt} = \text{малеонитрилдитиолат}$ ) авторы [216] наблюдали очень сложную температурную зависимость структурных (рис. 46) и магнитных (рис. 47) изменений, что позволило им выделить пять фаз в интервале температур 0-250 К (рис. 48).

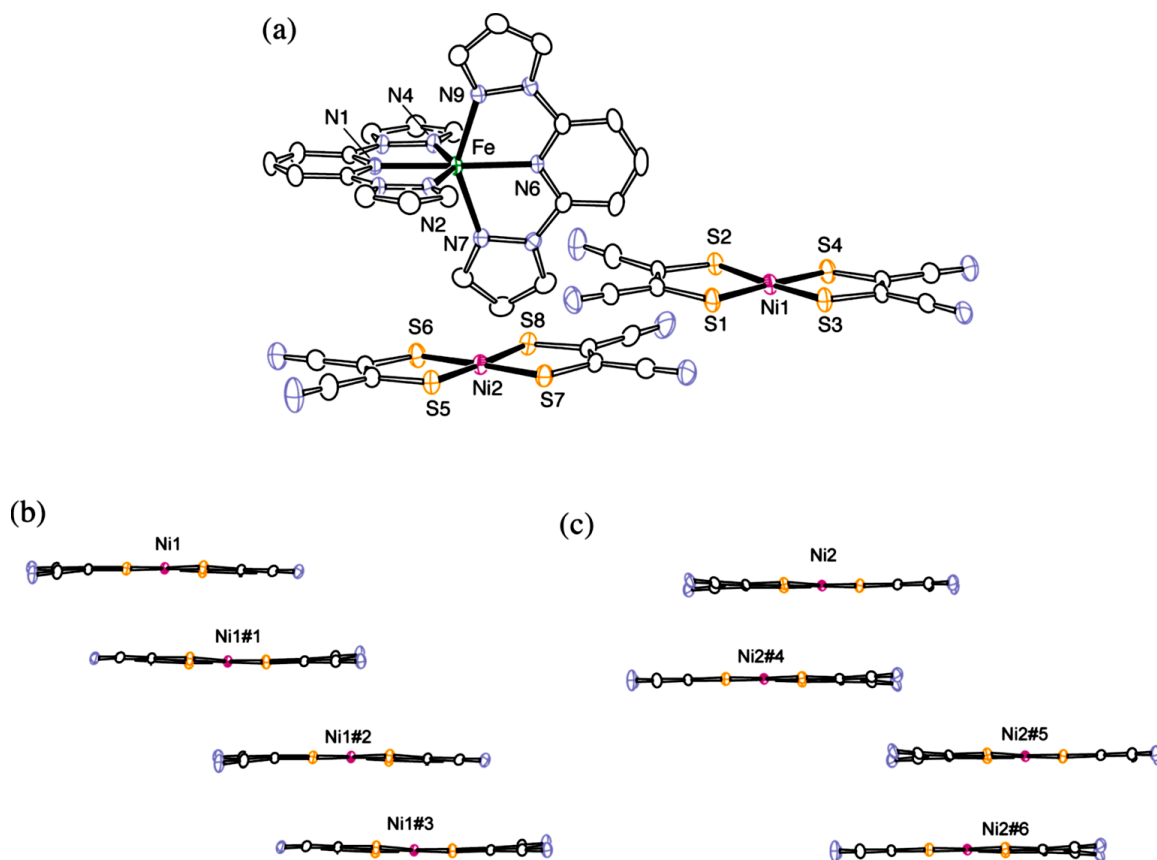


Рис. 46. Типы стекинг-взаимодействий анионной подрешетки

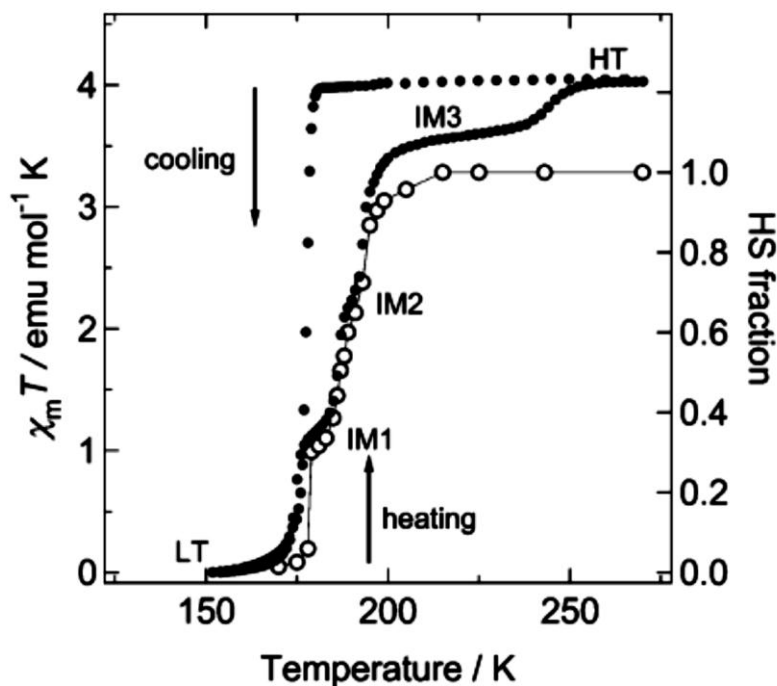


Рис. 47. Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{Ni}(\text{mnt})_2]_2 \cdot \text{MeNO}_2$

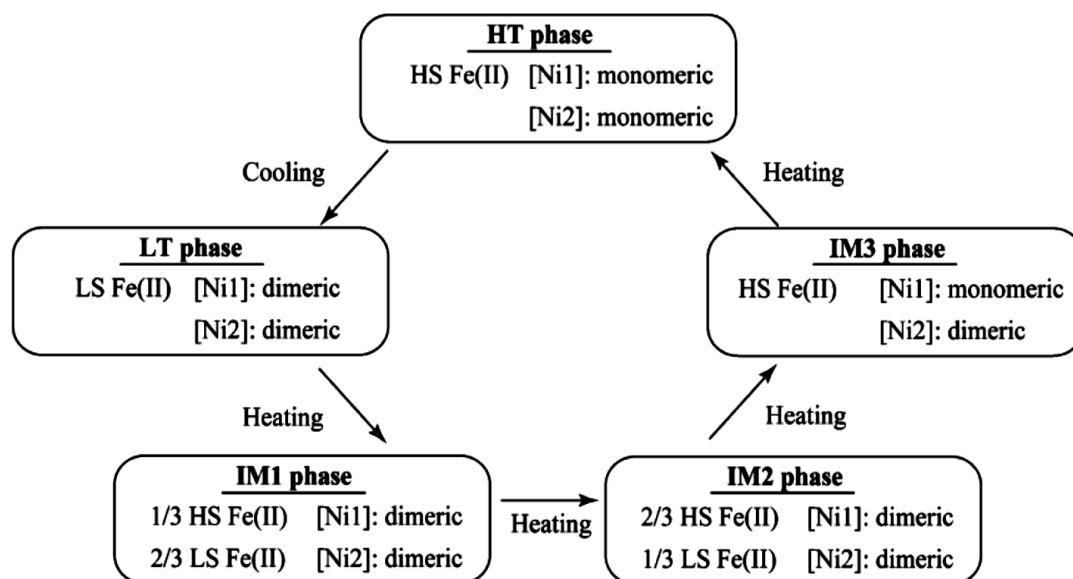


Рис. 48. Схема фазовых переходов в  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{Ni}(\text{mnt})_2]_2 \cdot \text{MeNO}_2$

### 1.5. Сравнительный анализ характера СКО в координационных соединениях железа(II) с 1,2,4-триазолами и *tris*(пиразол-1-ил)метанами

Основные факторы, влияющие на температуру и характер СКО: природа лиганда, модификация лиганда (внутрилигандное замещение), природа аниона, природа кристаллизационного растворителя, водородная связь, образование координационно-полимерной структуры, факторы разбавления (получение гетерометаллических комплексов). Большой массив накопленных к настоящему времени данных позволяет утверждать, что все перечисленные факторы оказывают значительное влияние на возможность проявления СКО, его температуру, а также на характер зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  (резкость перехода, наличие или отсутствие гистерезиса).

Анализ зависимости  $T_c \uparrow$  (К) в соединениях состава  $FeL_3A_2$  от заместителя в четвертом положении 1,2,4-триазола показывает, что не существует прямой зависимости величины  $T_c \uparrow$  от длины заместителя в четвертом положении 1,2,4-триазола, но есть тенденция к её увеличению с уменьшением заместителя (табл. 4).

Т а б л и ц а 4

**Ряды зависимости  $T_c \uparrow(R)$  для комплексов Fe(II) с 4-R-1,2,4-триазолами**

Анион	Зависимость $T_c$ (К) от заместителя R в 4-R-1,2,4-триазоле
$ClO_4^-$	pr(149) < et(155) < hep(180) < od(210) = $NH_2$ (210) < het(255) < H(266)
$NO_3^-$	et(232) < het(315) < $NH_2$ (342) < H(355)
$BF_4^-$	hep(221) < het(225) < $NH_2$ (335) < H(397)
$CH_3SO_3^-$	pr(140) < hep(208) < od(250) = $NH_2$ (299)

Автор [141] указывает, что в некоторых случаях существенную роль играет стерическое влияние аниона на формирование полимерной цепи и  $T_c$ , а также отмечает уменьшение ширины петли гистерезиса на кривых зависимости  $\mu_{эфф}(T)$  при увеличении заместителя в четвертом положении 1,2,4-триазола. Это можно объяснить увеличением расстояния между полимерными цепочками, что приводит к ослаблению кооперативности между ними. В работе [217] показано, что в большинстве случаев длинные алкильные хвосты в 4-положении 1,2,4-триазола ослабляют эффект кооперативности, и гистерезис постепенно уменьшается до нуля. Вместе с тем, для комплексов с некоторыми анионами гистерезис на кривых  $\mu_{эфф}(T)$  остается даже при очень длинных заместителях [217-219].

Авторы [217] предполагают, что ослабление кооперативности возникает вследствие уменьшения длины полимерных цепей при увеличении длины алкильного заместителя. Проведенный расчет количества атомов железа в катионной полимерной цепи для комплексов Fe(II) с 4-амино-1,2,4-триазолом и различными анионами показывает, что для цепей с одинаковым числом атомов железа температура СКО может быть как одинаковой, так и различной, в то же время варьируется ширина петли гистерезиса.

Анализ температур СКО для комплексов с 4-алкил-1,2,4-триазолами и сравнение их с  $T_c$  для незамещенного 1,2,4-триазола и 4-амино-1,2,4-триазола не позволяет создать единого ряда зависимости  $T_c \uparrow$  от аниона (табл. 5). В литературе известны попытки объяснить влияние аниона на величину  $T_c \uparrow$ , были построены зависимости  $T_c \uparrow$  от термодимического или ионного радиусов анионов [141]. Однако, анализ величин  $T_c \uparrow$  для представительных рядов комплексов  $FeL_3A_n$ , содержащих один лиганд и различные анионы, показывает, что определенной зависимости  $T_c \uparrow$  от радиуса аниона для всех комплексов не существует. По-видимому, это связано не только с существенным различием размеров комплексного катиона и аниона, но и со способностью аниона к образованию водородных связей с молекулами лиганда и кристаллизации-

онного растворителя или  $\pi$ - $\pi$  – стекингом, а также с энергией кристаллической решетки. Влияние внешнесферного аниона проявляется также в том, что он создает электростатическое поле, и это приводит к дополнительному расщеплению термов от ВС и НС электронных конфигураций центрального атома, что может вызвать СКО [7].

Т а б л и ц а 5

**Ряды зависимости  $T_c \uparrow(A)$  для комплексов Fe(II) с 4-R-1,2,4-триазолами**

Соединение	Зависимость $T_c$ (К) от аниона
Fe(Htrz) <sub>3</sub> A <sub>n</sub>	B <sub>10</sub> H <sub>10</sub> <sup>2-</sup> (246) < ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (266) < NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (355) < BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> (397)
Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> A <sub>n</sub>	NCS <sup>-</sup> (190) < ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (210) $\approx$ SnF <sub>6</sub> <sup>2-</sup> (210) < ZrF <sub>6</sub> <sup>2-</sup> (216) < 1-ns (235) $\approx$ 4-amino-1-ns (235) < 4-hydroxy-1-ns (240) < 6-hydroxy-2-ns (270) < $\Gamma$ (280) < tos (296) < 2-ns (297) < CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (299) < Br <sup>-</sup> (312) < BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> (335) < NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (342)
Fe(ettrz) <sub>3</sub> A <sub>2</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (155) < NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (232) < Br <sup>-</sup> (275)
Fe(hettrz) <sub>3</sub> A <sub>2</sub>	3-nitrophenylsulphonate (115) < PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> (205) < BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> (225) < ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (255) < $\Gamma$ (297) < Br <sup>-</sup> (312) < Cl <sup>-</sup> (314) < NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (315)
Fe(prtrz) <sub>3</sub> A <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (140) < ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (149) < ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (250) < Br <sup>-</sup> (290)
Fe(heprtrz) <sub>3</sub> A <sub>2</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (180) < CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (208) < BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> (221) < tos (337)
Fe(odtrz) <sub>3</sub> A <sub>2</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (210) < CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (250) < SiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup> (310) < tos (318)
Fe <sub>3</sub> (i-prtrz) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ]A <sub>6</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (164) < CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (187) < BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> (194) < $\Gamma$ (195) < tos (242) < Br <sup>-</sup> (355)

Полученные ряды зависимости  $T_c \uparrow$  от природы лиганда и аниона могут иметь и предсказательную силу, однако здесь имеется ряд ограничений. Возникают эти ограничения потому, что возможность проявления, температура и характер СКО зависят от ряда структурных факторов, которые могут действовать симбатно. В обзоре [220] подчеркивается, что необходимо заниматься дизайном, разрабатывать подходы к синтезу лигандов, обладающих необходимыми свойствами для получения комплексов с СКО.

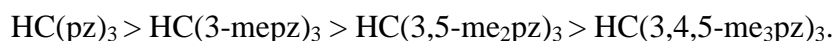
Авторы [221] связывают величины  $T_{1/2}$  с эффективными объемами анионов - для однозарядных анионов, объем которых не превышает 0,09 нм<sup>3</sup>, наблюдается линейное уменьшение  $T_{1/2}$  с ростом объема аниона, для более крупных двухзарядных анионов авторы отмечают выход  $T_{1/2}$  на плато около 200 К. Однако следует заметить, что нельзя сравнивать температуры перехода гидратов и дегидратированных соединений с одинаковым лигандом и разными внешнесферными анионами. Такое сравнение возможно только после дегидратации комплексов.

Авторы [142,143] отмечают, что температуры СКО существенно варьируются в зависимости от формы и размера частиц, времени синтеза, а также от циклов измерений. Полученные сведения усложняют задачу интерпретации и сравнения экспериментальных результатов разных авторов.

Для комплексов с *трис*(пиразол-1-ил)метаном и его производными наблюдаются как резкие СКО с гистерезисом, так и постепенные переходы. Во многих случаях может наблюдаться неполный спиновый переход – высокое значение  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  при низких температурах. Неполнота перехода объясняется преимущественно вкладом температурно-независимого пара-

магнетизма в величину  $\mu_{\text{эфф}}$  диамагнитного комплекса, который ощути́м при 80 К и выше [183]. В обзоре [84] высказано предположение, что причиной неполноты перехода при низких или высоких температурах является стабилизация кластеров ВС и НС форм комплексов.

Введение заместителей в *tris*(пиразол-1-ил)метан приводит к уменьшению  $T_c$ , при этом понижение более существенно при введении алкильных групп, чем, например, галогенов. Для тетрафтороборат-иона можно проследить зависимость от числа заместителей в лиганде,  $T_c$  уменьшаются в ряду:



Эта зависимость, по-видимому, отражает и уменьшение силы поля данных лигандов для основного состояния  $^1A_1$ .

Введение стерических заместителей в *tris*(пиразол-1-ил)метан (особенно в 3 положение пиразольного цикла) препятствует появлению СКО, а процесс сольватации, напротив, может способствовать проявлению перехода.

Анализ температур СКО для комплексов состава  $\text{FeL}_2\text{A}_n$  с  $\text{L} = \text{tris}(\text{пиразол-1-ил})\text{метаном}$  и сравнение их с  $T_c$  для комплексов с его производными достаточно затруднителен ввиду отсутствия представительных рядов данных, однако убедительно показывает отсутствие единого ряда зависимости  $T_c \uparrow$  от аниона (табл. 6).

Т а б л и ц а 6

**Ряды зависимости  $T_c \uparrow(A)$  для комплексов Fe(II) с *tris*(пиразол-1-ил)метанами**

Соединение	Зависимость $T_c$ (К) от аниона
$[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{A}_n$	$\text{PF}_6^- (355) < \text{BF}_4^- (470) < \text{NO}_3^-, \text{ClO}_4^-$
$[\text{Fe}\{\text{HC}(3\text{-merpz})_3\}_2]\text{A}_2$	$\text{ClO}_4^- (175) < \text{BF}_4^- (220)$
$[\text{Fe}\{\text{HC}(4\text{-merpz})_3\}_2]\text{A}_2$	$\text{PF}_6^- (280)$
$[\text{Fe}\{\text{HC}(4\text{-Brpz})_3\}_2]\text{A}_2$	$\text{ClO}_4^- (355)$
$[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3\}_2]\text{A}_2$	$\Gamma (203) < \text{BF}_4^- (206) < \text{ClO}_4^- (212 \text{ только для монокристалла}).$
$[\text{Fe}\{\text{HC}(3,4,5\text{-me}_3\text{pz})_3\}_2]\text{A}_2$	$\text{BF}_4^- (138)$

Проведем сравнение характера и температур СКО в комплексах железа(II) с лигандами двух разных классов. 1,2,4-триазолы координируются к металлу по бидентатно-мостиковому типу с образованием олиго- и полиядерных соединений, а *tris*(пиразол-1-ил)метан – по тридентатно-циклическому типу, что приводит к получению моноядерных соединений. В обоих случаях координационным полиэдром Fe(II) является слабо искаженный октаэдр, координационный узел  $\text{FeN}_6$ .

Представительный ряд полученных соединений железа(II) с 1,2,4-триазолами показывает, что в большинстве из них наблюдается резкий одноступенчатый спиновый переход, в большинстве случаев на кривых зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  обнаруживается гистерезис. Заметим,

что в обзоре [84] содержится неверное утверждение, что полиядерные комплексы в большинстве своём проявляют двухступенчатый или неполный СКО.

В координационных соединениях железа(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метанами наблюдаются более постепенные переходы, а на кривых зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$ , как правило, отсутствует гистерезис. По-видимому, это связано с более высокой степенью кооперативности в комплексах с 1,2,4-триазолами, которые имеют полиядерное строение. В то же время температуры СКО для комплексов с *трис*(пиразол-1-ил)метаном в большинстве случаев выше. Это связано с более высокими значениями параметров расщепления, т.е. с силой поля лиганда.

В обеих группах исследуемых комплексов СКО сопровождается отчетливо выраженным термохромизмом – переход цвета розовый (пурпурный)  $\leftrightarrow$  белый. Следует отметить, что в комплексах с *трис*(пиразол-1-ил)метаном переход цвета является более резким, т.к. HS форма в данной группе соединений окрашена более интенсивно.

### 1.6. Спин-кроссовер в координационных соединениях железа(II) с тетразолами и изоксазолами

К настоящему времени синтезирован ряд соединений железа(II) с тетразолом и его производными, обладающих спин-кроссовером [2,222]. Несмотря на присутствие в пятичленном цикле четырех атомов азота, тетразолы, не имеющие в боковой цепи способных к координации заместителей, в реакциях комплексообразования реагируют преимущественно как монодентатные лиганды, присоединяясь к ионам металла одним из атомов азота цикла [223]. Среди моноядерных комплексов, в которых обнаружен спин-кроссовер  $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ , преобладают соединения Fe(II) с 1-алкил-1H-тетразолами [10,224]. Получена серия комплексов Fe(II) состава  $[\text{Fe}(\text{Rtz})_6]\text{A}_2$  (**Rtz** = 1-замещенный тетразол, **A** =  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ), в которых проявляется низкотемпературный спин-кроссовер, в ряде случаев на кривых зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  наблюдается гистерезис. Температуры перехода в комплексах с различными 1-замещенными тетразолами расположены в интервале 66-223 К. Наиболее высокая температура спин-кроссовера найдена для соединения Fe(II) с 1-изобутил-1H-тетразолом (**i-butz**) состава  $[\text{Fe}(\text{i-butz})_6](\text{BF}_4)_2$  ( $T_{1/2} = 223$  К) [224]. Авторы [225] отмечают, что характеристики СКО, полученные различными методами для одного образца, несколько отличаются, примером тому приводятся данные для  $[\text{Fe}(\text{i-butz})_6](\text{ClO}_4)_2$  (рис. 49). Они также констатируют, что не существует прямолинейной зависимости между  $T_{1/2}$  и размером внешнесферного аниона, однако, в целом, для малых анионов температуры СКО более высокие, чем для больших (рис. 50).

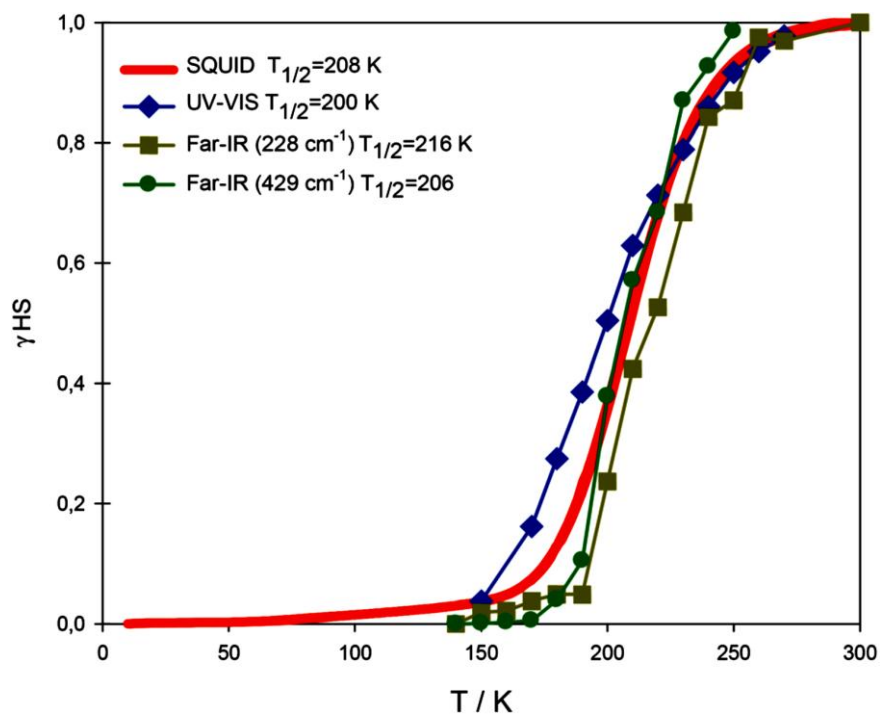


Рис. 49. Зависимость мольной доли ВС формы  $[Fe(i-but)_6](ClO_4)_2$  от  $T$  [225]

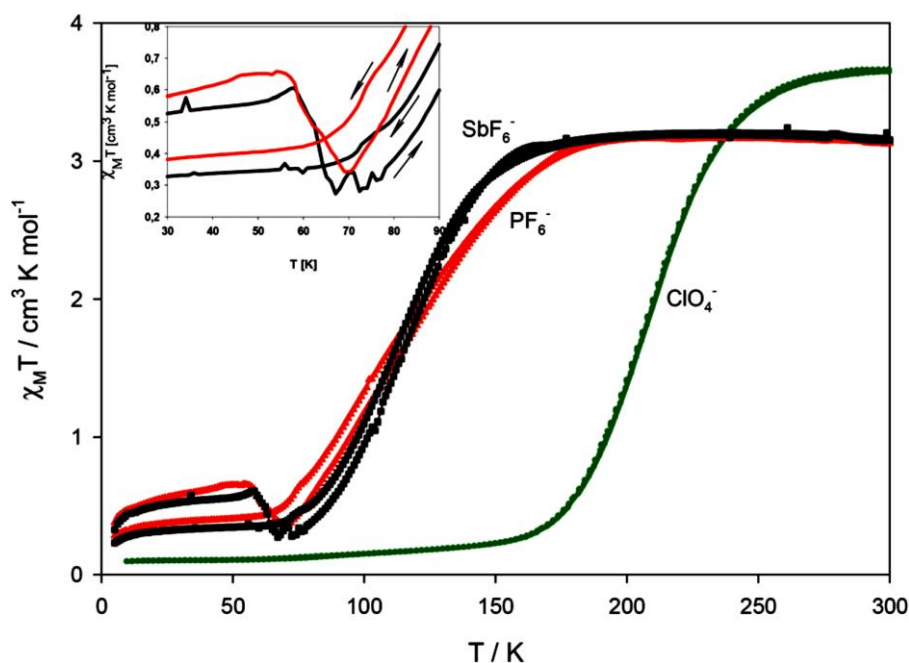


Рис. 50. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры для  $[Fe(i-but)_6]A_2$ ,  $A = ClO_4$  ( $T_{1/2} = 208$  K),  $PF_6$  ( $T_{1/2} = 114$  K) и  $SbF_6$  ( $T_{1/2} = 116$  K) [225]

При изучении комплекса тетрафторобората Fe(II) с 1-пропил-1H-тетразолом (**prtz**)  $[Fe(prtz)_6](BF_4)_2$  впервые было обнаружено явление LIESST – фотоиндуцированного спин-кроссовера при низких температурах [226]. Также для этого соединения получена фазовая диаграмма (рис. 51), указывающая на сосуществование двух неэквивалентных ВС форм комплекса давления до 200 МПа, что, по мнению авторов [227], и обуславливает гистерезис на кривых зависимости магнитной восприимчивости от температуры.

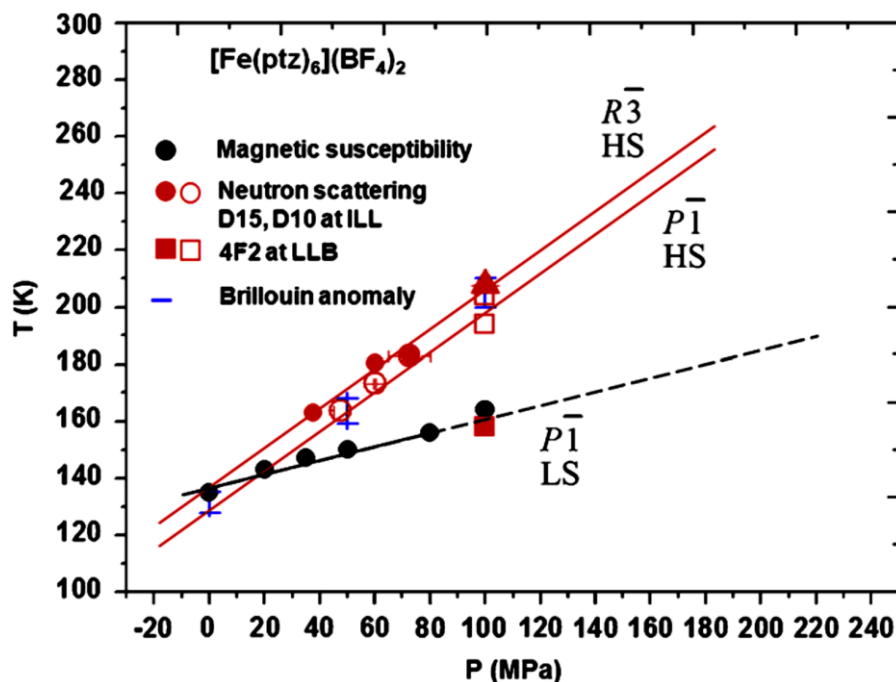


Рис. 51. Фазовая диаграмма  $[\text{Fe}(\text{prgtz})_6](\text{BF}_4)_2$  [227]

Есть примеры СКО-комплексов и с неопредельным заместителем при тетразольном кольце -  $[\text{Fe}(\text{prgtz})_6](\text{BF}_4)_2$  и  $[\text{Fe}(\text{prgtz})_6](\text{ClO}_4)_2$ , где **prgtz** = 1-пропаргил-1H-тетразол [228], однако переходы в них не такие резкие и полные как в  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  (рис. 52), что объясняется снижением конформационной гибкости лиганда.

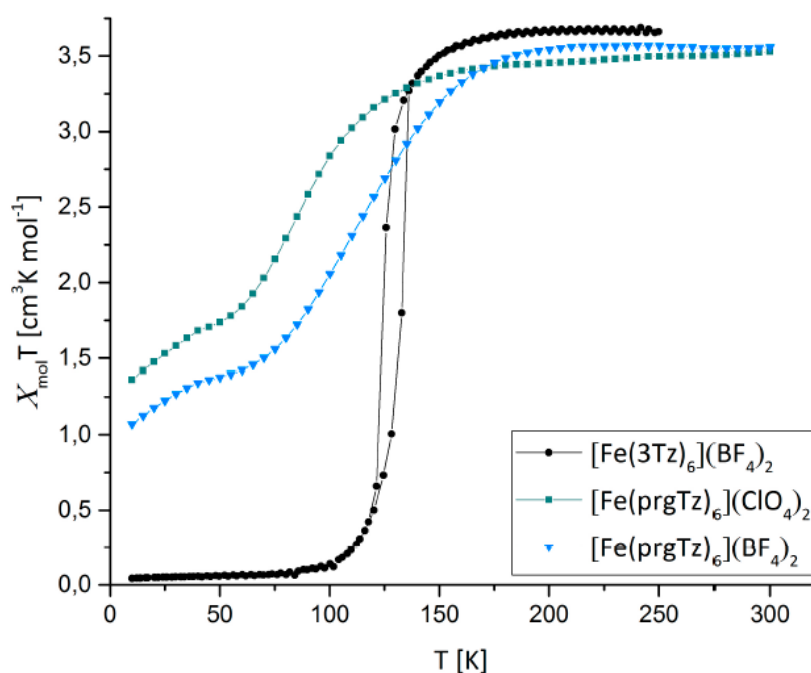


Рис. 52. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры для  $[\text{Fe}(\text{prgtz})_6]\text{A}_2$ ,  $\text{A} = \text{ClO}_4$  ( $T_{1/2} = 97$  К),  $\text{BF}_4$  ( $T_{1/2} = 120$  К) [228] в сравнении с  $[\text{Fe}(\text{prgtz})_6](\text{BF}_4)_2$  ( $T_{1/2\downarrow} = 128$  К,  $T_{1/2\uparrow} = 135$  К) [229]

Получена серия комплексов Fe(II) состава  $[\text{Fe}(c\text{-Ctz})_6]\text{A}_2$  ( $c\text{-C}_{\text{n}}\text{tz}$  = 1-циклоалкил-1H-тетразол,  $\text{A} = \text{BF}_4^-, \text{ClO}_4^-, \text{PF}_6^-$ ), в которых проявляется одноступенчатый спин-кроссовер без гистерезиса. Наиболее резкие и полные СКО найдены для соединений Fe(II) с 1-циклопропил-1H-тетразолом состава  $[\text{Fe}(c\text{-C}_3\text{tz})_6](\text{BF}_4)_2$  ( $T_{1/2} \cong 180$  К) [230] (рис. 53)



и 1-циклогексилметил-1Н-тетразолом составов  $[\text{Fe}(c\text{-C}_6\text{mtz})_6](\text{BF}_4)_2$  ( $T_{1/2} = 126$  К),  $[\text{Fe}(c\text{-C}_6\text{mtz})_6](\text{ClO}_4)_2$  ( $T_{1/2} = 119$  К),  $[\text{Fe}(c\text{-C}_6\text{mtz})_6](\text{PF}_6)_2$  ( $T_{1/2} = 213$  К) [231] (рис. 54). Отметим, что для комплексов  $[\text{Fe}(c\text{-C}_n\text{tz})_6]\text{A}_2$  в гомологическом ряду 1-циклоалкил-1Н-тетразолов не наблюдается линейных закономерностей. Так, для  $[\text{Fe}(c\text{-C}_5\text{tz})_6](\text{BF}_4)_2$  75 % комплекса остается высокоспиновым при охлаждении, переход 25 % совершается при  $T < 100$  К, для  $[\text{Fe}(c\text{-C}_6\text{tz})_6](\text{BF}_4)_2$  лишь 15 % комплекса остается высокоспиновым при охлаждении, переход совершается при  $T \cong 205$  К [232].

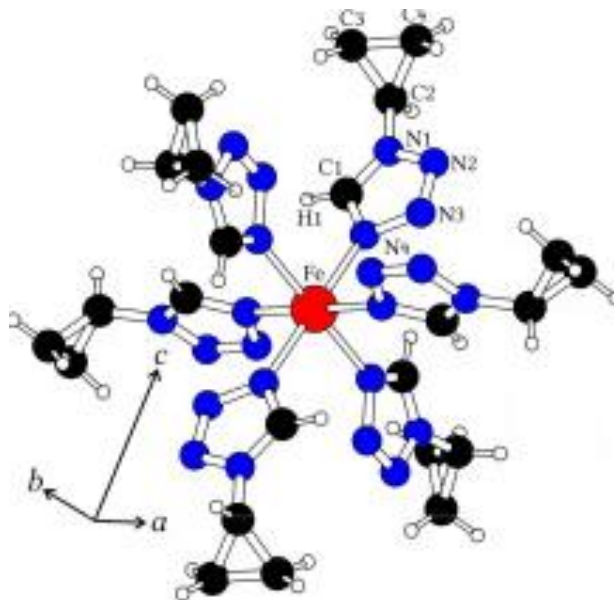


Рис. 53. Структура комплексного катиона  $[\text{Fe}(c\text{-C}_3\text{tz})_6]^{2+}$

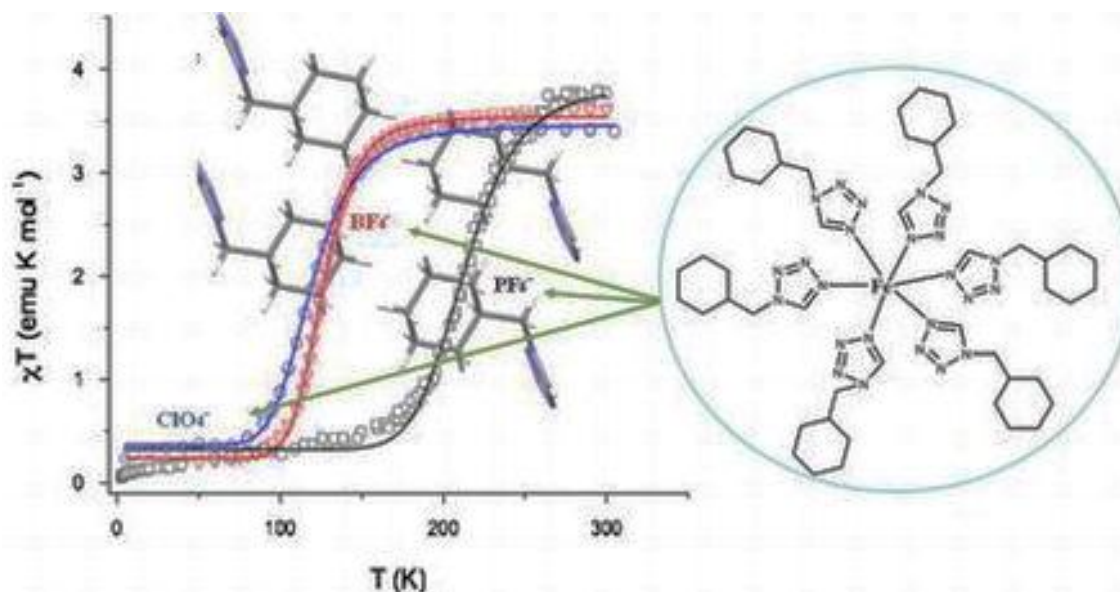


Рис. 54. Одноступенчатый СКО без гистерезиса для серии комплексов  $[\text{Fe}(c\text{-C}_6\text{mtz})_6]\text{X}_2$

В последнее время значительное внимание уделяется синтезу и исследованию комплексов железа(II) с лигандами, содержащими два азотистых гетероцикла в составе, в частности, бис-тетразолам. Эти лиганды координируются по бидентатно-мостиковому типу, что приводит к образованию полиядерных соединений [2].

$[\text{Fe}\{1,2\text{-бис(тетразол-1-ил)пропан}\}_3](\text{ClO}_4)_2$  является первым примером цепочечного

СКО-комплекса, кристаллические структуры которого определены методом РСА, как для ВС, так и для НС формы [233]. Бидентатно-мостиковая координация лиганда 1,2-бис(тетразол-1-ил)пропана атомами N(4) и N(4)' приводит к образованию координационного полимера (рис. 55) с расстояниями  $\text{Fe} \cdots \text{Fe} \sim 7,3 \text{ \AA}$ . Некоординированные перхлорат-анионы занимают промежуточное пространство без каких-либо межмолекулярных взаимодействий. Несмотря на полимерную природу комплекса, спин-кроссовер постепенный,  $T_{1/2} = 130 \text{ K}$ . Почти отсутствующая кооперативность, также отмеченная в изоструктурном тетрафторборате, объясняется гибкостью полимерной сети, а также отсутствием межмолекулярных контактов между 1D-цепями, которые не могут эффективно передавать структурные изменения, связанные с изменением спина в кристаллической решетке. Это соединение обладает LIESST аналогично  $[\text{Fe}(\text{prtZ})_6](\text{BF}_4)_2$  [226].

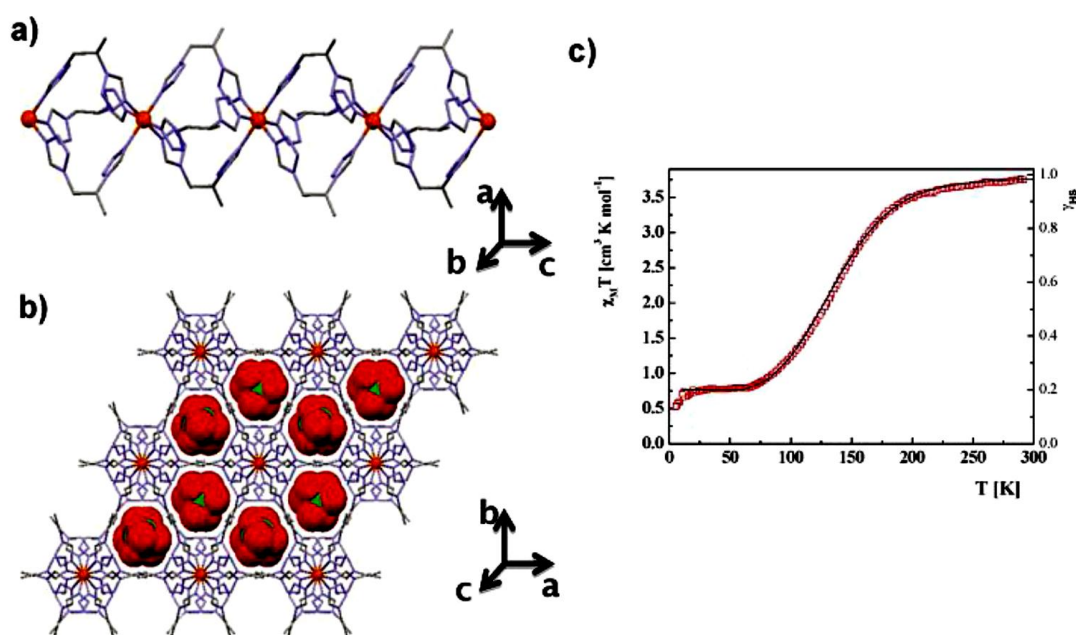


Рис. 55.  $[\text{Fe}\{1,2\text{-бис(тетразол-1-ил)пропан}\}_3](\text{ClO}_4)_2$  [233]: проекция кристаллической структуры вдоль оси  $b$  (а), показывающая цепь, и вдоль оси  $c$  (б), в которой анионы локализованы внутри пустот цепей; (с) – зависимость  $\chi_M T$  от  $T$

СКО был обнаружен и для других 1D-цепочечных комплексов железа(II) с тридентатно- [234,235] и бидентатно-координированными [236] бис-тетразольными лигандами. Для  $[\text{Fe}(\mu\text{-btzmp})_2(\text{btzmp})_2](\text{ClO}_4)_2$  (**btzmp** = 1,2-бис(тетразол-1-ил)-2-метилпропан) проявляет резкий спиновый переход с гистерезисом, частично отнесенный к явлению анионного упорядочения/разупорядочения [237], а для  $[\text{Fe}(\text{3ditz})_3](\text{BF}_4)_2$  (**3ditz** = 1,3-бис(тетразол-1-ил)пропан) резкий СКО при  $T_{1/2} = 159 \text{ K}$  является результатом воздействия плотной упаковки, несмотря на использование гибкого мостикового лиганда [238] (рис. 56). Хорошо изучены и другие 1D-цепи комплексов Fe(II) с бис-тетразольными лигандами, в которых наблюдаются амортизирующие упругие взаимодействия, как следствие изменения объема, связанного с СКО [239-243].

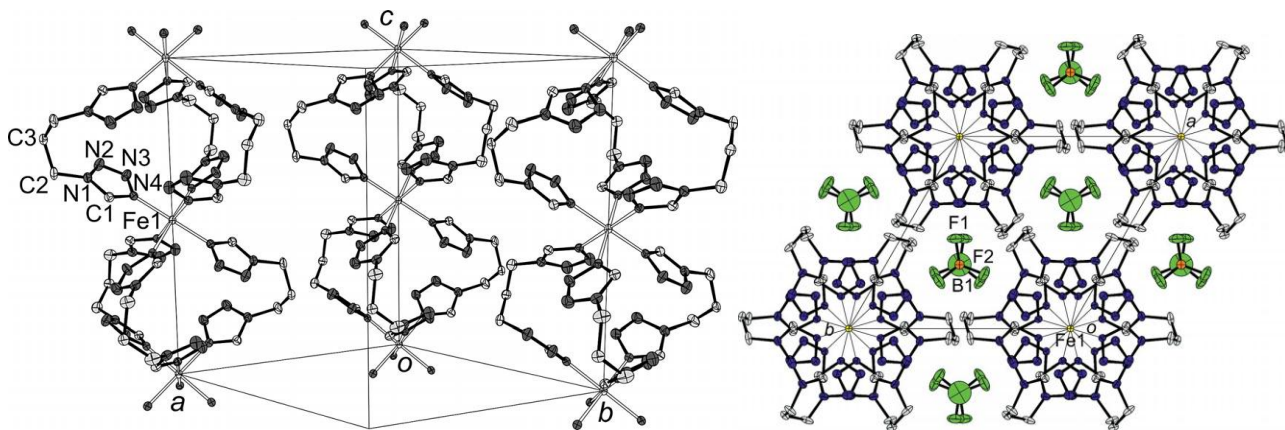


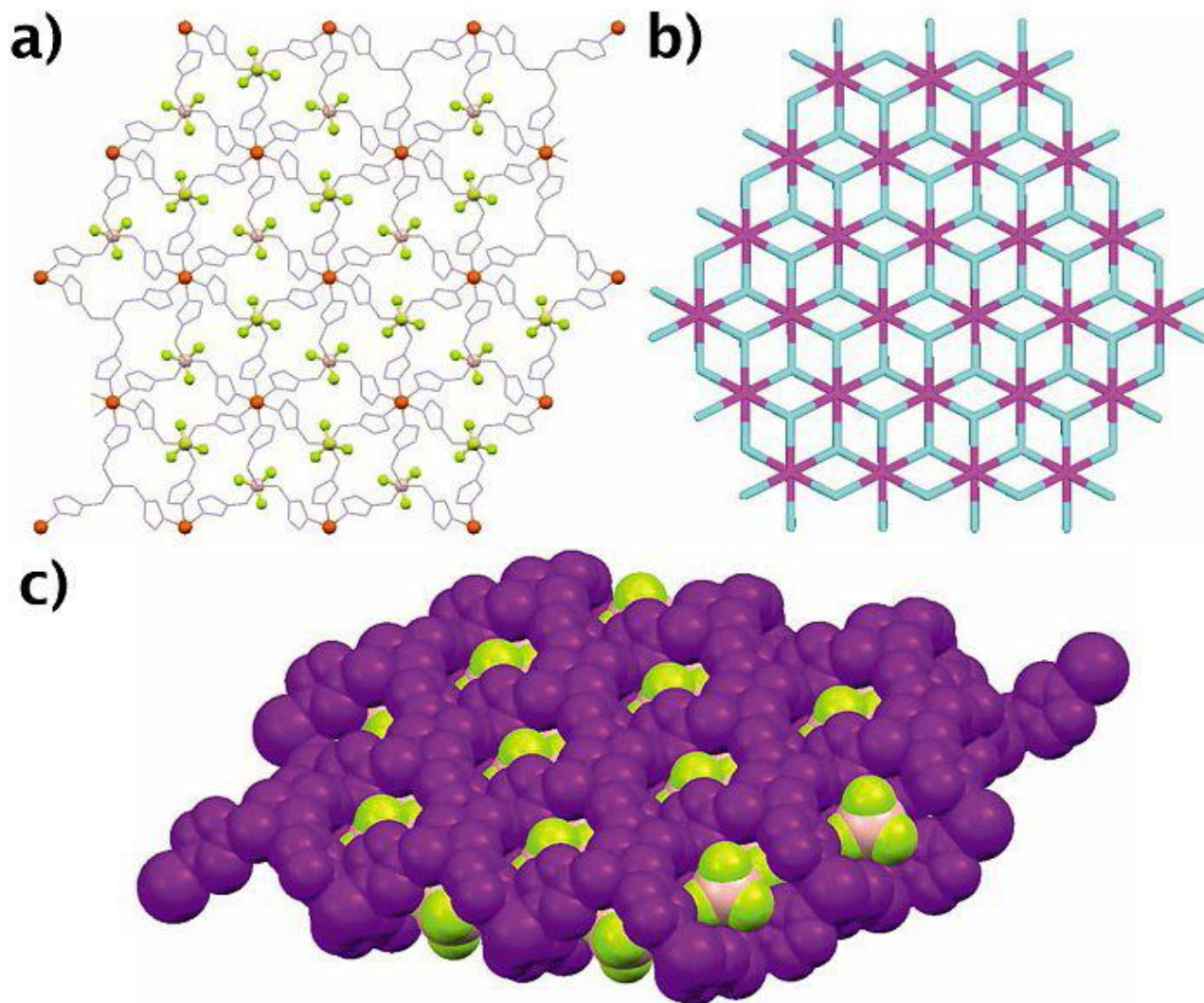
Рис. 56. Проекция структуры  $[\text{Fe}(\text{3ditz})_3](\text{BF}_4)_2$  [238]

Лиганд 1,6-ди(тетразол-2-ил)гексан (**hbtz**) в реакциях с перхлоратом железа(II) в ацетонитрильном и этанольном растворах образует соответствующие полимерные комплексы  $\{[\text{Fe}(\text{hbtz})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2\}_\infty$  и  $\{[\text{Fe}(\text{hbtz})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2](\text{ClO}_4)_2\}_\infty$  [244]. Координационные узлы в них формируются четырьмя тетразольными циклами за счет координации атомов азота N(4) и дополняются до октаэдров за счет донорных атомов координирующихся аксиально молекул растворителя. Лиганд играет мостиковую функцию между соседними ионами железа(II), формируя 2D-каркас. Поскольку в  $\{[\text{Fe}(\text{hbtz})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2](\text{ClO}_4)_2\}_\infty$  образуются узлы  $\text{FeN}_4\text{O}_2$ , соединение является высокоспиновым в интервале 5-300 К, а для  $\{[\text{Fe}(\text{hbtz})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2\}_\infty$  узел  $\text{FeN}_6$  позволяет реализоваться СКО с  $T_{1/2\uparrow} = T_{1/2\downarrow} = 128$  К. При понижении температуры от 293 К до 100 К в СКО-комплексе наблюдается укорочение расстояний Fe–Fe на 0,26 и 0,30 Å (по разным направлениям) и N(4)–N(4)' на 0,04 и 0,09 Å (по двум лигандам), в то время как в парамагнитном комплексе эти расстояния укорачиваются только на  $d(\text{Fe}–\text{Fe}) = 0,09$  Å и  $d(\text{N}(4)–\text{N}(4)') = 0,07$  Å.

Впервые для тридентатного лиганда двумерная сетка была обнаружена в  $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{entz})_3\}_2](\text{BF}_4)_2$ , где  $\text{N}(\text{entz})_3 = \text{трис}[2-(\text{тетразол-1-ил})\text{этил}]\text{амин}$  [245,246]. Этот материал обладает чрезвычайно резким СКО с гистерезисом ( $T_{1/2\uparrow} = 176$  К и  $T_{1/2\downarrow} = 167$  К).

А недавно для  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{mtz})_3\}_2]\text{A}_2$ , ( $\text{HC}(\text{mtz})_3 = \text{трис}[(\text{тетразол-1-ил})\text{метил}]\text{метан}$ ,  $\text{A} = \text{ClO}_4^-, \text{BF}_4^-$ ), построенного по типу паутины с сотообразным рисунком, где полости заняты неупорядоченными анионами (рис. 57), обнаружен резкий СКО при  $T_{1/2} = 193$  К ( $\text{BF}_4^-$ ) и  $T_{1/2} = 176$  К ( $\text{ClO}_4^-$ ) [247].





**Рис. 57.** Кристаллическая структура  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{mtz})_3\}_2](\text{BF}_4)_2$ : а) 2D-координационный полимер с сотовой топологией; б) топологическая схема для двумерной сотовой сети; в) окклюзия  $\text{BF}_4^-$  в рамках модели заполнения пространства (пурпурным цветом) [247]

В работе [248] получены три высокоспиновые полиморфные модификации 3D-полимерного комплекса железа(II) с 1,4-ди(тетразол-5-ил)бензолом ( $\text{H}_2\text{L}$ ) состава  $[\text{Fe}_2\text{H}_{2/3}\text{L}_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $x = 4$  (I), 13 (II), 15 (III). Образцы выделены практически в одинаковых условиях (160 °С, три дня кристаллизации), но отличаются по форме (блочного, гексагонального и квадратного типов соответственно, **рис. 58**). Тетразолатные циклы лиганда координируются к соседним ионам железа(II) по тетрадентатно-мостиковому типу атомами азота N(2), N(3) и N(2)', N(3)', образуя трехмерный каркас. Каждый ион железа находится в октаэдрическом окружении шести молекул, узел  $\text{FeN}_6$ . Так, в I все ионы железа(II) кристаллографически эквивалентны и находятся в BC состоянии при комнатной температуре, в II высокоспиновые и низкоспиновые ионы Fe(II) чередуются, а в III все ионы железа являются низкоспиновыми. Изучение зависимостей магнитных восприимчивостей от температуры выявило в I и II низкотемпературные СКО без гистерезиса, а для III –антиферромагнитное упорядочение (рис. 59).

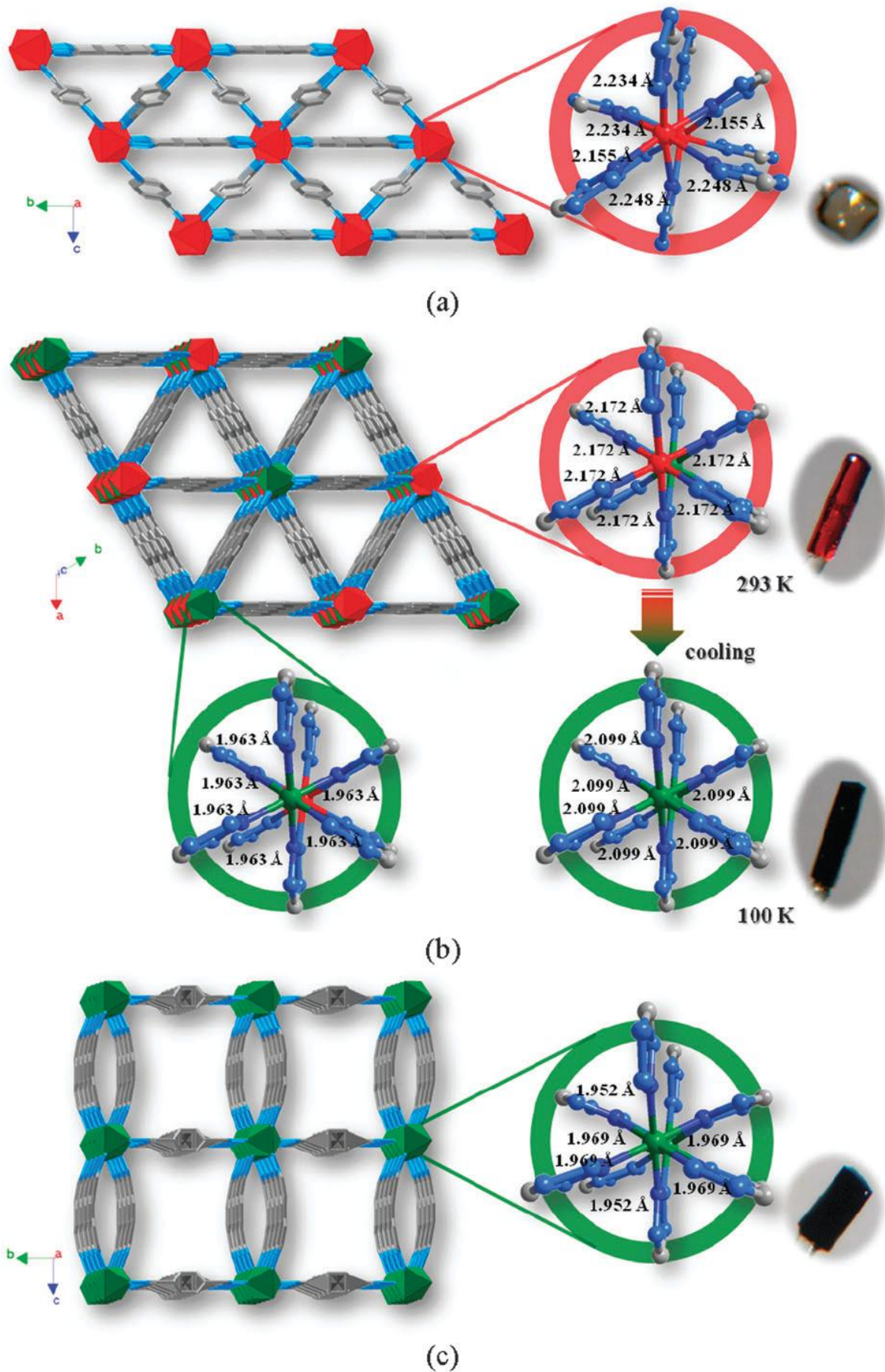


Рис. 58. Структура полиморфных модификаций комплекса  $[\text{Fe}_2\text{H}_{2/3}\text{L}_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  для  $x = 4$  (I), 13 (II), 15 (III): а – I, б – II, в – III



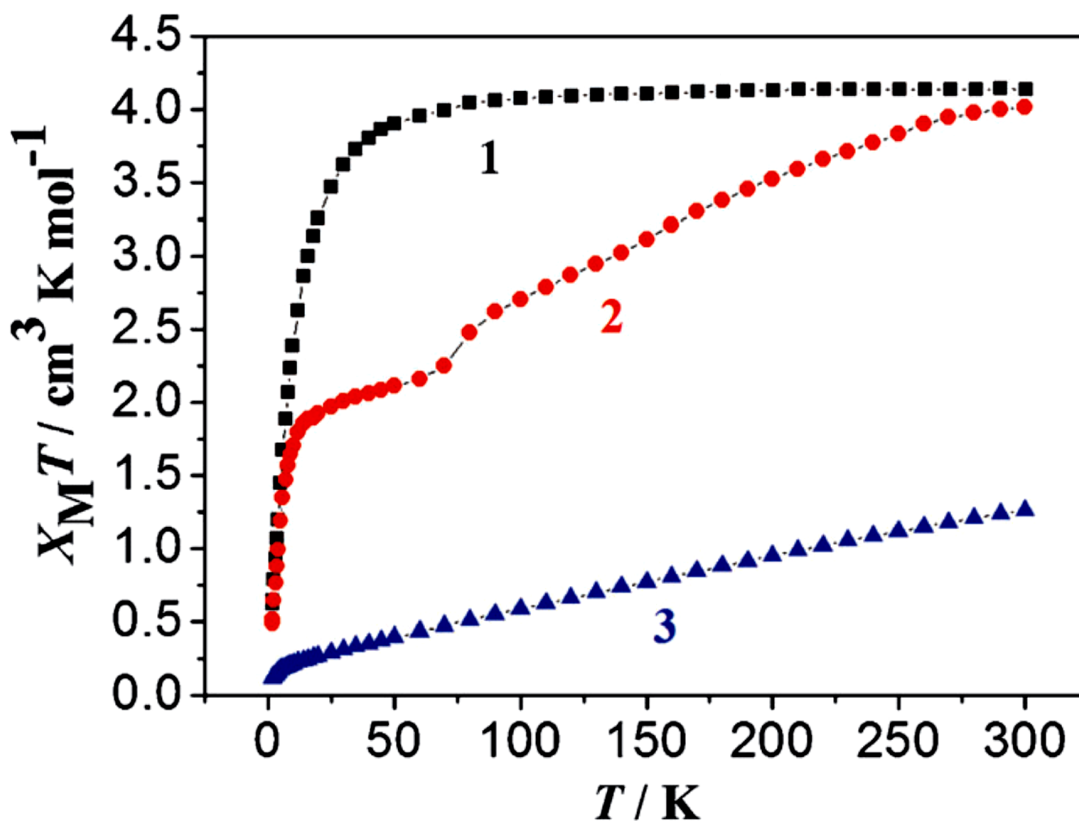


Рис. 59. Зависимости  $\chi_M T(T)$  для полиморфных модификаций комплекса  $[\text{Fe}_2\text{H}_{2/3}\text{L}_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  для  $x = 4$  (1), 13 (2), 15 (3)

Трехмерная полимерная архитектура примитивной кубической топологии наблюдается для  $[\text{Fe}(1,3\text{-бис(тетразол-2-ил)пропан})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  [249]. Гостевой перхлорат-анион находится в полостях полимерной сети, поддерживаемой различными водородными Н-взаимодействиями (рис. 60). Этот материал обладает постепенный СКО при охлаждении, что обусловлено гибкостью спейсера между молекулами тетразола. Интересно, что несольватированный комплекс имеет аналогичную кристаллическую структуру, но сохраняет высокоспиновое состояние.

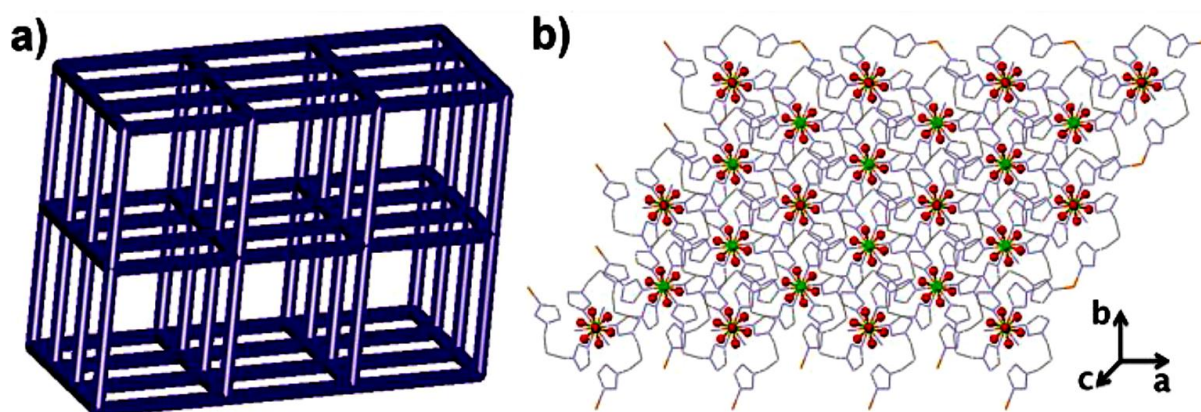


Рис. 60. Вид трехмерной координационной полимерной решетки комплекса  $[\text{Fe}(1,3\text{-бис(тетразол-2-ил)пропан})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$  [249]

Проникающая 3D-архитектура впервые показана в  $[\text{Fe}(\text{btzb})_3]\text{A}_2 \cdot \text{Solv}$  ( $\text{A} = \text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{Solv} = \text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ; **btzb** = 1,2-бис(тетразол-1-ил)бутан) для трех подрешеток (рис. 61) [250-252].

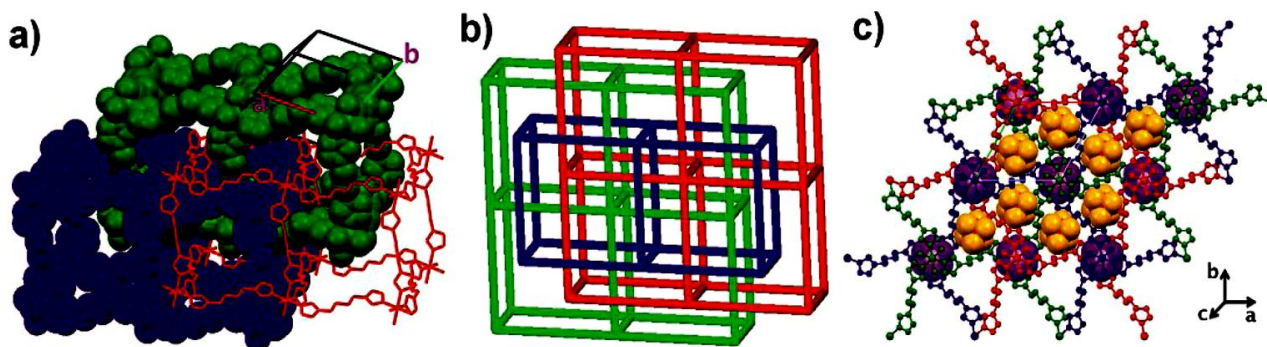


Рис. 61. Вид трехмерной координационной полимерной сети комплекса  $[\text{Fe}(\text{btzb})_3](\text{PF}_6)_2$

Производные изоксазола эффективно используются в направленном синтезе различных типов органических соединений, конструировании конденсированных гетероциклических и стероидных систем [253-255]. Изоксазольный гетероцикл входит в состав большого числа биомолекул: цитостатических агентов, антиконвульсантов, пестицидов и других биоактивных веществ [256-259]. Высокий синтетический потенциал замещенных изоксазолов и широкий спектр биологической активности, обнаруженной у его производных, стимулирует устойчивый интерес к химии изоксазолов. По данным РСА как незамещенный, так и исследованные замещенные изоксазолы [260] координируются к металлу как монодентатные лиганды атомом азота гетероцикла, образуя моно- или гетеролигандные (аква- или ацидо-) комплексы различной стехиометрии:  $[\text{ML}_6]^{2+}$ ,  $[\text{ML}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{2+}$ ,  $[\text{ML}_n(\text{Hal})_{4-n}]$  и др. Однако, встречаются и редкие примеры бидентатно-мостиковой координации изоксазола атомами N,O гетероцикла с образованием димерного комплекса меди(II) и полимерного комплекса никеля(II) [261]. Большинство соединений представлены искаженно-октаэдрическими структурами, но также есть примеры плоско-квадратного и псевдо-тетраэдрического строения [262]. СКО-комплексам железа(II) с изоксазолами посвящено несколько разделов в обзорах [263,264].

В одной из первых работ были синтезированы комплексы перхлоратов и тетрафтороборатов M(II) с незамещенным изоксазолом (**izox**) состава  $[\text{M}(\text{izox})_6](\text{BF}_4)_2$  (M=Mn(II), Fe(II), Co(II), Cd(II)),  $[\text{Fe}(\text{izox})_6](\text{ClO}_4)_2$  и  $[\text{Cu}(\text{izox})_4](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{izox}$  [106]. По полученным данным соединение  $[\text{Fe}(\text{izox})_6](\text{ClO}_4)_2$  имеет октаэдрическое строение координационного полиэдра. Методом статической магнитной восприимчивости в нём обнаружен спиновый переход  $^1\text{A}_1 \leftrightarrow ^5\text{T}_2$ .

Работа по синтезу комплексов с незамещенным изоксазолом была продолжена авторами [265]. В структуре монокристалла  $[\text{Fe}(\text{izox})_6][\text{BF}_4]_2$  при 130 К [ПГ  $P\bar{1}$ ,  $a = 17,0901(2)$  Å,  $b = 16,7481(2)$  Å,  $c = 7,5413(1)$  Å,  $\alpha = 90,5309(6)^\circ$ ,  $\beta = 91,5231(6)^\circ$ ,  $\gamma = 117,8195(8)^\circ$ ] обнаружены две модификации комплекса (рис. 62) в соотношении 1:2. При 260 К [ПГ  $P\bar{3}$ ,  $a = 17,4387(4)$  Å,  $c = 7,6847(2)$  Å] магнитный момент 5,0  $\mu_B$  подтверждает ВС состояние Fe(II) в комплексе. Наблюдаемое плато на кривой зависимости  $\mu(T)$  при 3,3  $\mu_B$  в области 130 К относится к смеси

ВС и НС форм комплекса. Исследование магнитных свойств показало, что в  $\text{Fe}(\text{izox})_6(\text{BF}_4)_2$  наблюдается двухступенчатый спиновый переход при 91 К и 192 К (рис. 63). Около 13 % комплекса остается высокоспиновым ниже 50 К. Исходя из расстояний Fe–N при двух температурах и мольной доле ВС формы комплекса на плато, авторы приписывают первому полиморфу СКО при 91 К, а второму – при 192 К. Соединение является первым примером комплекса железа(II) с изоксазолом, претерпевающего двухступенчатый СКО без гистерезиса.

Изоструктурный  $[\text{Fe}(\text{izox})_6][\text{ClO}_4]_2$  (ПГ  $P3$ ,  $a = 17,5829(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 7,8043(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 109,820(3)^\circ$ ,  $T = 295 \text{ К}$ ) также обладает соотношением форм 1:2, однако магнитометрические данные свидетельствуют, что обе полиморфные модификации одновременно претерпевают переход  $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$  с температурным гистерезисом,  $T_c(\downarrow) = 223$  и  $T_c(\uparrow) = 213 \text{ К}$  [266].

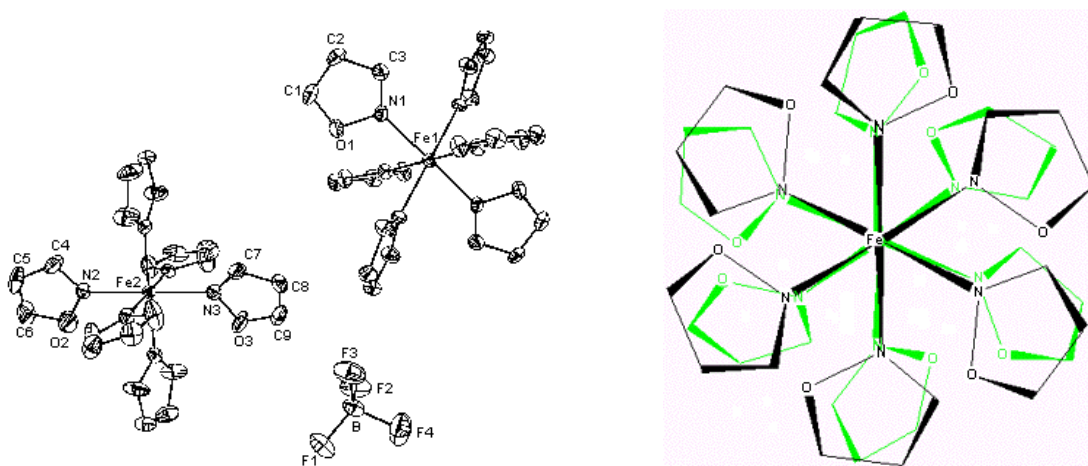


Рис. 62. Строение и полиморфные модификации (первая – черная, вторая – зеленая) комплексного катиона  $[\text{Fe}(\text{izox})_6]^{2+}$  [266]

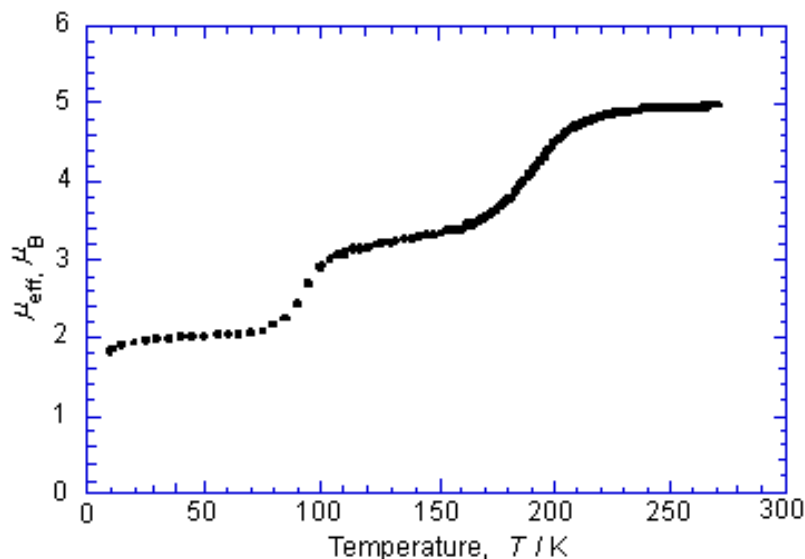


Рис. 63. Двухступенчатый СКО в  $[\text{Fe}(\text{izox})_6][\text{BF}_4]_2$  [265]

Мессбауэровские исследования комплексов  $[\text{Fe}(\text{izox})_6][\text{BF}_4]_2$  [267] и  $[\text{Fe}(\text{izox})_6][\text{ClO}_4]_2$  [268] находятся в согласии с полученными магнитными и структурными данными. Так, при комнатной температуре в соединениях индицируется три ВС состояния железа(II), два



из которых претерпевают СКО при охлаждении. По мнению авторов [269], мессбауэровская спектроскопия наиболее убедительно раскрывает характер СКО в  $[\text{Fe}(\text{izox})_6][\text{BF}_4]_2$  (рис. 64).

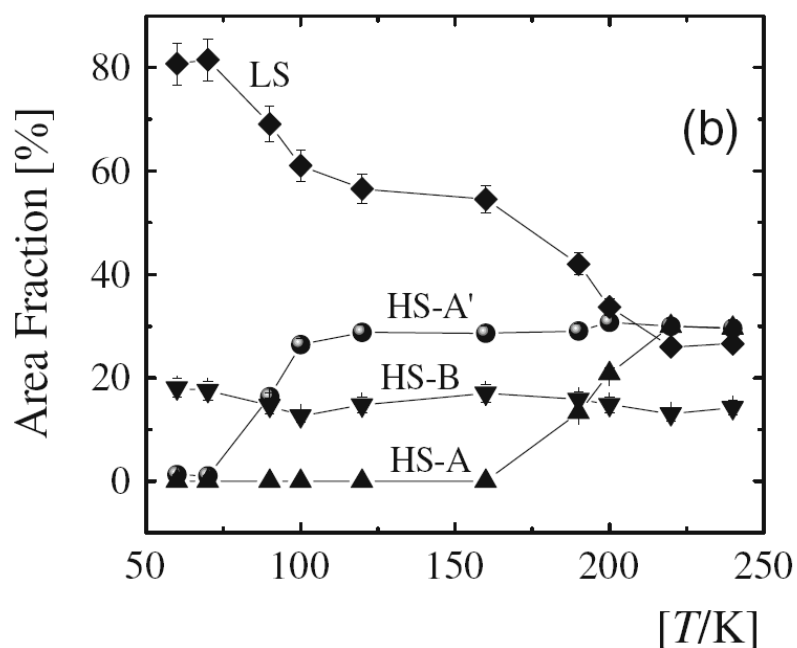


Рис. 64. Температурные изменения содержания для трех ВС состояний Fe(II) и одного HS состояния Fe(II) в  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{изоксазол})_6](\text{BF}_4)_2$  [269]

### 1.7. Практическое применение СКО-материалов

В работе О. Кана с сотрудниками [34] сформулированы основные свойства, которыми должны обладать перспективные для практического применения комплексы с СКО: химическая устойчивость, короткое время адресации, полная обратимость, резкий спиновый переход, широкая петля гистерезиса, близкая по форме к квадратной, температура перехода, близкая к комнатной. СКО-материалы имеют многообещающую ценность в контексте жестких требований, необходимых для будущего развития информационных технологий и непрерывающейся миниатюризации компонентов устройств. Очевидно, что указанные требования должны быть выполнены до того, как любое использование в работающем устройстве станет возможным, но прототипы уже успешно создаются [270] (рис. 65).

Термохромизм, сопровождающий СКО, имеет самостоятельное значение для практического применения. Обычно в качестве пигментов для термочувствительных красок используют различные химические соединения, как неорганической, так и органической природы. Наиболее известные из них приведены в табл. 7. В продажу термочувствительные краски поступают в виде многокомпонентного порошка, в состав которого входят спирторастворимые смолы (например, шеллак). Перед нанесением порошок растворяют в спирте. Такие краски не обладают достаточной адгезией и часто пигмент осыпается. В качестве недостатков приведенных термохромных соединений, можно указать дороговизну соединений платины и серебра, токсичность соединений кобальта, никеля, ртути, хрома, а также трудность нанесения

и закрепления описанных термохромных материалов на различные типы поверхностей. Вследствие этого, получение и исследование термохромов на основе нетоксичных соединений железа(II) является важной задачей химии материалов [271]. Они могут использоваться в качестве термохромных индикаторов и меток в технологических процессах, для охраны ценных бумаг, культурных ценностей и т.д.

Т а б л и ц а 7

**Обратимые пигменты для термочувствительных красок**

Соединение	T, K	Цвет при охлаждении	Цвет при нагревании	Ссылка
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	308	розовый	голубой	[272]
$\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	313	розовый	голубой	
$\text{CoI}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	323	розовый	зеленый	
$\text{CoSO}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	333	розовый	фиолетовый	
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	348	розовый	пурпурный	
$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	333	зеленый	желтый	
$\text{NiBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	333	зеленый	голубой	
$\text{Ag}_2[\text{HgI}_4]$	318	желтый	коричневый	
$\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]$	338	карминный	шоколадный	
$[\text{Ni}(\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O})\text{Cl}_2]_2$	503	желтый	фиолетовый	
$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{NO}_2)_2]$	393	красный	синий	[274]
$\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})\text{Ag}(\text{SCN})]\text{NO}_3$	407	желтый	красный	[275]
$[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2)_2](\text{ClO}_4)_2$	353	красный	Сине-фиолетовый	[276]
$(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N})_2[\text{CuCl}_4]$	318	зеленый	желтый	[277]
$(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_3[\text{Cr}(\text{CNS})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	353	сиреневый	Сине-зеленый	[278]
$[\text{ML}_6][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ , где M - Al, Sc, и $[\text{ML}_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ , где M = Y и лантаноиды; L = диметилсульфоксид, диэтилсульфоксид, диметилформамид	393-493	малиновый	Темно-зеленый	[279]
$[\text{Nd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	413	розовый	зеленый	[280]

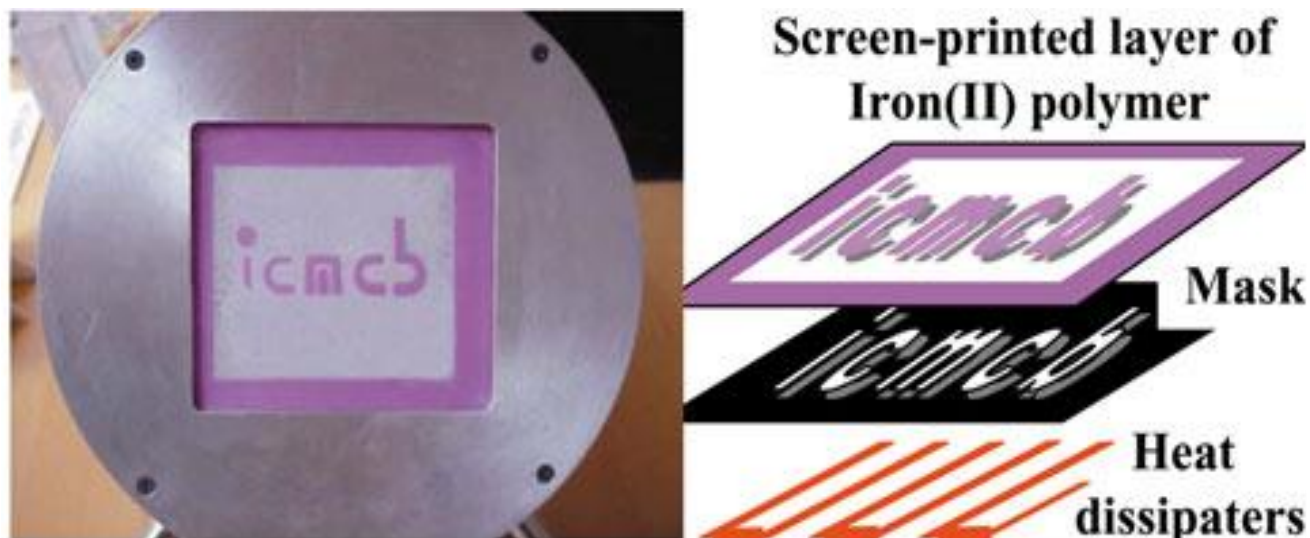


Рис. 65. Прототип дисплея [270]

СКО наблюдается также при изменении давления, что позволяет использовать такие комплексы в качестве термохромных сенсоров давления [1,281,282]. В работах [281,283] приведены примеры использования комплексов с СКО в литографии. Кроме того, в комплексах с СКО найдены необычные свойства фото-преломления [281,284,285]. Изменение спиновой мультиплетности сопровождается также изменением диэлектрической проницаемости [31,284] и электрического сопротивления [286].

Вышеописанные комплексы железа (II) с 1,2,4-триазолами являются перспективным классом соединений с резким СКО, которые обладают рядом преимуществ по сравнению с известными ранее.

Авторы [287,288] отмечают, что *трис*(пиразол-1-ил)метан образует очень устойчивые водорастворимые комплексы, вследствие чего полипиразолильные лиганды перспективны в качестве препаратов, выводящих соли тяжелых металлов из биологических систем, а комплексы, кроме выраженного проявления магнитной активности, интересны еще и тем, что являются биомиметиками некоторых металло-протеинов [289].

В работе [283] показано использование комплекса  $[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2$  ( $\text{hptrz}$  = 4-гептил-1,2,4-триазол,  $\text{OTs}$  = *n*-толуолсульфонат,  $T_{1/2\downarrow}=308(1)$  К и  $T_{1/2\uparrow}=318(3)$  К) для адсорбции метанола из паров. Это вызывает индуцированный гостем СКО из НС в ВС состояние, поэтому процесс адсорбции легко отслеживать по показателю преломления материала.

Авторы [290] разрабатывают новый метод – микромагнетометрию и прототип СКВИД-подобного магнитометрического устройства для косвенного обнаружения СКО в наночастице комплекса  $[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2$  объемом ок.  $3 \cdot 10^{-3}$  мм<sup>3</sup>.

В статье [291] показаны перспективы СКО-материалов в детектировании хиральности. Авторы сообщили о разработке хирального полимерного комплекса  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{SCA})_2$ , где **SCA** - анион камфорсульфоновой кислоты, и показали, что хиральность аниона отвечает за стереоселективный ответ на включение хиральных молекул гостя в состав комплекса.

Оба R и S исходных комплекса обладают СКО при 316 и 300 К (нагрев и охлаждение). При включении рацемического 2-бутанола (**BuOH-2**) в состав комплексов спиновый переход смещается в область более высоких температур (324 К при нагреве и 315 К при охлаждении) и становится более резким. Последнее объясняется эффектом образования дополнительной водородной связи в структуре, что подтверждает кооперативный характер СКО. Чтобы наблюдать эффект хирального распознавания, из двух энантиомерных комплексов с двумя энантиомерными спиртами были получены четыре сольвата, и их СКО-поведение контролировалось в магнитных, спектральных и мессбауэровских экспериментах. В двух парах энантиомерные сольваты различаются по температуре: для пар одинаковой хиральности  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{R-SCA})_2 \cdot \text{R-BuOH-2}$  и  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{S-SCA})_2 \cdot \text{S-BuOH-2}$  наблюдается переход при 325 К и обратно при 316 К, а для пар разной хиральности  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{R-SCA})_2 \cdot \text{S-BuOH-2}$  и  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{S-SCA})_2 \cdot \text{R-BuOH-2}$  – при 323 К и 314 К. Это различие в  $T_{1/2}$  на 2 К для энантиомерных спиртов воспроизводится при термических циклах. ИК-спектры сольватов очень похожи с незначительными различиями в области  $650\text{-}900\text{ см}^{-1}$ , но мессбауэровские спектры отличаются по изомерному сдвигу, квадрупольному расщеплению и соотношению HC/BC форм. Авторы указывают, что при адсорбции бутанола-2 проявляется эффект стереоселективности, а не стереоспецифичности (адсорбция в парах комплекс- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  на 20 % выше для пары, которая вызывает большее смещение температуры перехода). Это подтверждает перспективность использования соединения  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{SCA})_2$  для энантиоселективной адсорбции и разделения бутанола-2. Авторы [292] предлагают использовать золи хиральных комплексов с СКО в органических летучих растворителях в качестве активных элементов фотонных устройств, работающих в УФ и видимых областях. Подчеркивается, что эффект «хиральной памяти» появляется в области биологически значимых температур, что также может найти применение в разных экспериментах.

Последние достижения и перспективы развития в области создания multifункциональных материалов, обладающих СКО, рассмотрены в [293].

### **1.8. Магнитно-активные координационные соединения кобальта(II), никеля(II) и меди(II)**

Перспективным направлением современной синтетической химии является изучение характера обменных взаимодействий и поиск новых молекулярных ферромагнетиков [294,295]. Для магнитного упорядочения в твердой фазе необходимо, чтобы кристаллическая структура соединения была полимерной, при этом образующиеся обменные каналы должны быть достаточно эффективными. Для получения координационных соединений, обладающих магнитными фазовыми переходами, необходимо соединить парамагнитные центры не слишком длинными линкерами (один-два мостиковых атома или иона), чтобы расстояние между ними позволяло осуществляться кооперативным взаимодействиям в твердой фазе. Поэтому полиазотсодержащие гетероциклические соединения являются перспективными лигандами для синтеза

магнитно-активных соединений [260]. В координационных соединениях *3d*-металлов с азотсодержащими гетероциклами олиго- и полиядерного строения проявляются обменные взаимодействия между парамагнитными ионами антиферро- или ферромагнитного характера [120,296-300].

Если лиганд координируется монодентатно, то для получения олиго- или полиядерных соединений следует выбрать противоионы, потенциально обладающие мостиковой функцией, в частности, галогенид-, оксалат-, фталат-ионы. Характер обменных взаимодействий зависит от структурных факторов: межатомных расстояний и валентных углов, водородного связывания и стекинговых взаимодействий.

Координационные соединения меди(II) с незамещенными азотсодержащими гетероциклическими основаниями, такими как пиридин, пиразол, 1,2,4-триазол, исследованы достаточно полно. Поэтому в данном обзоре рассмотрим их кратко, уделив основное внимание новым комплексам меди(II) с замещенными азотсодержащими лигандами.

### 1.8.1. Комплексы *3d*-металлов с производными изоксазола, пиразола и бензимидазола

Получение первых комплексов незамещенного изоксазола (Isox) с *3d* переходными металлами состава  $\text{FeIsox}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoIsox}_3(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiIsox}_4(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuIsox}_3(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiIsox}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CuIsoxCl}_2$  было описано в работах 50-х годов прошлого столетия [301-303]. Затем была проведена характеристика этих комплексов на основании данных ИК- и электронной спектроскопии, магнетохимии и электропроводности. Поэтому состав перхлоратных и хлоридных комплексов двухвалентных *3d*-металлов с изоксазолом был уточнен: бежевый  $[\text{FeL}_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2$ , оранжевый  $[\text{CoL}_3(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_2$ , фиолетовый  $[\text{NiL}_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ , синий  $[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ , желто-зеленый  $[\text{NiL}_2\text{Cl}_2]$  и желтый  $[\text{Cl}_2\text{Cu}(\mu\text{-L})_2\text{CuCl}_2]$  [261]. Первые три катионных комплекса являются низкосимметричными гексакоординированными высокоспиновыми ( $\mu_{\text{эфф}} = 5,21; 4,9; 3,22$  М.Б. соответственно), тогда как комплекс перхлората Cu(II) имеет искаженный квадратно-планарный координационный узел ( $\mu_{\text{эфф}} = 1,99$  М.Б.). Изоксазол в этих соединениях координируется как монодентатный N-лиганд.  $\text{NiCl}_2$  образует с изоксазолом полиядерный комплекс состава 1:2, имеющий октаэдрическое строение и содержащий как терминальные, так и мостиковые хлорид-ионы. Молекулы изоксазола в комплексе играют роль N- и O,N-связанных лигандов.  $\mu_{\text{эфф}}$  комплекса  $[\text{NiL}_2\text{Cl}_2]$  равно 3,19 М.Б. Двухъядерный комплекс меди состава 1:1  $[\text{Cl}_2\text{Cu}(\mu\text{-L})_2\text{CuCl}_2]$  содержит плоско-квадратные узлы, включающие терминальные хлорид-ионы и мостиковый O,N-связанный изоксазол ( $\mu_{\text{эфф}} = 1,92$  М.Б.). Основное заключение о способах координации лигандов авторы [304-307] сделали на основании изучения низкочастотной области ИК-спектров комплексов:  $\nu(\text{Fe-N}) = 241 \text{ см}^{-1}$ ;  $\nu(\text{Co-N}) = 239 \text{ см}^{-1}$ ;  $\nu(\text{Ni-O}) = 281 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Ni-N}) = 240 \text{ см}^{-1}$  или  $233 \text{ см}^{-1}$  (мостиковый);  $\nu(\text{Cu-O}) = 283 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Cu-N}) = 241 \text{ см}^{-1}$  или  $229 \text{ см}^{-1}$  (мостиковый);  $\nu(\text{Ni-Cl}) = 290 \text{ см}^{-1}$  (терминальный) или  $220 \text{ см}^{-1}$  (мостиковый);

$\nu(\text{Cu-Cl}) = 314, 290, 256 \text{ см}^{-1}$  (терминальный). В электронных спектрах комплексов с искаженно-октаэдрической конфигурацией координационного полиэдра присутствуют полосы  $d-d$  перехода  ${}^5\text{T}_{2g} \rightarrow {}^5\text{E}_g$  при 641 и 976 нм для комплекса железа(II);  ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$  при 500 и 576 нм и  ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$  при 1060 нм для комплекса кобальта(II); оба никелевых комплекса проявляют  $d-d$  переходы  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$  при 397-400 нм,  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^1\text{E}_g$  при 623-718 нм и  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$  при 1000-1070 нм. Для двух комплексов меди(II) переход  ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$  наблюдается в очень широком диапазоне 200-900 нм, что затрудняет интерпретацию спектров, поэтому заключение о плоско-квадратном строении авторы постулировали.

В работе [106] описывается синтез комплексов тетрафтороборатов металлов Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) с незамещенным изоксазолом состава  $\text{M Isox}_6(\text{BF}_4)_2$ , а также  $\text{Fe Isox}_6(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Cu Isox}_4(\text{BF}_4)_2$ . На основании полученных данных авторы сделали вывод о том, что ионы металлов, за исключением меди(II), имеют октаэдрическое окружение. Комплекс меди имеет плоско-квадратное строение. В ряде работ также описывается комплексообразование ионов двухвалентных металлов с производными изоксазола: синтез парамагнитных комплексов меди(II) с 3,5-диметилизоксазолом представлен в работе [308], диамагнитных комплексов меди(II) и кобальта(II) с 3-амино-5-метилизоксазолом – в [309, 310]. Парамагнитные комплексы галогенидов, роданидов и перхлоратов Co(II), Ni(II), Cu(II) с 3-метил-5-фенилизоксазолом были описаны в работе [311]. РСА полученных комплексов показал, что изоксазолы координируются к иону металла монодентатно атомом азота гетероцикла.

Пиразолы представляют собой перспективный класс лигандов для синтеза комплексов переходных металлов. Они легкодоступны, обладают высокой термо- и химической стабильностью. Как пиразолы, так и их комплексы с  $3d$ -металлами, проявляют биологическую активность. В частности, производные пиразолов широко применяются в медицине в качестве антиаритмических, антигипотензивных и антимикробных препаратов [312,313]. Комплексы  $3d$ -металлов с замещенными пиразолами обладают антиоксидантной, фунгицидной и гербицидной активностью [314-323]. Вместе с тем, при малых концентрациях они являются стимуляторами роста растений [324]. Координационные соединения меди(I) с незамещенными по азоту пиразолами являются катализаторами стереоселективного превращения олефинов в циклопропаны [325].

Пиразол и его производные, не имеющие в боковой цепи способных к координации заместителей, координируются к металлу монодентатно атомом азота N(2) [326,327]. Так, в комплексе бромида меди(II) с 3,5-дифенилпиразолом (**3,5-ph<sub>2</sub>pzH**) состава  $\text{Cu}(\text{3,5-ph}_2\text{pzH})_2\text{Br}_2$  [328] два лиганда координируются к иону меди монодентатно атомом азота пиразольного кольца, при этом координационный полиэдр иона меди достраивается до искаженно-тетраэдрического двумя концевыми бромид-ионами (рис. 66).

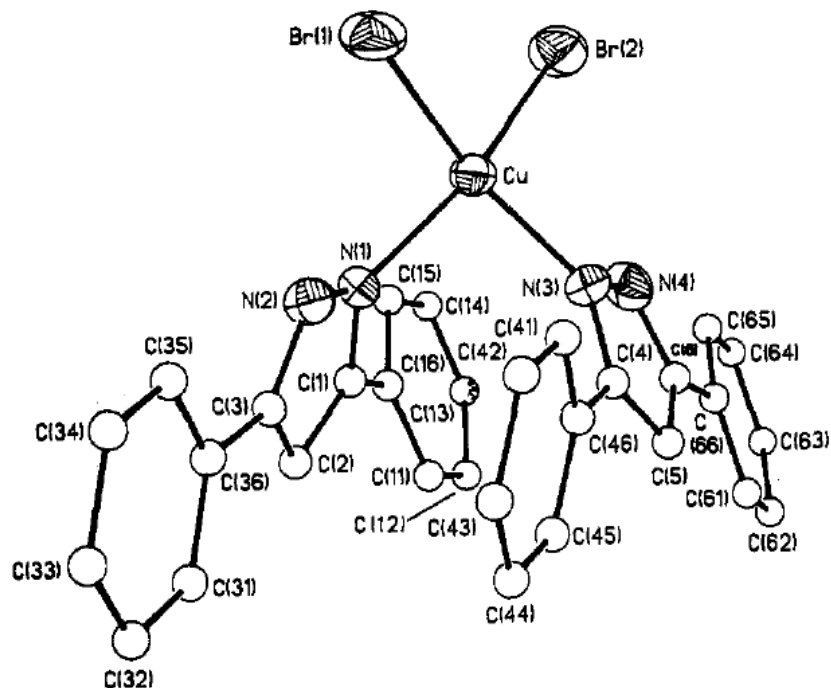


Рис. 66. Кристаллическая структура комплекса  $\text{Cu}(3,5\text{-ph}_2\text{pzH})_2\text{Br}_2$

Димерный комплекс меди(II) с 5-аминометил-3-метилпиразолом (**ampz**) состава  $[\text{Cu}_2(\text{ampz})_2\text{Cl}_4]$  [329] имеет слегка искаженное квадратно-пирамидальное строение, узел  $\text{CuN}_2\text{Cl}_3$ . Каждый ион меди находится в окружении атомов азота пиразольного кольца и азота аминогруппы, а также трех хлорид-ионов, два из которых являются мостиковыми и один концевым (рис. 67). В соединении обнаружен антиферромагнитный обмен:  $J = -9,4 \text{ см}^{-1}$ ,  $zJ = -2,1 \text{ см}^{-1}$ .

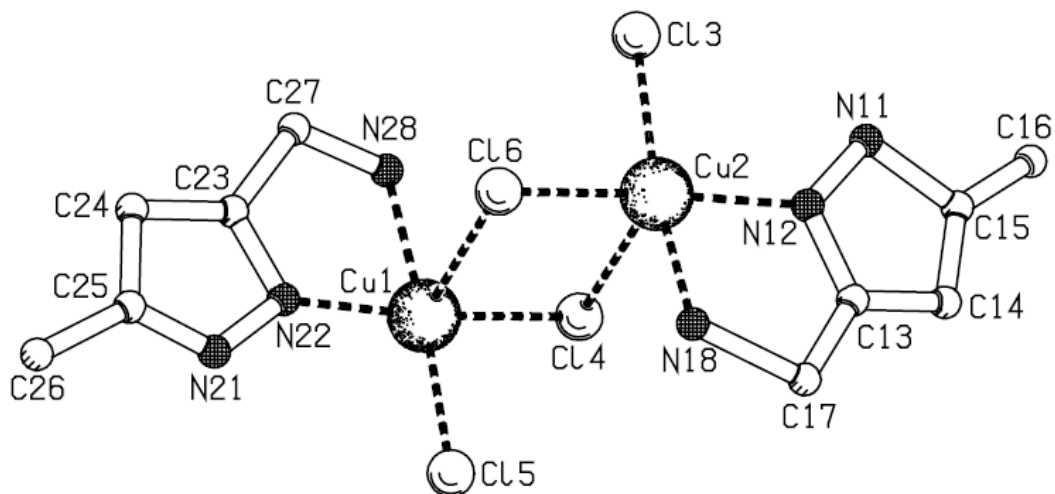


Рис. 67. Кристаллическая структура комплекса  $[\text{Cu}_2(\text{ampz})_2\text{Cl}_4]$

В работе [330] синтезирован комплекс меди(II) с лигандом 3,5-диметилпиразолом общей формулой  $\text{CuL}_3(\text{NO}_3)_2$ . По данным РСА координационный полиэдр близок к правильной квадратной пирамиде с узлом  $\text{CuN}_3\text{O}_2$ , образованным тремя молекулами монодентатного лиганда и двумя нитрато-группами. Структура стабилизируется за счет водородных связей (рис. 68).

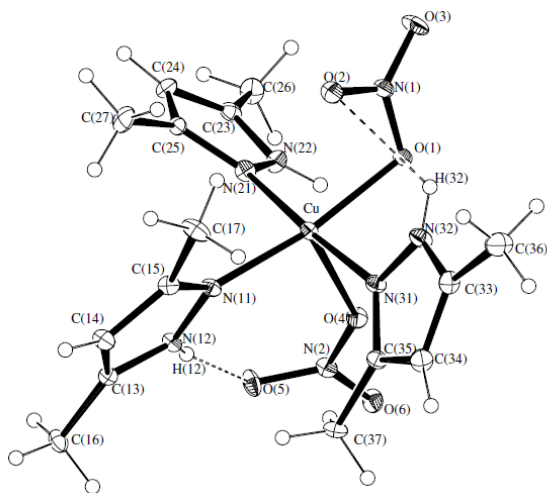


Рис. 68. Строение  $[\text{Cu}(\text{3,5-me}_2\text{pz})_3(\text{NO}_3)_2]$

В работе [331] были получены комплексы меди(II) с бис(пиразол-1-ил)метаном ( $\text{H}_2\text{C}(\text{pz})_2$ ) общей формулой  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{C}(\text{pz})_2)\text{X}_2]$  ( $\text{X} - \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NO}_3^-$ ) при взаимодействии лиганда, растворенного в водном растворе щелочи с солями меди в соотношении  $\text{Cu}:\text{L}=1:1$  при комнатной температуре. Однако не всегда состав получаемого соединения определяется исходным соотношением реагентов из-за возможности восстановления меди(II). Так, в работе [332] описывается синтез полимерного комплекса меди(I) состава  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{H}_2\text{C}(\text{pz})_2)]_n$ , полученного реакцией хлорида меди(II) и гексацианоферрата калия с бис(пиразол-1-ил)метаном в воде. Реакция проходила в реакторе Парра при нагревании  $180^\circ\text{C}$  в течение 3 дней. Кристаллы были получены при охлаждении раствора. Комплекс имеет один кристаллографически независимый ион меди, к которому координированы в тригональной геометрии атом С одной циано-группы, атом N другой циано-группы и атом азота пиразольного кольца (рис. 69).

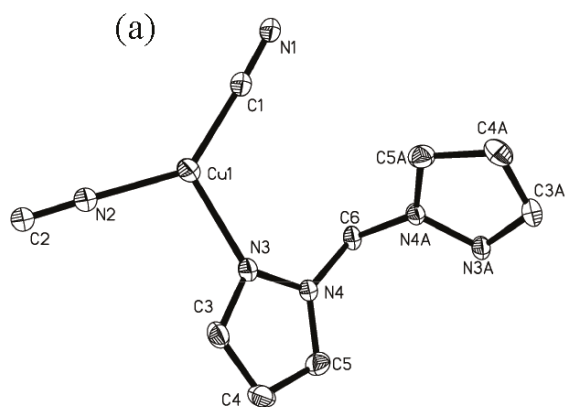


Рис. 69. Фрагмент структуры комплекса  $[\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{H}_2\text{C}(\text{pz})_2)]_n$

В серии работ описывается ряд изотипных комплексов бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метана ( $\text{H}_2\text{C}(\text{3,5-me}_2\text{pz})_2$ ) с  $\text{Hg}(\text{II})$  [333],  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$  [334] состава  $[\text{M}(\text{CN})_2(\text{H}_2\text{C}(\text{3,5-me}_2\text{pz})_2)]$  (рис. 70).



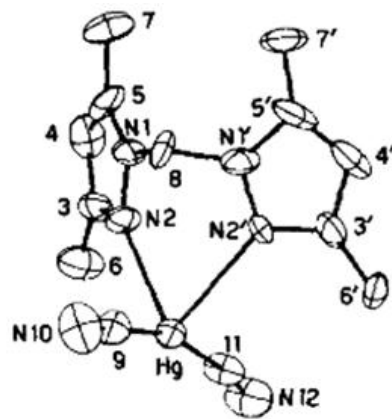


Рис. 70. Кристаллическая структура комплекса  $[\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{H}_2\text{C}(3,5\text{-me,pz})_2)]$

Приведенные примеры показывают, что лиганд *бис*(пиразол-1-ил)метан и его производные могут выполнять роль как бидентатно-мостикового линкера, так и бидентатно-циклического или монодентатного лиганда.

Введение карбонильной или карбоксильной групп (как дополнительного нуклеофильного центра) в положение 5 пиразольного кольца существенно увеличивает координационные возможности лигандов данного класса. Так, 5-метоксикарбонилпиразол координируется к ионам металла по бидентатно-мостиковому или бидентатно-циклическому типу атомами азота пиразольного цикла и кислорода карбонильной группы [315]. Кроме того, 5-карбоксипиразол может иметь также тридентатно-мостиковую координацию за счет атома азота пиразольного цикла и двух атомов кислорода карбоксильной группы (рис. 71).

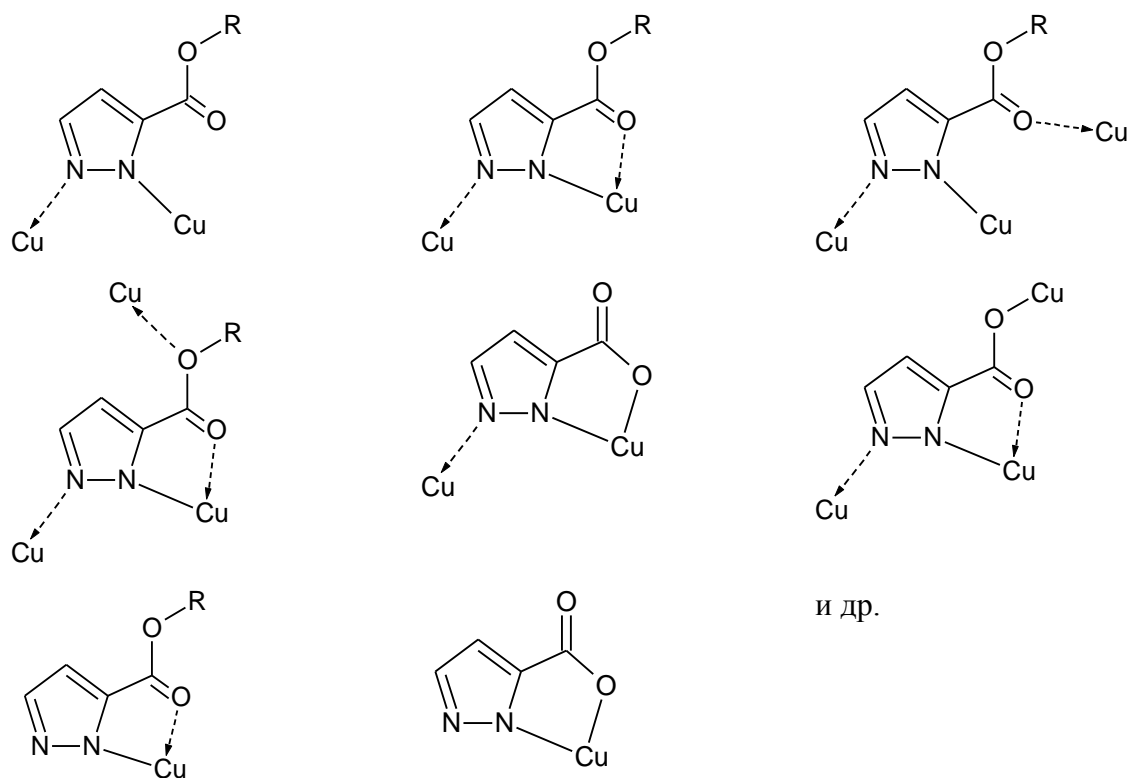
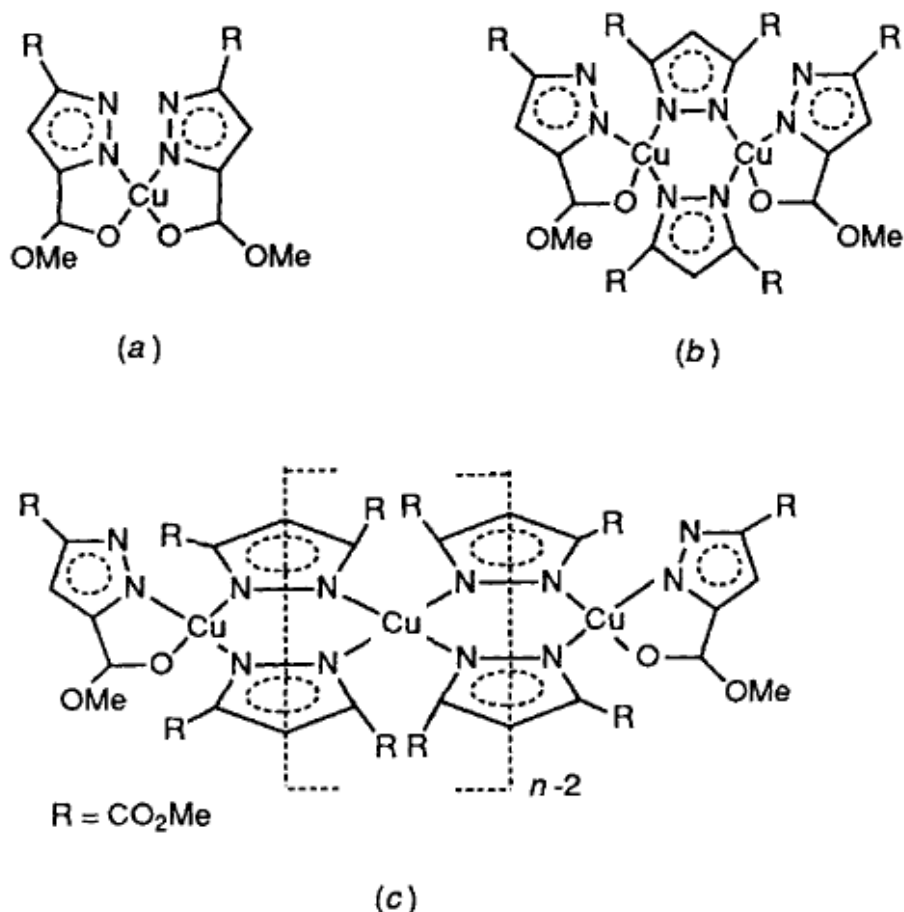


Рис. 71. Варианты мостиковой и циклической координации карбоксипиразола

При этом возникает возможность образования координационных соединений различной ядерности (рис. 72) с островным, цепочечным, слоистым и каркасным строением [316-326].

В отличие от 5-карбокспипиразола, 5-карбокспипиразолат-ион преимущественно проявляет способность к тридентатно-мостиковой координации за счет двух атомов азота пиразольного цикла и атома кислорода карбоксильной группы, что приводит к получению олиго- и полиядерных комплексов [323,327].



**Рис. 72.** Топология координационных соединений меди с карбокспипиразолами:  
а) мономер; б) димер; в) полимер

Авторами [335,336] синтезированы и исследованы новые комплексы хлоридов и бромидов 3*d*-металлов с 3-амино-4-этоксикарбонилпиразолом составов  $ML_2Cl_2$  ( $M=Co(II), Ni(II), Cu(II)$ ),  $CuL_2Br_2$  и  $ML_4Br_2$  ( $M=Co(II), Ni(II)$ ). Методами РСА, РФА и ИК-спектроскопии показано, что лиганд координируется к металлу монодентатно атомом N(2) пиразольного цикла, ионы металла находятся в centrosymmetric octahedral окружении. Комплексы состава  $M:L=1:4$  являются мооядерными, а комплексы  $ML_2Hal_2$  имеют полиядерное строение благодаря мостиковой функции галогенид-ионов. Цепочки объединены водородными связями.  $CuL_2Br_2$  проявляет термохромные свойства при охлаждении (переход бурый  $\leftrightarrow$  светло-коричневый). Установлено, что в комплексах  $ML_2Cl_2$  между неспаренными электронами ионов металлов проявляются обменные взаимодействия ферромагнитного характера, причем в комплексах  $CoL_2Cl_2$  и  $NiL_2Cl_2$  наблюдается переход в магнитно-

упорядоченное состояние ( $T_{\text{Кюри}}=10-12$  К). Уменьшение  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  комплекса  $\text{CuL}_2\text{Br}_2$  показывает наличие антиферромагнитных обменных взаимодействий между парамагнитными ионами. Следовательно, замена хлорид-иона на бромид в комплексе состава  $\text{CuL}_2\text{Hal}_2$  привела к изменению ферромагнитного характера обменных взаимодействий между ионами меди(II) на антиферромагнитный. В комплексах состава  $\text{ML}_4\text{Br}_2$  не наблюдается значимых обменных взаимодействий.

В работе [337] получены изотипные биядерные соединения хлорида и бромида меди(II)  $[\text{Cu}_2(\text{azab})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{OH})_3$  и  $[\text{Cu}_2(\text{azab})_4\text{Br}_2]\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_{1/2}$  (**azab** = азабензимидазол). Комплексы охарактеризованы с помощью РСА, ИК-спектроскопии, ЭПР, магнетохимии. Лиганд является бидентантно-мостиковым (атомами азота имидазольного и пиридинового колец). Длины связей Cu-N составляют 2,03-2,06 Å, Cu-Cl – 2,46 Å, Cu-Br – 2,59 Å; расстояние Cu-Cu – 3,04-3,06 Å. Координационные соединения голубого цвета имеют квадратно-пирамидальное строение координационных узлов, образованных четырьмя атомами азота четырех молекул лиганда и галогенид-ионом (рис. 73). Оба комплекса проявляют антиферромагнитное обменное взаимодействие между парамагнитными ионами меди (рис. 74).

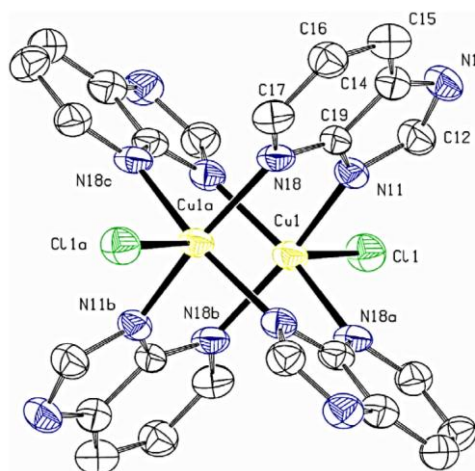


Рис. 73. Структура комплексного катиона  $[\text{Cu}_2(\text{azab})_4\text{Cl}_2]^{2+}$

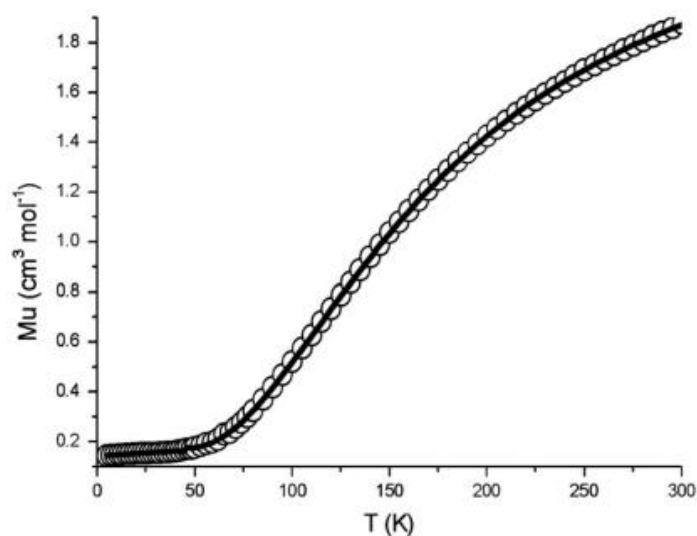


Рис. 74. Зависимость магнитного момента от температуры для  $[\text{Cu}_2(\text{azab})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{OH})_3$

### 1.8.2. Комплексы 3d-металлов с 1,2,4-триазолами

Систематическое изучение 1,2,4-триазолов началось с 1970-х годов. Одними из первых координационных соединений с 1,2,4-триазолом получены и изучены: полиядерный  $\text{Cu}(\text{Htrz})\text{Cl}_2$  в 1961 году [338] и трехъядерный  $[\text{Ni}_3(\text{Htrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_6$  в 1968 году [339,340]. Кристаллическая структура никелевого комплекса содержит трехъядерный катион, в котором атомы никеля соединяются друг с другом тремя бидентатно-мостиковыми лигандами (рис. 75).

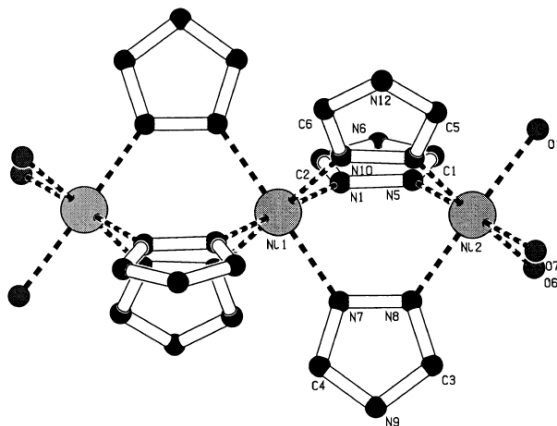


Рис. 75. Кристаллическая структура катиона  $[\text{Ni}_3(\text{Htrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6]^{6+}$

В работах [341,342] были получены комплексы 1,2,4-триазола с хлоридом и бромидом меди(II) в соотношении 1:1. По данным РСА [338] лиганд имеет бидентантно-мостиковую координацию по донорным атомам азота положений 1,2, а ионы меди(II) также связаны с двумя мостиковыми атомами галогена в бесконечную цепочку (рис. 76). Для этого соединения найдены антиферромагнитные обменные взаимодействия между парамагнитными ионами меди(II):  $g=2,12$ ,  $J = -10 \text{ см}^{-1}$ .

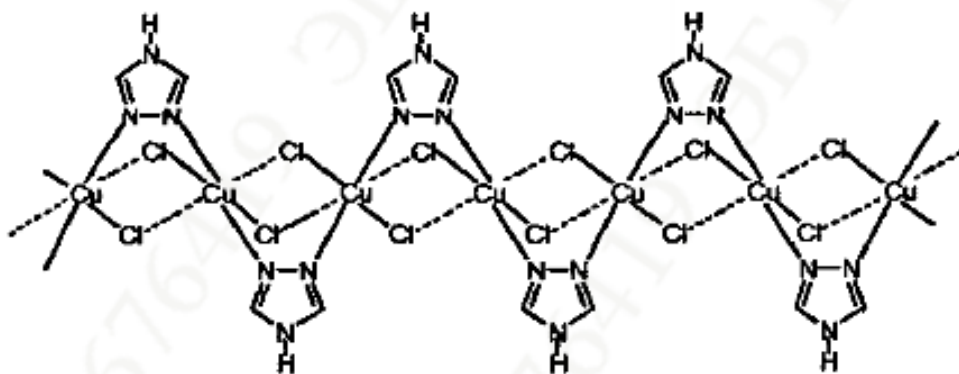


Рис. 76. Структура комплекса  $\text{Cu}(\text{Htrz})\text{Cl}_2$

В работе [343] с помощью данных РСА было показано строение медного комплекса 4-амино-1,2,4-триазола общей формулой  $\text{Cu}(4\text{-NH}_2\text{trz})\text{Cl}_2$ . Соединение имеет полимерное строение и по структуре идентично триазольному комплексу хлорида меди(II)  $\text{Cu}(\text{Htrz})\text{Cl}_2$ .

В комплексах меди(II) с 1,2,4-триазолами в соотношении  $\text{Cu}:\text{L}=1:2$  два лиганда также имеют бидентантно-мостиковую координацию по донорным атомам азота N(1), N(2), допол-

нительно ионы меди(II) связаны с одним мостиковым галогенид-ионом в бесконечную цепочку. Для соединений этого состава найдены антиферромагнитные обменные взаимодействия между парамагнитными ионами меди(II), например: для  $\text{Cu}(\text{Htrz})_2\text{Cl}_2$   $g=2,12$  и  $J = -40 \text{ см}^{-1}$ , для  $\text{Cu}(4\text{-NH}_2\text{trz})_2(\text{NO}_3)_2$   $g=2,09$  и  $J = -70 \text{ см}^{-1}$  [57]. В работе [344] подтверждено РСА полядерное строение комплексов  $[\text{Cu}(\mu_2\text{-NH}_2\text{trz})_2\text{Cl}]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Cu}(\mu_2\text{-NH}_2\text{trz})_2\text{Cl}](\text{SiF}_6)_{0,5}\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  (рис. 77). В указанных координационных полимерах между ионами  $\text{Cu}(\text{II})$  наблюдаются сильные антиферромагнитные взаимодействия ( $g=2,13$ ,  $H = -J\Sigma S_i S_{i+1}$ ,  $J = -128,4 \text{ см}^{-1}$  и  $-143 \text{ см}^{-1}$  соответственно).

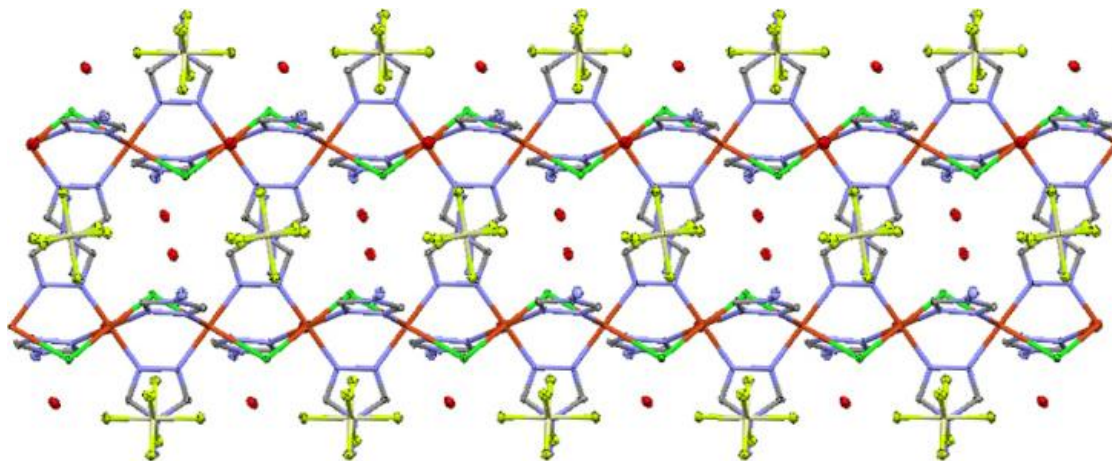


Рис. 77. Строение  $[\text{Cu}(\mu_2\text{-NH}_2\text{trz})_2\text{Cl}](\text{SiF}_6)_{0,5}\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$

В работе [345] описаны комплексы 1,2,4-триазола с роданидами  $\text{Cr}(\text{II})$ ,  $\text{Mn}(\text{II})$ ,  $\text{Fe}(\text{II})$ ,  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Cu}(\text{II})$  и  $\text{Zn}(\text{II})$  общей формулы  $[\text{M}(\text{Htrz})_2(\text{NCS})_2]$ , в которых найдена мостиковая координация атомов N(2), N(4) триазольного кольца. Характер изменения магнитных свойств комплексов указывает на наличие в структуре двумерной сети ионов  $\text{M}(\text{II})$  [346]. В этих соединениях проявляются антиферромагнитные взаимодействия между парамагнитными ионами. Значения температур Нееля равны 3,2; 3,3; 5,7; 8,5 и 10,2 К для комплексов  $\text{Mn}(\text{II})$ ,  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Fe}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$  и  $\text{Cu}(\text{II})$  соответственно. Аналогичная координация наблюдается и в работе [347] для комплекса тиоцианата  $\text{Mn}(\text{II})$  с 3,5-диамино-1,2,4-триазолом, в котором наблюдаются обменные взаимодействия антиферромагнитного типа,  $J=-0,21(1) \text{ см}^{-1}$ .

В работе [348] с помощью ИК - спектроскопии было показано различие в строении двух комплексов никеля(II) одинакового состава,  $\alpha\text{-Ni}(\text{Htrz})_2(\text{NCS})_2$  и  $\beta\text{-Ni}(\text{Htrz})_2(\text{NCS})_2$ . Так, для  $\alpha$  (образованных за счет N(1),N(2)-координации) – полосы деформационных колебаний  $\delta(\text{CH}_2)$  проявляются при  $1258 \text{ см}^{-1}$ , а для  $\beta$  (N(1),N(4)-мостиковая координация) наблюдается дублет со значениями  $1221$  и  $1214 \text{ см}^{-1}$ . Полосы, соответствующие колебаниям 1,2,4-триазольного кольца  $\alpha\text{-Ni}(\text{Htrz})_2(\text{NCS})_2$ , относительно спектра лиганда смещаются в более высокую область колебаний, а полосы в  $\beta\text{-Ni}(\text{Htrz})_2(\text{NCS})_2$  – в более низкую. При этом  $\alpha$ -комплекс никеля(II) является антиферромагнитным тримером, а  $\beta$ -комплекс никеля(II) имеет 2D-структуру и является слабым ферромагнетиком - температура ферромагнитного упорядочения составляет 10,14 К.

Координационным возможностям 4-замещенных 1,2,4-триазолов посвящен довольно

большой ряд работ. В соединении  $[\text{Cr}(\text{CO})_5(4\text{-metrz})]$  лиганд координируется к металлу атомом азота N(1) триазольного кольца, образуя при этом моноядерный комплекс [349,350]. В комплексах  $[\text{Mn}_2(4\text{-metrz})_5(\text{NCS})_4]$  [351],  $\text{Co}_2(4\text{-phtrz})_5(\text{NCS})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (рис. 78) и  $\text{Fe}_2(4\text{-phtrz})_5(\text{NCS})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [352] три лиганда присоединяются к иону металла как мостиковые, а два других как монодентатные лиганды. По данным РСА в биядерном комплексе состава  $[\text{Ni}_2(4\text{-ettrz})_4(\text{H}_2\text{O})(\text{NCS})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  три лиганда 4-ettrz из четырех являются мостиковыми, а один монодентатным [353,354].

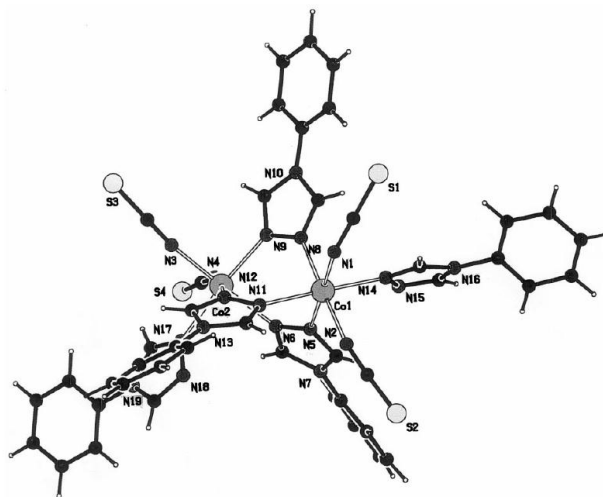


Рис. 78. Кристаллическая структура комплекса  $\text{Co}_2(4\text{-phtrz})_5(\text{NCS})_4$

Комплексы 4-амино-1,2,4-триазола общей формулой  $\text{M}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $x = 0,5; 1; 1,5$  впервые были получены с  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Zn}(\text{II})$ ,  $\text{Cd}(\text{II})$  [355]. Изотипные им три новых соединения  $\text{Cu}(\text{II})$  с этим же лигандом  $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0,5} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{SiF}_6) \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$  представлены и структурно охарактеризованы в работе [356]. По данным EXAFS соединения состоят из катионов - линейных координационных полимеров  $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{trz})_3]$  (рис. 79) с противоионами  $\text{BF}_4^-$ ;  $\text{BF}_4^- + \frac{1}{2} \text{SiF}_6^{2-}$  и  $\text{SiF}_6^{2-}$  между ними, а также разных количеств молекул воды. Лиганд  $\text{NH}_2\text{trz}$  выполняет бидентантно-мостиковую функцию. Координационный полиэдр представляет собой тетрагонально искаженный (вытянутый) октаэдр (4+2).

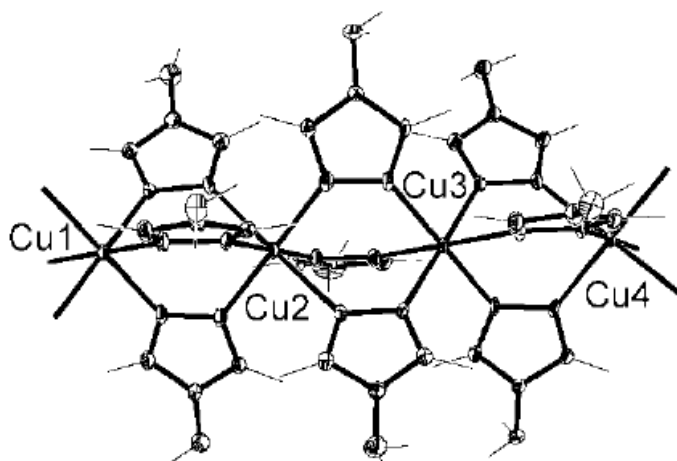


Рис. 79. Структура координационного полимера

Для имеющего аналогичное цепочечно-полимерное строение комплекса  $\text{Cu}(\text{hettrz})_3(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [357] наблюдаются антиферромагнитные обменные взаимодействия. Данные магнитной восприимчивости (рис. 80) хорошо описываются в рамках модели линейной антиферромагнитной цепочки Боннера и Фишера:

$$\chi = \left( \frac{Ng^2\beta^2}{kT} \right) \left( \frac{0.25 + 0.074975x + 0.075235x^2}{1.0 + 0.9931x + 0.172135x^2 + 0.757825x^3} \right), \text{ где } x = \frac{|J|}{kT}.$$

Совпадение эмпирических и теоретических данных наблюдается при  $g = 2,03(1)$  и  $J = -1,18(2) \text{ см}^{-1}$ .

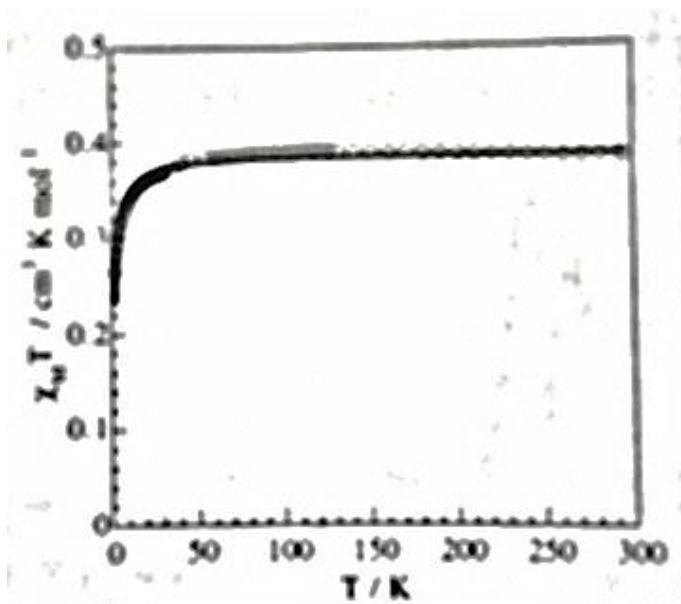


Рис. 80. Зависимость  $\chi_M T(T)$  для  $\text{Cu}(\text{hettrz})_3(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Напротив, комплекс  $\text{Cu}(\text{hettrz})_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – первое структурно охарактеризованное соединение цепочечно-полимерного строения – имеет магнитные свойства, отличающиеся от большинства других соединений подобного строения. Было найдено, что для данного соединения характерны ферромагнитные обменные взаимодействия [358],  $J = 1,45(3) \text{ см}^{-1}$ .

Установлено [344], что для соединений меди(II) с 4-амино-1,2,4-триазолом встречаются комплексы с соотношением  $\text{Cu}:\text{L}=1:4$ , имеющие мооядерное строение, в которых лиганд координируется монодентатно. Координационный полиэдр дополняется до квадратной пирамиды атомом кислорода воды (рис. 81), как, например, в структурах  $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{trz})_4(\text{H}_2\text{O})](\text{AsF}_6)_2$  и  $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{trz})_4(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$  (рис. 82).

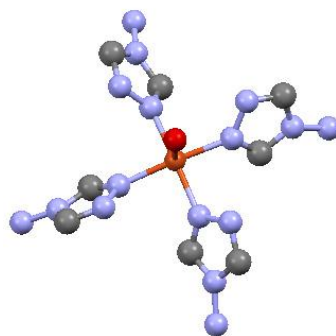


Рис. 81. Структура координационного полиэдра  $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{trz})_4(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$



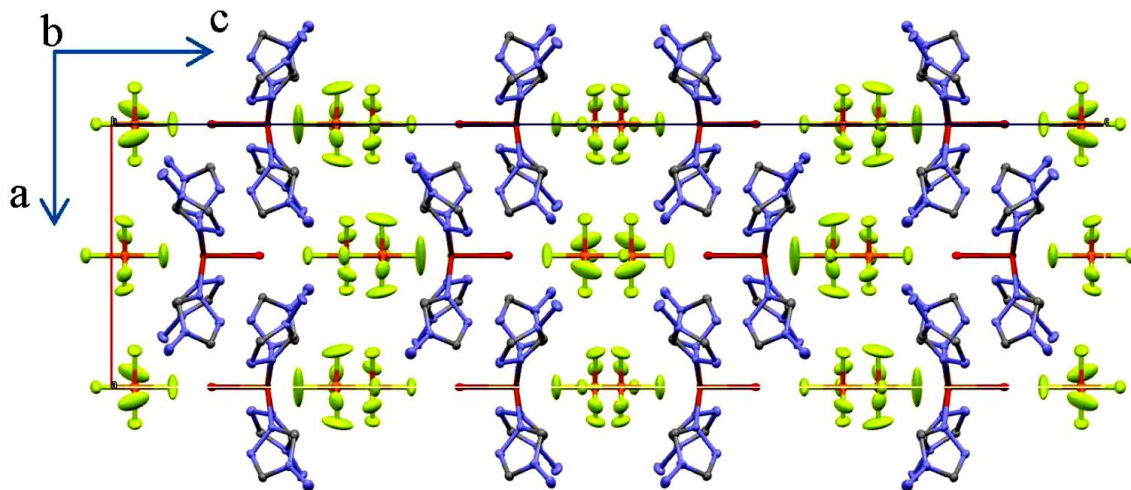


Рис. 82. Кристаллическая структура  $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{trz})_4(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$

Авторами работы [298] описан синтез комплексов меди(II) и кобальта(II) с 3,5-дифенил-4-амино-1,2,4-триазолом общими формулами  $\text{Cu}(3,5\text{-ph}_2\text{NH}_2\text{trz})\text{X}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ),  $\text{Cu}(3,5\text{-ph}_2\text{NH}_2\text{trz})_2\text{X}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ),  $\text{Co}(3,5\text{-ph}_2\text{NH}_2\text{trz})_2\text{X}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $n = 1$ ;  $\text{X} = \text{NCS}^-$ ,  $n = 0$ ). Для соединений расшифрованы структуры и изучены магнитные свойства. В комплексах с соотношением  $\text{M}:\text{L}=1:1$  наблюдается биядерная структура, в которой лиганд монодентатно координируется к иону металла атомом азота N(1) триазольного кольца (рис. 83). Хлорид-ионы играют роль мостиков. Комплексы с соотношением 1:2 являются мооядерными. Для соединения  $\text{Cu}(3,5\text{-ph}_2\text{NH}_2\text{trz})\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  наблюдаются ферромагнитные взаимодействия, а для остальных указанных – антиферромагнитные (рис. 84, 85, 86). Авторы отмечают невысокую эффективность межмолекулярных обменных каналов:  $J = 0,5 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{Cu}(3,5\text{-ph}_2\text{NH}_2\text{trz})\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $J = -2 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{Cu}(3,5\text{-ph}_2\text{NH}_2\text{trz})\text{Br}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

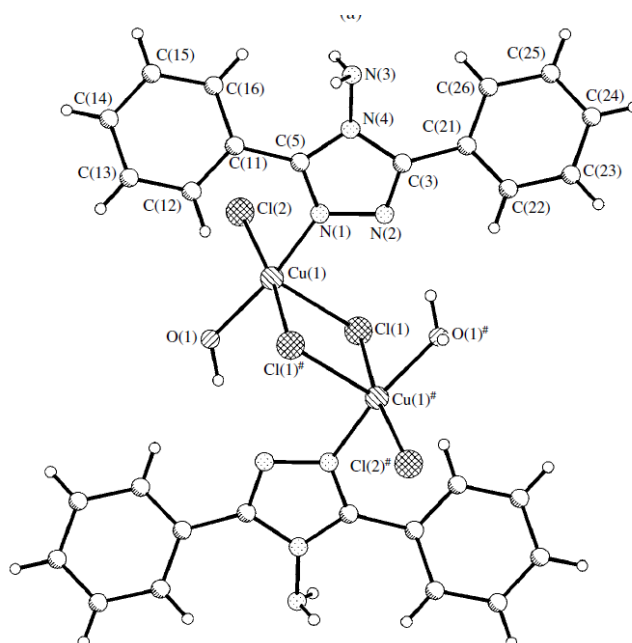


Рис. 83. Структура  $\text{Cu}(3,5\text{-ph}_2\text{NH}_2\text{trz})\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$



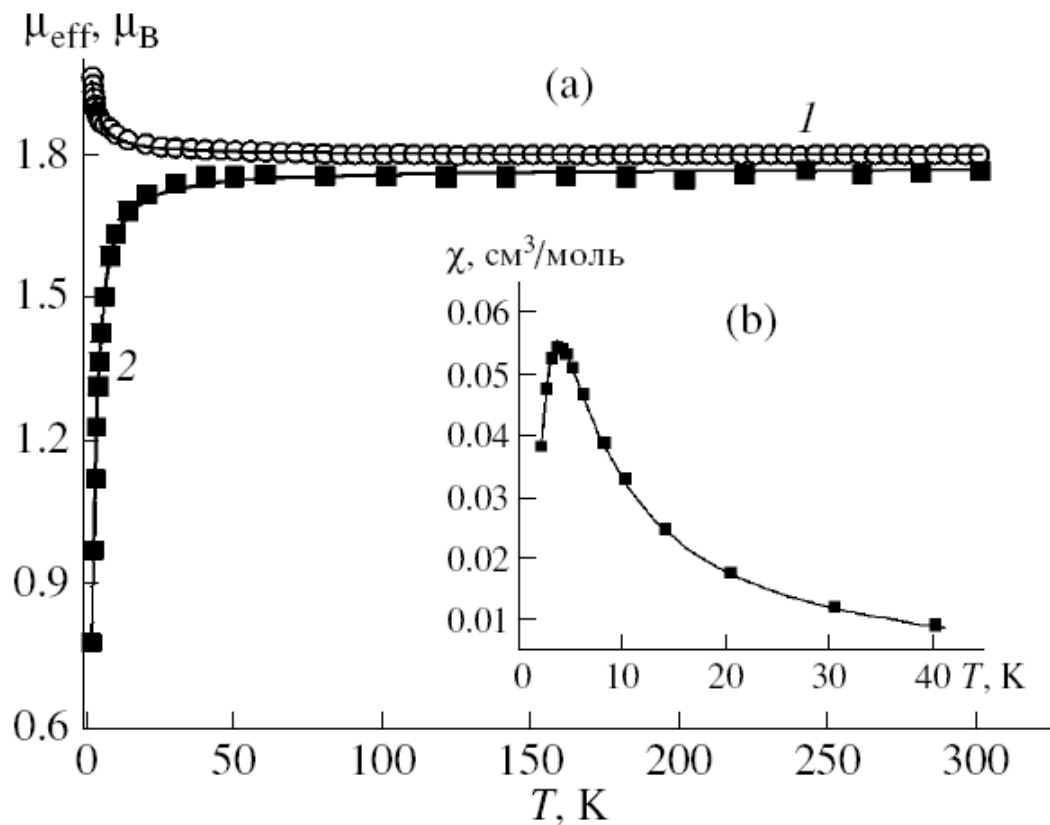


Рис. 84. Зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для  $\text{Cu}(3,5\text{-ph}_2\text{NH}_2\text{trz})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1) и  $\text{Cu}(3,5\text{-ph}_2\text{NH}_2\text{trz})\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2).  
На вставке - зависимость  $\chi(T)$  для (2)

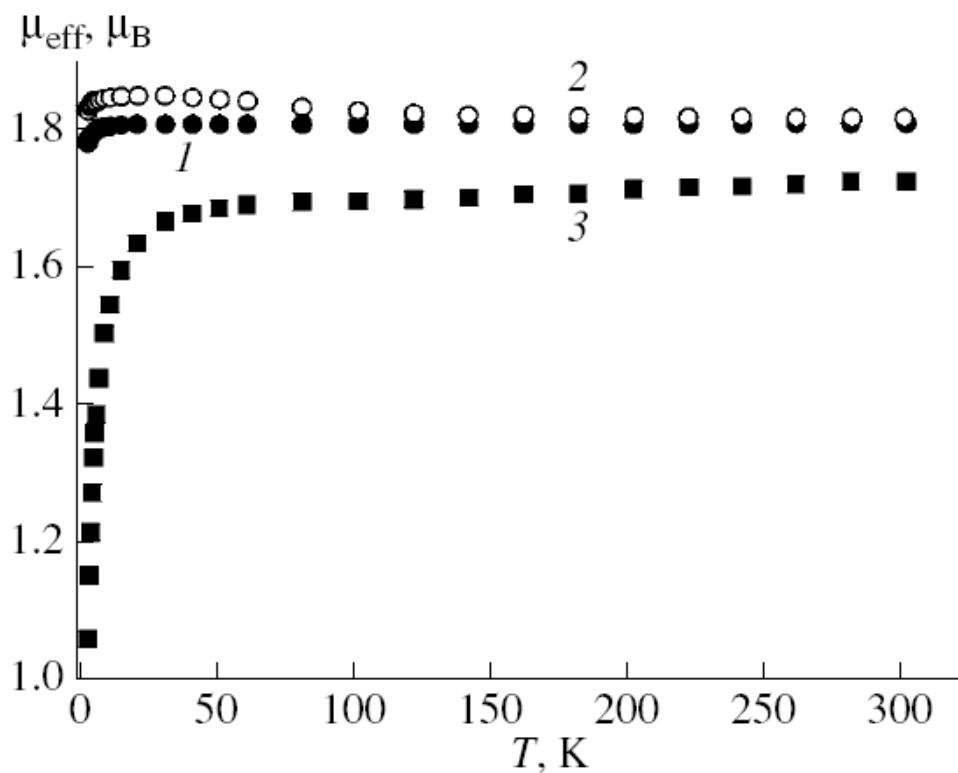


Рис. 85. Зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для  $\text{Cu}(3,5\text{-ph}_2\text{NH}_2\text{trz})_2\text{Cl}_2$  (1),  $\text{Cu}(3,5\text{-ph}_2\text{NH}_2\text{trz})_2\text{Br}_2$  (2) и  $\text{Cu}(3,5\text{-ph}_2\text{NH}_2\text{trz})_2(\text{NO}_3)_2$  (3)

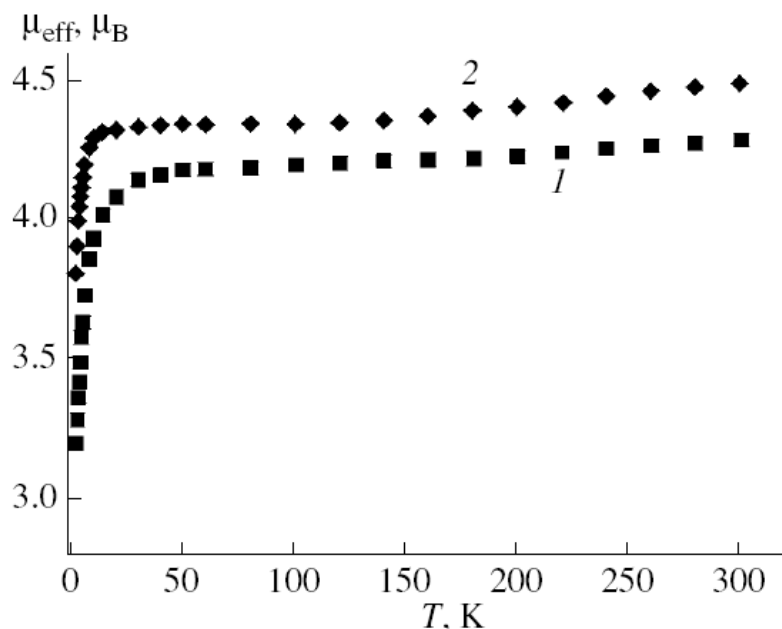


Рис. 86. Зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для  $\text{Co}(3,5\text{-ph}_2\text{NH}_2\text{trz})_2(\text{NCS})_2$  (1) и  $\text{Co}(3,5\text{-ph}_2\text{NH}_2\text{trz})_2\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  (2)

С 3,5-диамино-1,2,4-триазолом были получены комплексы роданида никеля [359] и хлорида кобальта [360]. Бидентатно-мостиковые лиганды  $(\text{NH}_2)_2\text{Htrz}$  и их депротонированные ионы  $(\text{NH}_2)_2\text{trz}^-$  связываются с ионами металлов, образуя трехъядерные комплексные катионы (рис. 87), а атомы кислорода молекул воды достраивают координационные полиэдры до октаэдров. Так как заместители в 3,5-положении способны образовывать водородные связи, все катионы связаны в единую сеть, а анионы и кристаллизационные молекулы воды находятся во внешней координационной сфере. Оба соединения проявляют слабый антиферромагнитный обмен в тримере. Напротив, в комплексе цепочно-полимерного строения  $\text{Cu}((\text{NH}_2)_2\text{Htrz})_2(\text{NO}_3)_2$  [57] найдены очень сильные антиферромагнитные обменные взаимодействия между парамагнитными ионами меди(II):  $g=2,16$ ,  $J = -102 \text{ см}^{-1}$ .

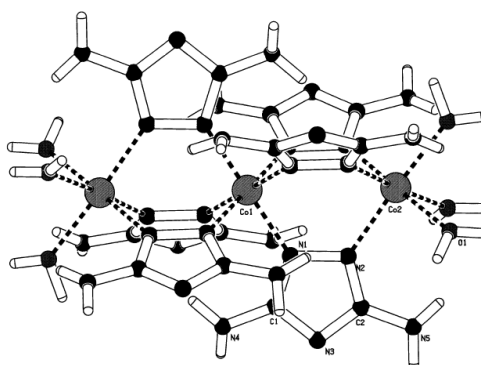


Рис. 87. Кристаллическая структура катиона комплекса  $[\text{Co}_3((\text{NH}_2)_2\text{Htrz})_2((\text{NH}_2)_2\text{trz})_4(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$

В работе [361] получены комплексы *трис*(1,2,4-триазол-1-ил)гидроборатов общей формулой  $\text{ML}_2$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$ ). Данные ЯМР-спектров полученных комплексов указывают на симметричные структуры, в которых три атома азота лиганда координируются к одному иону металла. Для соединений приведены ИК- и ЯМР-спектры. В ИК-спектрах комплексов полосы валентных колебаний 1,2,4-триазольного кольца в области  $3100, 1500 \text{ см}^{-1}$

смещены в более высокую область относительно спектра лиганда  $\sim 20, 30 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о координации атома азота лиганда к иону металла.

### 1.8.3. Комплексы 3d-металлов с тетразолами

Однозамещенные тетразолы чаще всего координируются монодентатно атомом N(4). Это было доказано с помощью РСА для комплексов  $[\text{Zn}(\text{1-metz})_2\text{Cl}_2]$  [362],  $[\text{Cu}(\text{1-metz})_6][\text{BF}_4]_2$  [363],  $[\text{Zn}(\text{1-metz})_6][\text{BF}_4]_2$  [363] и  $[\text{Ni}(\text{2-metz})_6][\text{BF}_4]_2$  [364] с лигандами 1-метилтетразолом и 2-метилтетразолом соответственно. Координационный узел  $\text{ZnN}_6$  комплекса  $[\text{Zn}(\text{1-metz})_6][\text{BF}_4]$  представляет собой октаэдр с длинами связей М-Н 2,181, 2,142 и 2,174 Å соответственно (рис. 88). Однако, существуют и примеры бидентатной координации – так, в биядерном комплексе  $(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{1-metz})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$  [365] три лиганда координируются к ионам металла как мостиковые по положениям N(3),N(4).

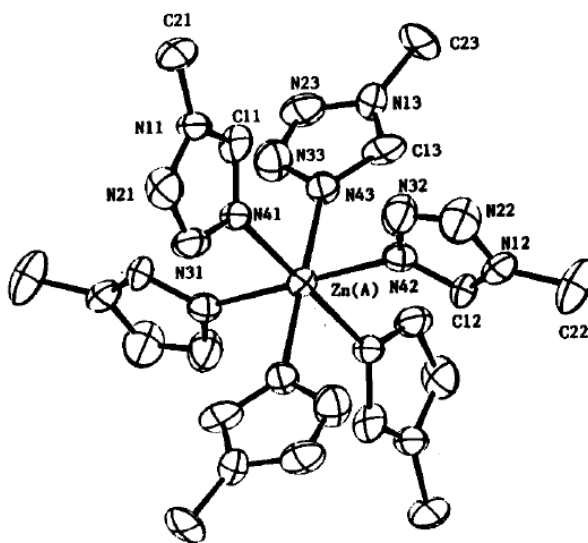


Рис. 88. Кристаллическая структура катиона  $[\text{Zn}(\text{1-metz})_6]^{2+}$

В работах [229,366,367] зарегистрированы ИК-спектры для комплексного катиона  $[\text{M}(\text{1-Alkzt})_6]^{2+}$ , М = Co, Ni, Cu. Полосы в области  $500\text{-}180 \text{ см}^{-1}$  относятся к деформационным колебаниям М-Н (Co –  $378, 285 \text{ см}^{-1}$ ; Ni –  $380, 280 \text{ см}^{-1}$ ; Cu –  $352, 318 \text{ см}^{-1}$ ).

Комплексы меди(II) с лигандами 1-алкил- и 2-алкилтетразолом состава  $[\text{Cu}(\text{1-R-tz})_2\text{X}_2]$  и  $[\text{Cu}(\text{2-R-tz})_2\text{X}_2]$  (X =  $\text{Cl}^-$  или  $\text{SCN}^-$ ; R = me, et, vinyl, allyl, hexyl) содержат тетразолы, координированные монодентатно атомами N(4) и N(1) соответственно [368,369]. Координационные полиэдры металла-комплексобразователя достраиваются до октаэдра благодаря мостиковым анионам, образуется слоистая структура. Указанные комплексы меди(II) проявляют ферромагнитное упорядочение при температурах ниже 10 К. Значение намагниченности для  $[\text{Cu}(\text{1-allyltz})_2\text{Cl}_2]$  при 4,3 К в поле 10,9 кЭ составляет  $5523 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{моль}$  [370]. В комплексе  $[\text{Co}(\text{1-allyltz})_2\text{Cl}_2]$  [371] аналогичного строения наблюдаются ферромагнитные обменные взаимодействия между парамагнитными ионами и спонтанная намагниченность  $\sigma_S$  (H = 100 Э) равна  $710 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{моль}$  при 5 К,  $T_N = 102 \text{ К}$ , изотерма намагниченности  $\sigma(H)$  имеет гистерезис 600 Э при 5 К.

Сильная анизотропия магнитной восприимчивости ниже температуры упорядочения наблюдается для двух изоструктурных комплексов бромида меди(II) состава  $[\text{Cu}(1\text{-R-tz})_2\text{Br}_2]$  ( $\text{R} = \text{et}$  и  $\text{hexyl}$ ), имеющих полимерное строение благодаря мостиковой функции бромид-ионов [372]. Вдоль полимерной плоскости намагничивание облегчено, перпендикулярно полимерным слоям – затруднено. Эффективная анизотропия поля оценивается в интервале 720-3020 Э.

В работах [373,374] описывается два октаэдрических комплекса меди(II)  $[\text{Cu}(\text{pmtz})_n][\text{ClO}_4]_2$  (**pmtz** = пентаметилентетразол,  $n=4$  и  $6$ ). В [375] комплекс кобальта  $[\text{Co}(\text{pmtz})\text{Cl}_2]_n$  согласно данным электронных спектров имеет октаэдрическую структуру, а комплекс  $\text{Co}(\text{pmtz})_2\text{Br}_2$  имеет тетраэдрическое строение.

Реакция 2-аминометилпиридина, бензальдегида и  $\text{NaN}_3$  в присутствии ионов металлов приводит к неожиданному формированию *in situ* 5-(2-пиридил)-1H-тетразола (**pytz**). При этом  $\text{Mn}(\text{II})$  и  $\text{Cu}(\text{II})$  образуют с ним мооядерные октаэдрические комплексы состава  $[\text{M}(\text{pytz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Координация бидентатного лиганда к иону металла происходит через атом азота пиридинового кольца и N(1) тетразольного кольца [376]. Моноядерные единицы комплекса соединяются друг с другом через водородные связи, образуя двумерную сеть (рис. 89).

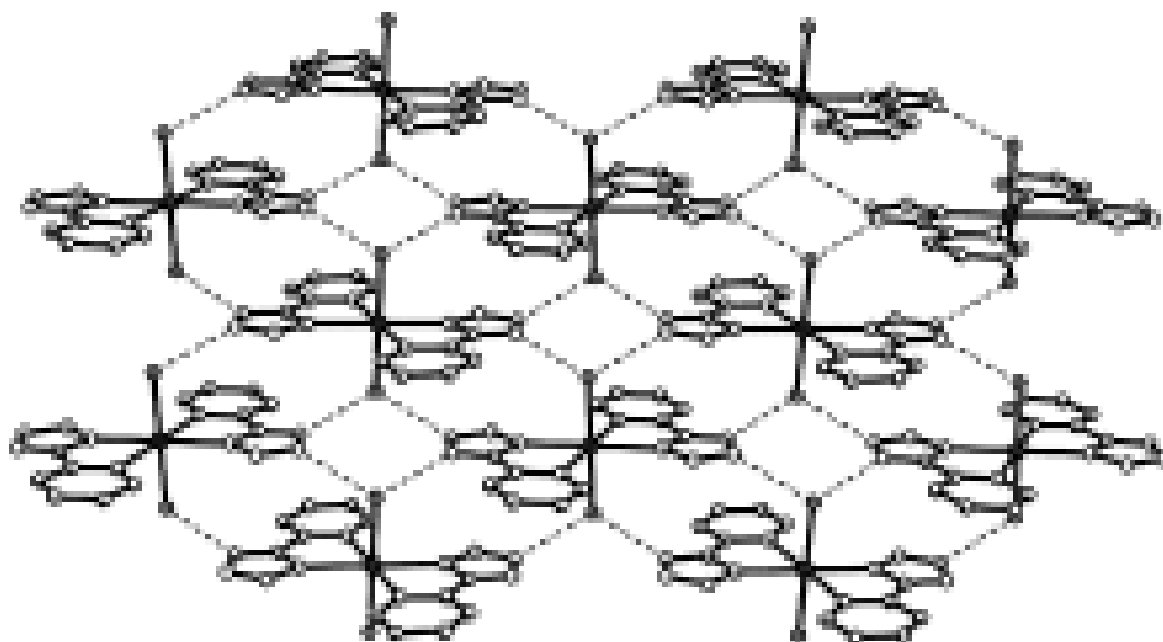


Рис. 89. Упаковка  $[\text{M}(\text{pytz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

В работе [377] синтезированы двух- и трехъядерные соединения меди(II) с 1-(*трет*-бутил)-1H-тетразолом  $[\text{Cu}_2\text{L}_8(\text{H}_2\text{O})_4](\text{BF}_4)_4$  и  $[\text{Cu}_3\text{L}_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_6$  с октаэдрической геометрией координационных узлов. В двухъядерном (симметрии  $\text{C}_i$ ) комплексном катионе  $[\text{Cu}_2\text{L}_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$  шесть тетразольных лигандов L монодентатно присоединяются атомом N(4), два лиганда L координируются как мостиковые к разным ионам меди(II) атомами N(3), N(4), две молекулы воды дополняют координационный полиэдр до октаэдрического (рис. 90). В линейном трехъядерном комплексном катионе  $[\text{Cu}_3\text{L}_6(\text{H}_2\text{O})_6]^{6+}$  (симметрии  $\text{S}_6$ ) соседние катионы меди(II) связаны тремя бидентатно-мостиковыми лигандами L через N(3), N(4); центральный

и концевые ионы меди находятся в октаэдрическом окружении – узлы  $\text{CuN}_6$  и  $\text{CuN}_3\text{O}_3$  соответственно. Измерения магнитной восприимчивости трехъядерного соединения (рис. 91) выявили слабое ферромагнитное взаимодействие между соседними парамагнитными ионами меди(II):  $J=2,2 \text{ см}^{-1}$ .

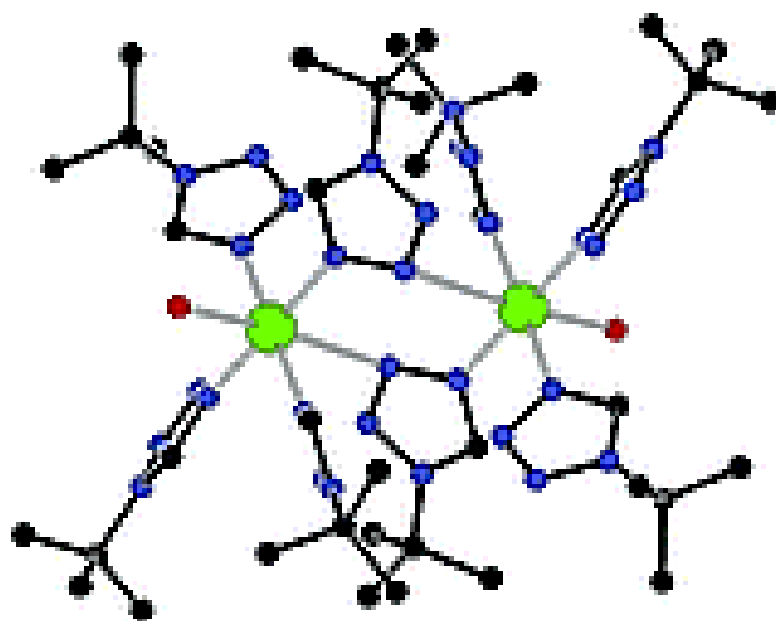


Рис. 90. Структура комплексного катиона  $[\text{Cu}_2\text{L}_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$

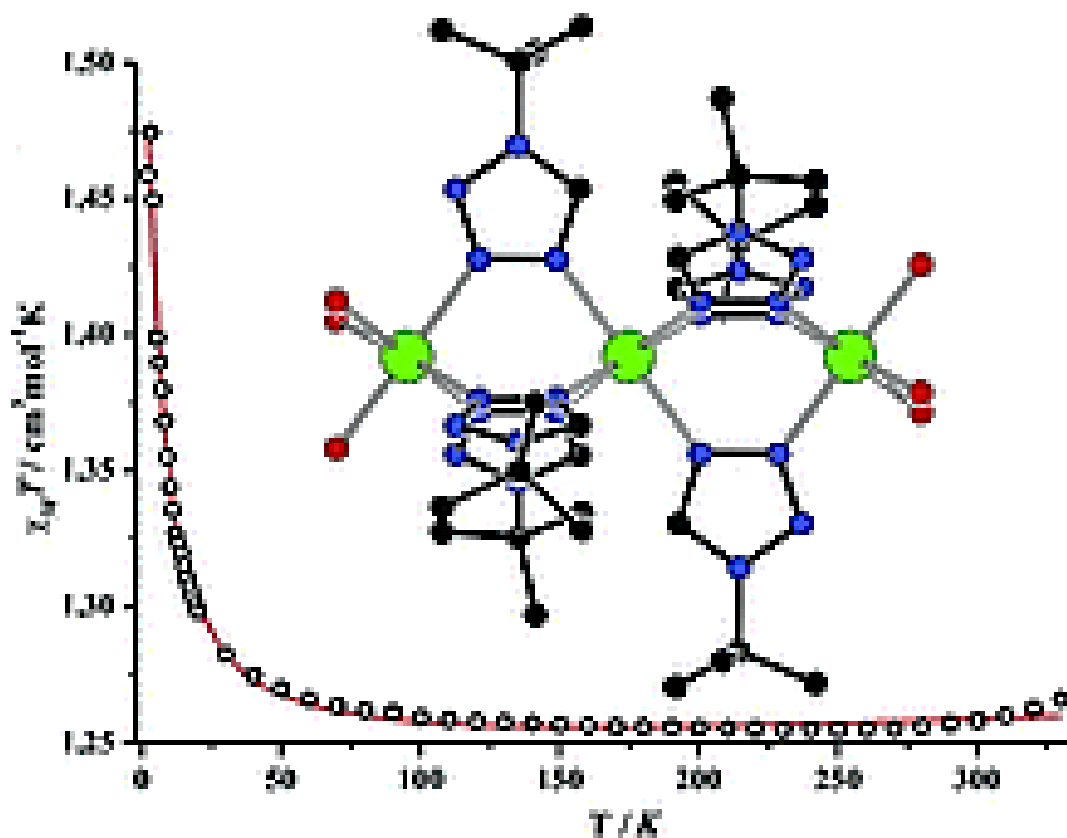


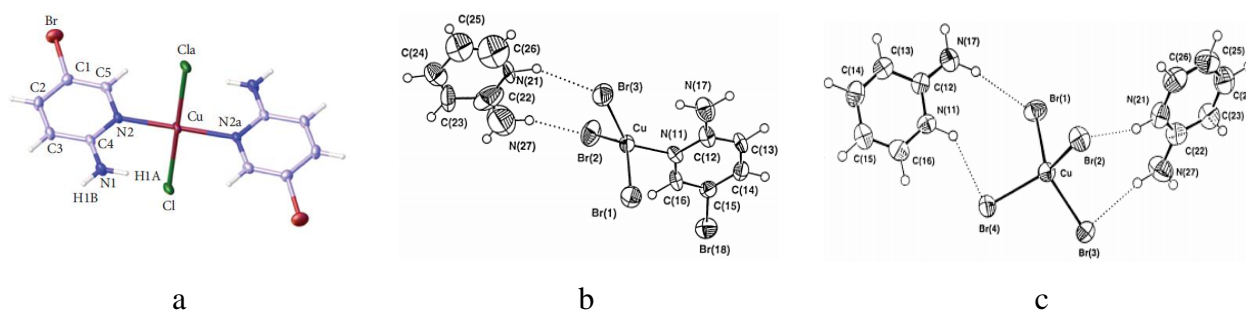
Рис. 91. Строение и магнитные свойства комплекса  $[\text{Cu}_3\text{L}_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_6$

#### 1.8.4. Комплексы 3d-металлов с лигандами пиридинового ряда и фенантролином

В зависимости от реакционных условий соединения пиридинового ряда могут образо-

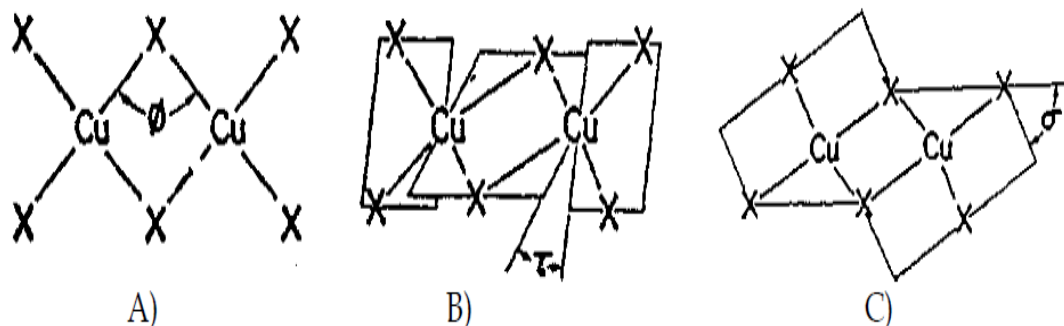
вывать соли пиридиния, двойные соли и координационные соединения d-металлов различного состава. Достаточно часто они образуют слоистые структуры, связанные электростатическими взаимодействиями, силами Ван-дер-Ваальса и взаимодействиями между  $\pi$ -системами ароматических колец. Измерения магнитной восприимчивости поликристаллических фаз, как правило, показывают, что соединения проявляют слабые антиферромагнитные обменные взаимодействия ( $J \sim -2 \text{ см}^{-1}$ ).

Так, в нейтральной среде лиганд 2-амино-5-бромопиридин [378] образует комплекс с хлоридом меди(II) состава  $[\text{Cu}(\text{L})_2\text{Cl}_2]$  [379], координационный узел в котором имеет структуру практически плоского квадрата с углами 88 и 92° (рис. 92a). В кислой среде этот лиганд частично протонируется по азоту гетероцикла, и в комплексе  $(\text{HL})[\text{Cu}(\text{L})\text{Br}_3]$  образуется тетраэдрически искаженный координационный узел (рис. 92b). В сильнокислой среде наблюдается полное вытеснение пиридина из внутренней координационной сферы и образование комплекса  $(\text{HL})_2[\text{CuBr}_4]$  [380] (рис. 93c). Измерения магнитной восприимчивости порошкообразных образцов показали, что два последних соединения проявляют слабые антиферромагнитные обменные взаимодействия ( $J = -1,20 \text{ см}^{-1}$  и  $-2,43 \text{ см}^{-1}$  соответственно).



**Рис. 92.** Строение комплекса хлорида меди(II) с 2-амино-5-бромопиридином составов  $[\text{Cu}(\text{L})_2\text{Cl}_2]$  (a),  $(\text{HL})[\text{Cu}(\text{L})\text{Br}_3]$  (b) и  $(\text{HL})_2[\text{CuBr}_4]$  (c)

В некоторых соединениях образуются биядерные комплексы  $\text{Cu}_2\text{X}_6$ , представляющие собой плоские, скрученные или сложенные фрагменты [381]. В таких структурах ионы меди(II) имеют КЧ = 4 и соединяются между собой галогенидными мостиками (рис. 93).



**Рис. 93.** Структурные типы  $\text{Cu}_2\text{X}_6$ : А) плоский, В) скрученный, С) сложенный

В плоской структуре каждый ион меди(II) имеет квадратную координацию [382,383] и характеризуется  $\theta$  – углом плоскости  $\text{Cu}^1\text{ClCu}^2$  [384,385]. Угол  $\theta$  находится в интервале

90 - 95° [386]. В димерах между ионами меди(II) проявляются обменные взаимодействия преимущественно антиферромагнитного характера [386,387].

$\text{Cu}_2\text{X}_6$  со скрученной структурой характеризуется углом скручивания между мостиковой плоскостью  $\text{Cu}_2\text{X}_2$  и двумя концевыми плоскостями  $\text{CuX}_2$ . Такие структуры чаще всего образуются в комплексах, содержащих крупные органические катионы с тенденцией к формированию водородных связей. Такие типы структур представлены в работах [388,389,390]. Геометрия соединений является промежуточной между плоско-квадратной и тетраэдрической. Для скрученного димера обменные взаимодействия носят преимущественно антиферромагнитный характер до  $\tau < 50^\circ$ , затем становятся ферромагнитными при  $\tau \sim 50^\circ$  и снова становятся антиферромагнитными при  $\tau \sim 85^\circ$  [389].

Третий тип – сложенная структура, в которой два концевых галогенид-иона (по одному для каждой стороны димера) выходят из плоскости соединения. Этот тип искажения характеризуется углом  $\sigma$  между центральной плоскостью  $\text{Cu}_2\text{X}_2$  и плоскостями концевых  $\text{CuX}_3$  [391]. Исследования показали, увеличение угла до  $95^\circ$  приводит к усилению антиферромагнитных обменных взаимодействий, а уменьшение угла до  $25^\circ$  – к появлению ферромагнитных взаимодействий [392].

Комплекс  $\text{Cu}(\text{nif})_2\text{Cl}_2$  [393] (**nif** = нифедипин = диметил-1,4-дигидро-2,6-диметил-4-(2-нитрофенил)-3,5-пиридиндикарбоксилат) также имеет плоско-квадратное строение с углами N-Cu-N и Cl-Cu-Cl  $180^\circ$ . Ион меди соединяется с двумя атомами азота пиридинового кольца двух разных лигандов и двумя концевыми атомами хлора (рис. 94). Изучение магнитных свойств комплекса в интервале 171-298 К показало, что образец является парамагнитным. В то же время зависимость  $\chi(1/T)$  подчиняется закону Кюри-Вейсса, константа спин-орбитального взаимодействия  $\lambda = -830 \text{ см}^{-1}$ .

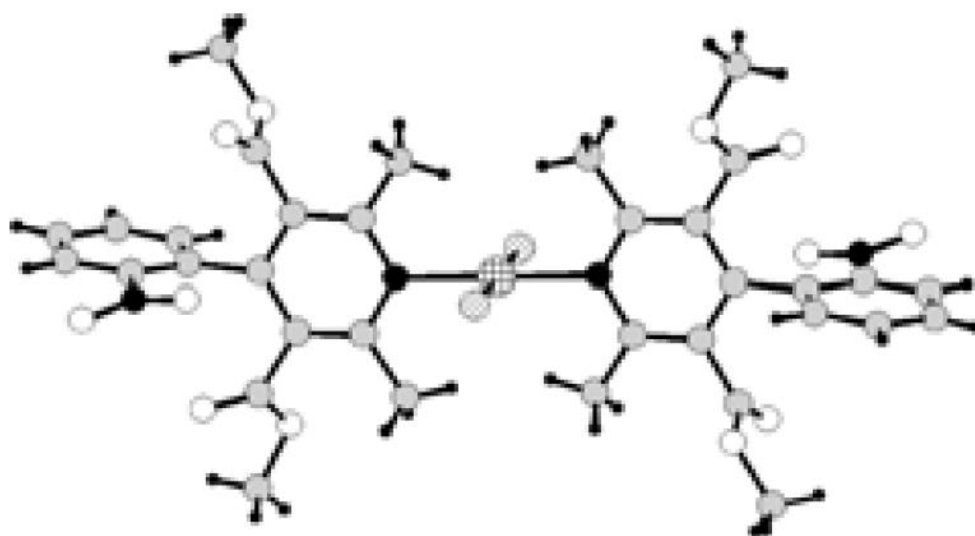


Рис. 94. Строение комплекса  $\text{Cu}(\text{nif})_2\text{Cl}_2$

Три комплекса состава  $[\text{CuL}_2]$  [394] (HL = основание Шиффа, полученное конденсацией 2-пиридинкарбоксальдегида с бензгидразидом или 4-метоксибензгидразидом,

или 4-диметиламинобензгидразидом) являются примерами искаженного октаэдра с узлом  $\text{CuN}_4\text{O}_2$ . Ион меди соединяется с атомом азота пиридинового кольца, атомом азота иминной группы и атомом кислорода карбонильной группы двух тридентатных лигандов  $\text{L}^-$  (рис. 95). Магнитные моменты твердых фаз комплексов при комнатной температуре находятся в диапазоне 1,90-2,08 М.Б.

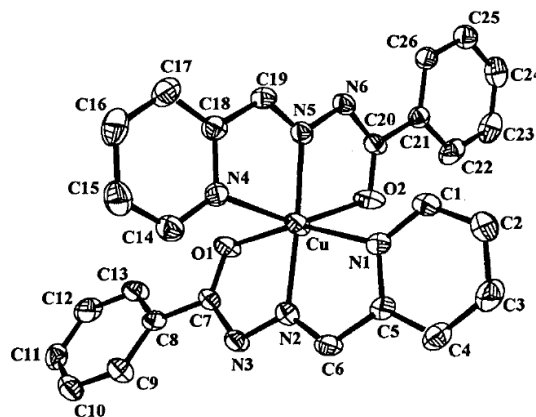


Рис. 95. Строение комплекса  $[\text{CuL}_2]$

В работе [395] рассматриваются два биядерных координационных соединения меди(II)  $[\text{Cu}_2(\text{brea})_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Cu}_2(\text{brma})_2(\mu\text{-ta})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с лигандами N,N-бис(2-пиридилметил)этиламин (**brea**) и N,N-бис(2-пиридилметил)метиламин (**brma**) соответственно, **ta** – терефталат дианион. Первый комплекс имеет квадратно-пирамидальную геометрию, КУ  $\text{CuN}_3\text{O}_2$ . Биядерное соединение содержит два фрагмента  $[\text{Cu}(\text{brea})]$ , соединенные мостиковым тетрадентатным оксалат-ионом (рис. 96a). Перхлорат-ионы и молекула воды занимают внешнесферное положение. Второе соединение имеет подобную квадратно-пирамидальную структуру, при этом в качестве тетрадентатного мостикового компонента в соединении выступает **ta** (рис. 96b). Для обоих соединений были сняты электронные спектры в растворе ДМСО. В них проявляются полосы при 312, 658 нм для первого соединения и 310, 630 нм для второго соответственно.

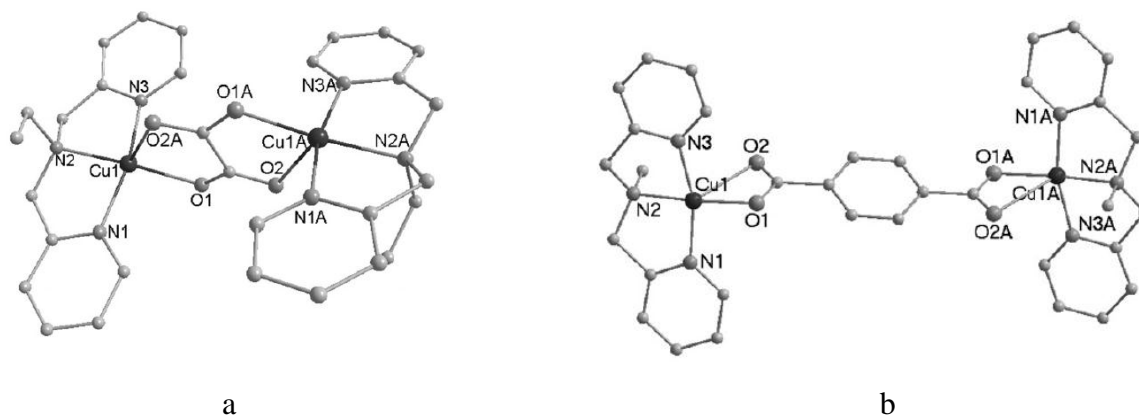


Рис. 96. Строение  $[\text{Cu}_2(\text{brea})_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)]^{2+}$  (a) и  $[\text{Cu}_2(\text{brma})_2(\mu\text{-ta})]^{2+}$  (b)

Соединения меди(II) с ди-2-пиридиламином (**dpa**) состава  $[\text{Cu}(\text{dpa})_2(\text{N}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-ox})(\text{dpa})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2$  получены в работе [396]. В первом комплексе к иону



меди(II) координируются четыре атома азота двух бидентантных лигандов и два атома азота двух азидных групп (рис. 97а). Кристаллизационные молекулы воды связывают нейтральные молекулы комплекса водородными связями, образуя 2D-слоистую структуру с сильными  $\pi$ - $\pi$ -стекинговыми взаимодействиями между соседними пиридиновыми кольцами. Второй комплекс состоит из centrosymmetric двухъядерного катиона и некоординированных анионов перхлората, собранных в 1D структуру посредством водородной связи с эффектом  $\pi$ - $\pi$ -стекинга (рис. 97b). Изучение магнитных свойств этого соединения указывает на очень сильное антиферромагнитное взаимодействие между внутримолекулярными Cu(II)-центрами, имеющими идеальную квадратно-пирамидальную геометрию координационного узла  $\text{CuN}_3\text{O}_2$ ,  $J = -382 \text{ см}^{-1}$ .

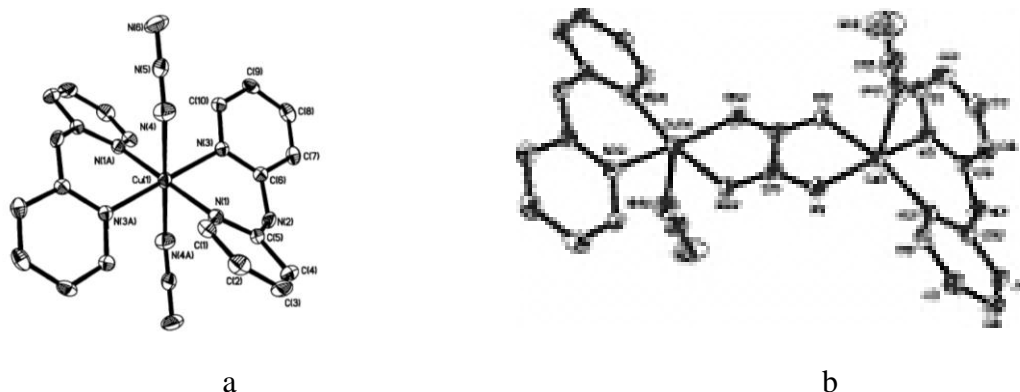


Рис. 97. Структура  $[\text{Cu}(\text{dpa})_2(\text{N}_3)_2]$  (a) и  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-ox})(\text{dpa})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$  (b)

По данным PCA [397,398] кристаллические структуры соединений  $[\text{CuCl}(\text{phen})_2]\text{I}\cdot\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{CuCl}(\text{phen})_2][\text{N}(\text{CN})_2]$  имеют тригонально-бипирамидальный координационный узел (рис. 98). В работе [399] исследованы комплексы  $[\text{CuCl}(\text{phen})_2][\text{BF}_4]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (1),  $[\text{CuCl}(\text{phen})_2][\text{PF}_6]$  (2),  $[\text{CuCl}(\text{phen})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (3),  $[\text{CuCl}(\text{phen})_2][\text{BPh}_4]$  (4). Комплексы 1-3 имеют тригонально-бипирамидальное, комплекс 4 – квадратно-пирамидальное строение координационного узла.

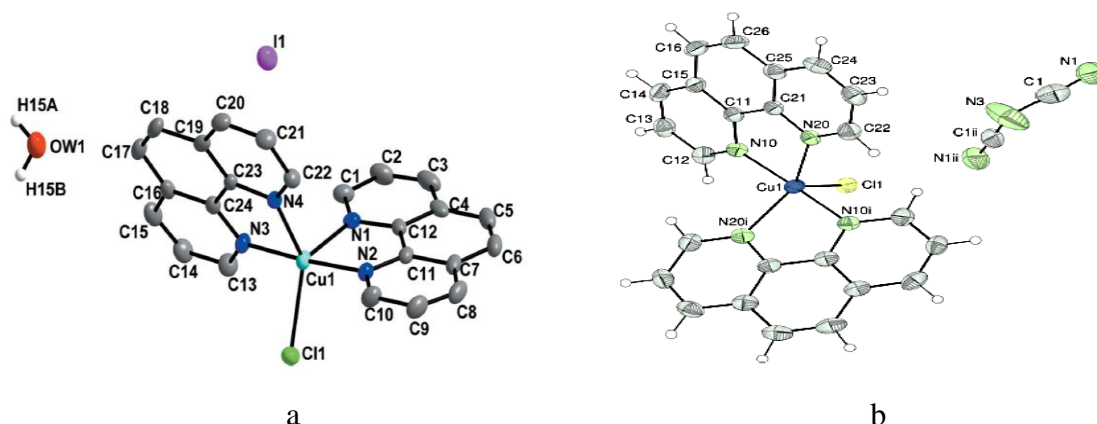


Рис. 98. Структура  $[\text{CuCl}(\text{phen})_2]\text{I}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (a) и  $[\text{CuCl}(\text{phen})_2][\text{N}(\text{CN})_2]$  (b)

В комплексе  $[\text{Cu}(\text{N}(\text{CN})_2)_2(\text{phen})_2]$  [400] ион меди координирован двумя бидентатно-циклическими молекулами фенантролина и двумя дицианамид-ионами в цис-положении, об-

разу вытянутый октаэдр (4+2) (рис. 99а).

Координационный полиэдр меди(II) в соединениях  $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{S}_4\text{O}_6)(\text{S}_8)$ ,  $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{BF}_4)_2$  с 1,10-фенантролином также имеет октаэдрическую координацию [401]. В обоих соединениях координационный узел  $\text{CuN}_6$  образован за счет шести атомов азота трех различных колец фенантролина. Кристаллическая структура  $[\text{Cu}(\text{phen})_3][\text{C}(\text{CN})_3]_2$  также представлена дискретными  $[\text{Cu}(\text{phen})_3]^{2+}$  катионами и  $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$  анионами [402]. Ион  $\text{Cu}(\text{II})$  координирует три бидентатно-циклических молекулы phen (рис. 99b). Вследствие эффекта Яна-Теллера две аксиальные связи Cu-N (2.219 (3) и 2.238 (3) Å) длиннее, чем четыре экваториальные Cu-N связи, которые в транс-положениях имеют почти одинаковые расстояния [2,066(3)/2,050(3) и 2,121(3)/2,121(3) Å].

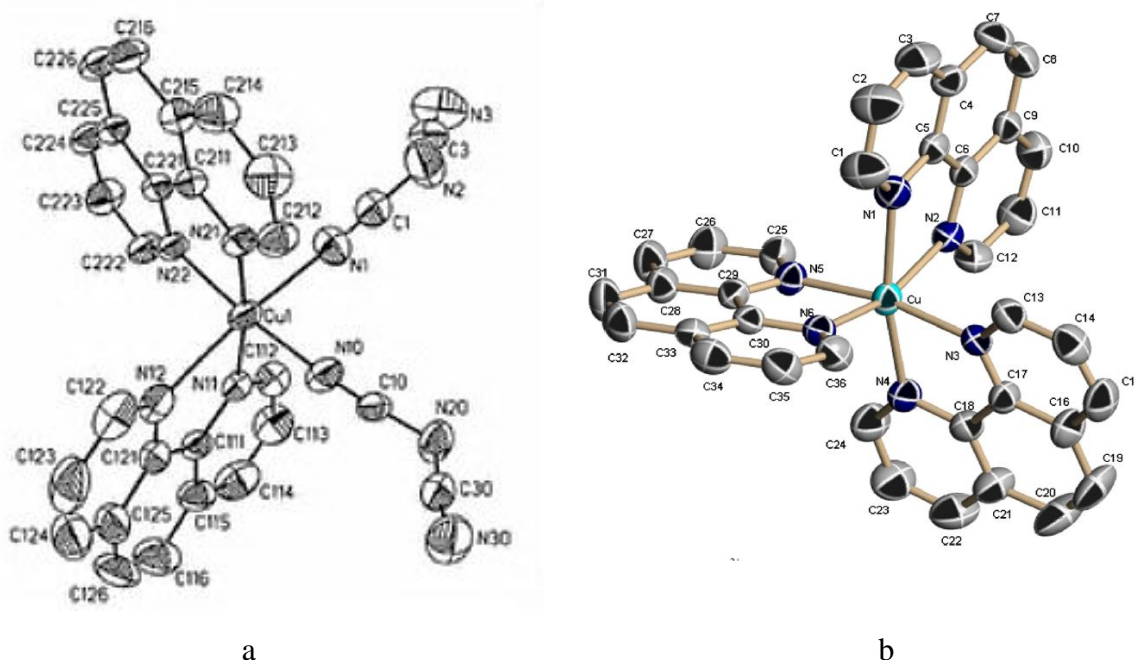


Рис. 99. Структура  $[\text{Cu}(\text{N}(\text{CN})_2)_2(\text{phen})_2]$  (a) и  $[\text{Cu}(\text{phen})_3]^{2+}$  (b)

### 1.8.5. Комплексы 3d-металлов с трис(пиразол-1-ил)метанами

Авторы работы [403] синтезировали ряд комплексов нитратов  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Cu}(\text{II})$  и  $\text{Zn}(\text{II})$  с  $\text{HC}(\text{pz})_3$ . Данные РСА показали, что лиганд координируется тридентатно-циклически тремя атомами азота пиразольных циклов. Все комплексы имеют состав  $[\text{M}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2](\text{NO}_3)_2$  и изоструктурны вышеописанному соединению  $\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2(\text{NO}_3)_2$ . Ионы металла в комплексах centrosymmetricны и имеют небольшое тригональное искажение октаэдрического полиэдра, за исключением медного комплекса, в котором проявляется эффект Яна-Теллера. Тридентатный лиганд создает относительно сильное поле, что согласуется с довольно короткими длинами связей металл-азот в комплексах  $\sim 2,0$  Å (две из связей Cu-N длиннее на 0,39 Å). В электронных спектрах комплексов, характерных для искаженно-октаэдрической конфигурации координационного полиэдра, присутствуют полосы d-d переходов из основного состояния  $^4\text{T}_{1g}$  для комплекса кобальта(II),  $^3\text{A}_{2g}$  для комплекса никеля(II),  $^2\text{E}_g$  для комплекса меди(II) в возможные возбужденные состояния, данные для которых представлены в табл. 8.

Параметры d-d переходов в комплексах  $[M\{HC(pz)_3\}_2](NO_3)_2$ 

$[Ni\{HC(pz)_3\}_2](NO_3)_2$		$[Co\{HC(pz)_3\}_2](NO_3)_2$		$[Cu\{HC(pz)_3\}_2](NO_3)_2$	
Терм	$\nu, \text{см}^{-1}$	Терм	$\nu, \text{см}^{-1}$	Терм	$\nu, \text{см}^{-1}$
$^3A_{2g}$	12200	$^4A_{1g}$	11500	$^2A_g$	9800
$^3E_g$	13150	$^4E_g$	12655	$^2B_g$	14700
$^1E_g$	13500		20015	$^2E_g$	16000
$^3A_{2g}$	18100		20230		17000
$^3E_g$	20800		20655		
$^1A_{1g}$	22300	$^4A_{2g}$	22150		
		$^4E_g$	23250		
Параметры Рака				g-фактор	
B=800	C=3500	B=845	C=3500	$g_{xy}=2,061$	$g_x=2,250$

В работе [331] получены координационные соединения Cu(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метаном. После смешивания метанольных растворов лиганда и соответствующей соли в стехиометрических соотношениях образовывались осадки состава  $[CuLX_2] \cdot nH_2O$  ( $L = HC(pz)_3$ ;  $X = Cl^-, Br^-, NO_3^-, CH_3COO^-, \frac{1}{2} SO_4^{2-}$  и  $n = 0, 1, 3$  или  $5$ ) и  $[CuL_2]X_2 \cdot nH_2O$  ( $Cl^-, Br^-, NO_3^-, ClO_4^-$  и  $n = 0$  или  $2$ ), а также  $[CuL(C_2O_4)]$ . Соединения были охарактеризованы методами ЭА, ИК и УФ/Вид-спектроскопии. В ИК-спектрах лиганда и комплексов присутствуют валентные колебания центральной метиновой группы в области  $3120 \text{ см}^{-1}$  и  $3080 \text{ см}^{-1}$  соответственно, что указывает на тридентатно-циклическую (триподальную) координацию лиганда к иону металла.

Комплексы состава  $[M\{HC(3,5-me_2pz)_3\}_2](BF_4)_2$  ( $M = Co, Ni, Cu$ ) были получены из растворов ТГФ при стехиометрическом соотношении реагентов. Они были охарактеризованы методами РСА и статической магнитной восприимчивости [404]. Структуры всех трех соединений изоморфны при 220 К (моноклинная сингония, пр.гр.  $C_{2/c}$ ). Координационный полиэдр имеет тригонально-искаженное октаэдрическое строение. Для полученных комплексов ниже 220 К обнаружен обратимый фазовый переход с изменением сингонии на триклинную (пр.гр.  $P\bar{1}$ ), что дает две кристаллографически независимые единицы комплекса внутри ячейки. Такое же изменение фазы (моноклинная  $\leftrightarrow$  триклинная) наблюдалось ранее для  $[Fe\{HC(3,5-me_2pz)_3\}_2](BF_4)_2$ , что приводило к СКО лишь 50 % комплекса, в то время как другая половина оставалась высокоспиновой. В температурном диапазоне от 5 до 350, 345 или 320 К для микрокристаллических образцов соединений Co(II), Ni(II), Cu(II) наблюдается выполнение закона Кюри без дальнедействующих магнитных обменных взаимодействий. Отмечается, что наблюдаемые фазовые переходы практически не влияют на магнитные свойства образцов,  $\mu_{эфф} = 4,56; 3,22; 1,85$  М.Б. соответственно (рис. 100). Значения константы спин-орбитального

взаимодействия для каждого свободного иона известны, так, например, для иона  $\text{Co(II)}$   $\lambda = -172 \text{ см}^{-1}$ . Связанные ионы характеризуются меньшими значениями  $\lambda$ , величина константы спин-орбитального взаимодействия для  $\text{Co(II)}$  в  $[\text{Co}(\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3)_2](\text{BF}_4)_2$  уменьшилась на 15% до  $\lambda = -146 \text{ см}^{-1}$ .

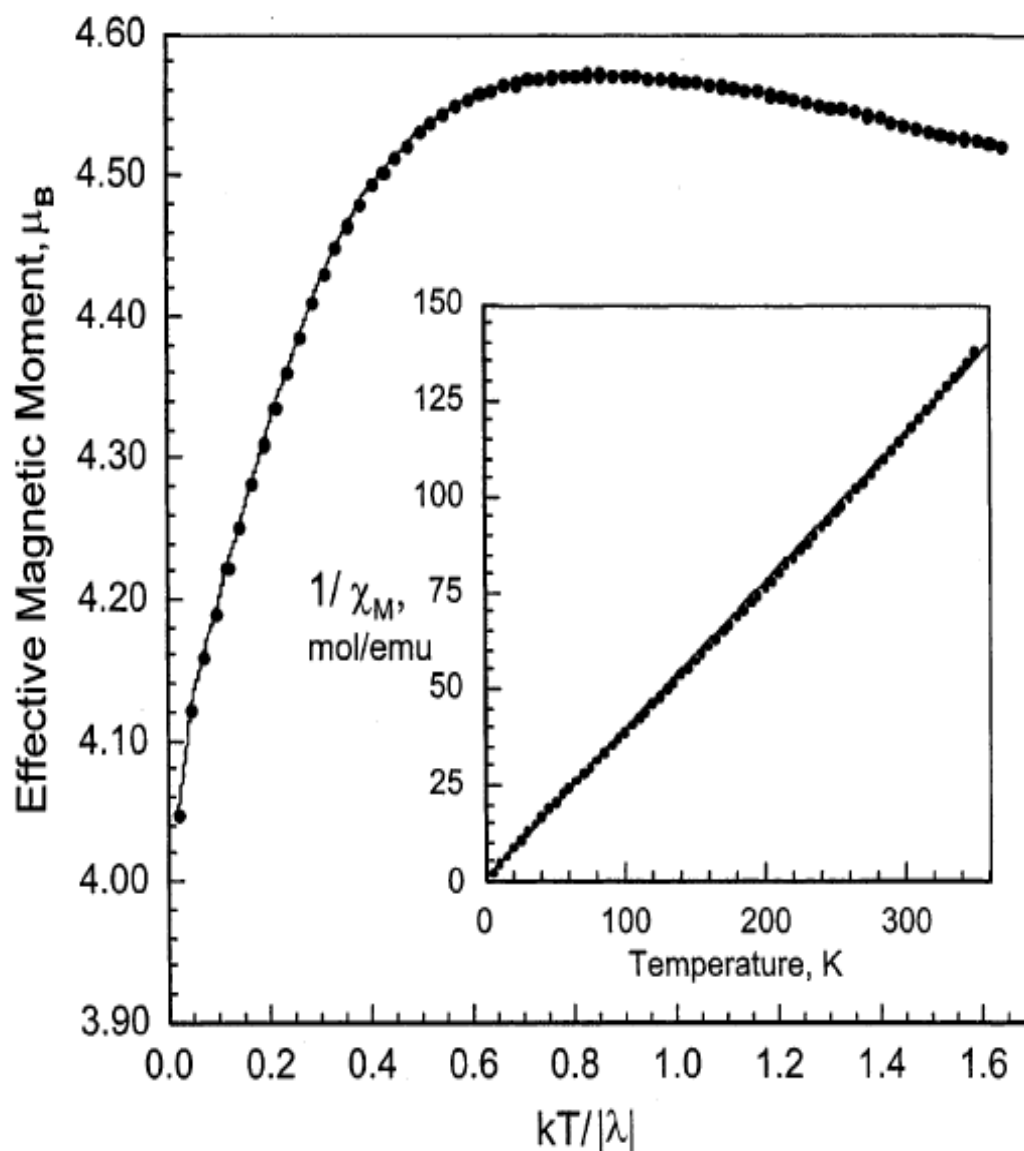


Рис. 100. Зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(kT/|\lambda|)$  и  $\chi_{\text{M}}^{-1}(T)$  (на вставке) для  $[\text{Co}(\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3)_2](\text{BF}_4)_2$

В обзоре [174] достаточно полно освещены последние достижения в области синтеза и исследования комплексов  $3d$ -металлов с *tris*(пиразол-1-ил)метанами.

## 1.9 Заключение

Как показывает анализ научной литературы, физико-химические свойства комплексов *3d*-металлов(II) во многом определяются особенностями их строения – моно-, би- или полиядерной структурой, типом геометрической конфигурации, длиной связей, характером взаимодействия металл-лиганд. Прямой ответ о строении координационных соединений дает РСА, однако получение монокристаллов иногда затруднительно, поэтому большую роль в определении их строения играют косвенные методы исследования, среди которых основное место занимает изучение спектральных и магнитных свойств. Выявление корреляций структура – спектральные свойства – магнитные характеристики позволяют описать структурные особенности комплексов, предсказать их физические свойства и возможные области применения.

Важной научной и практической задачей является синтез координационных соединений железа(II) с азотсодержащими лигандами, обладающих спин-кроссовером  $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ . Такие соединения обладают свойством молекулярной бистабильности, что является основой для их применения в различных сенсорах, материалах для устройств систем записи и хранения информации, дисплеев и т.п. Особый интерес вызывают соединения этого класса, в которых переход сопровождается термохромизмом – обратимым изменением цвета при нагревании и охлаждении.

Интерес к поиску магнитно-активных комплексов связан с тем, что до настоящего времени отсутствует общая теория спин-кроссовера. Несмотря на многообразие моделей, описывающих СКО в комплексах железа(II), не все экспериментальные данные могут быть объяснены. По мнению ведущих специалистов в данной области, расширение экспериментальных сведений о природе взаимодействий в твердом состоянии позволит более полно описать явление СКО [50,84,405].

В комплексах кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с азотсодержащими лигандами наблюдаются антиферро- или ферромагнитные обменные взаимодействия между парамагнитными ионами. Характер обменных взаимодействий зависит от состава комплекса (природы металла-комплексообразователя, лиганда, противоиона, кристаллизационного растворителя) и кристаллической структуры соединения. Кроме того, комплексы с азолами проявляют биологическую активность, в частности, они могут являться биомиметиками некоторых металлопротеинов, активаторами роста растений и ретардантами.

Изучение свойств комплексов меди(II), никеля(II) и кобальта(II) интересны не только для неорганической химии, но также для физики твердого тела и бионеорганической химии. Комплексные ионы меди и кобальта играют важную роль в катализе окислительно-восстановительных процессов. Накопленные данные свидетельствуют, что решающее значение в особенностях строения и свойств комплексов меди и кобальта имеют тип *d*-электронной оболочки катионов этих металлов, природа лиганда во внутренней сфере и тип ионов во внешней сфере. Электронная оболочка  $Co(II)$  ( $d^7$ ) обуславливает существование практиче-

ски правильных тетраэдрических и октаэдрических координационных полиэдров. Электронная оболочка Cu(II) ( $d^9$ ) ответственна за искажения симметрии координационного полиэдра и большую константу спин-орбитального взаимодействия, что затрудняет решение ряда вопросов строения комплексов. Исходя из этого, необходим поиск закономерностей состав-структура-свойство с использованием новых комплексов Cu(II).

Таким образом, несмотря на то, что на сегодняшний день магнитные свойства комплексов Fe(II), Co(II), Ni(II) и Cu(II) с различными производными N,O-гетероциклов активно изучаются, задача разработки методик синтеза новых комплексов, а также изучение их физико-химических свойств представляется актуальной.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

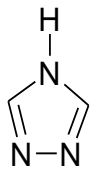
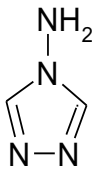
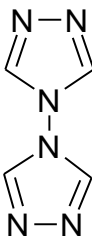
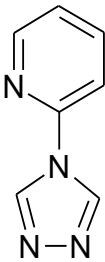
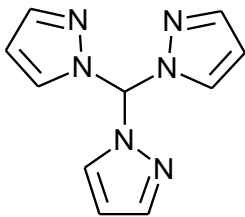
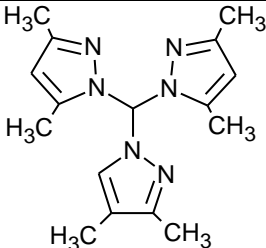
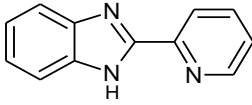
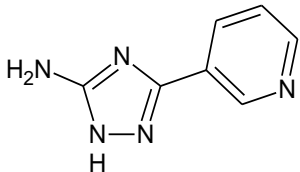
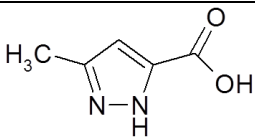
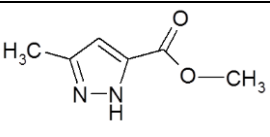
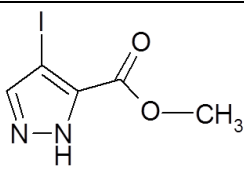
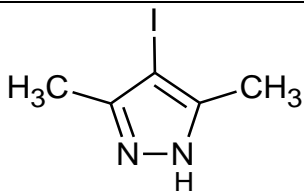
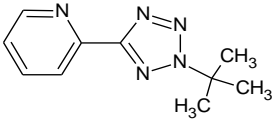
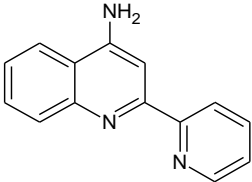
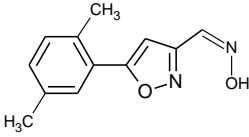
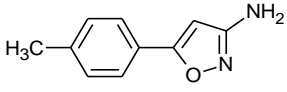
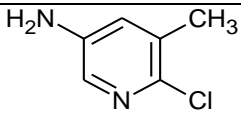
### 2.1. ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Для синтеза использовали  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  “ч”, перекристаллизованный из 0,1 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{NH}_4\text{NCS}$ ,  $\text{KNCS}$ ,  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuCO}_3$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  квалификации “х.ч.”;  $\text{NaReO}_4$ , марки “ч.д.а.”; аскорбиновую кислоту квалификации “мед”; конц. кислоты  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HClO}_4$  (х.ч.), этанол (ректификат), ацетон (ч.д.а.), гексан (ч.д.а.);  $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]\text{Br}$ ,  $\text{CHCl}_3$  квалификации “х.ч.”. 3-Амино-5-(4-метилфенил)изоксазол и 3-(гидроксииминометил)-5(2,5-диметилфенил)изоксазол, а также соли 7,8-дикарба-нидо-ундекаборат(-1) тетраметиламмония  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4](7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{12})$ , 1,5,6,10-тетрабром-7,8-дикарба-нидо-ундекаборат(-1) триметиламмония  $[\text{NH}(\text{CH}_3)_3](1,5,6,10\text{-Br}_4\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_8)$  и 1,5,6,10-тетраиод-7,8-дикарба-нидо-ундекаборат(-1) триметиламмония  $[\text{NH}(\text{CH}_3)_3](1,5,6,10\text{-I}_4\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_8)$  любезно предоставлены д.х.н., чл.-корр. НАН Беларуси В.И. Поткиным (Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск). В работе использовали пиразол (х.ч.), 2-пиперидин-2-ил-1Н-бензимидазол (х.ч.) фирмы Aldrich. 1,2,4-Триазол марки “ч” перекристаллизовывали из изопропилового спирта,  $T_{\text{пл}}=121\text{ }^\circ\text{C}$  ( $T_{\text{пл. лит.}} = 121\text{ }^\circ\text{C}$  [406]); 4-амино-1,2,4-триазол синтезировали по усовершенствованной методике, близкой к [407],  $T_{\text{пл.}}=82\text{-}83\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{пл. лит.}} = 83\text{ }^\circ\text{C}$  [408]; 4,4'-бис-1,2,4-триазол синтезировали согласно [409],  $T_{\text{пл.}} = 267\text{-}270\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{пл. лит.}} = 267\text{ }^\circ\text{C}$ ; 4-(пиридил-2)-1,2,4-триазол получали по методике [410],  $T_{\text{пл.}} = 160\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{пл. лит.}} = 169\text{ }^\circ\text{C}$ ; *трис*(пиразол-1-ил)метан синтезировали по усовершенствованной методике [411], близкой к [171],  $T_{\text{пл.}} = 103\text{-}105\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{пл. лит.}} = 105\text{ }^\circ\text{C}$ ; *трис*(3,5-диметилпиразол-1-ил)метан получали по методике, описанной в [171],  $T_{\text{пл.}} = 151\text{-}152\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{пл. лит.}} = 152,5\text{ }^\circ\text{C}$ ; 4-иодо-3,5-диметилпиразол синтезировали самостоятельно по близким методикам [412,413],  $T_{\text{пл.}} = 138\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{пл. лит.}} = 137\text{-}140\text{ }^\circ\text{C}$ . 5-Метоксикарбонил-4-иодопиразол, синтезированный впервые по методике, близкой к [414], охарактеризовали с помощью РСА,  $T_{\text{пл.}} = 192\text{-}193\text{ }^\circ\text{C}$ . Декагидро-клозо-декаборат калия  $\text{K}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ , додекагидро-клозо-додекаборат триэтиламмония  $[\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  и декахлоро-клозо-декаборат натрия  $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$  любезно предоставлены д.х.н., чл.-корр. РАН К.Ю. Жижиным (Институт общей и неорганической химии, г. Москва). Для перевода трудно-растворимой соли додекагидро-клозо-додекабората(2-) триэтиламмония в раствор смешивали 3 ммоль (1.02 г)  $[\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  и 6,5 ммоль (0.36 г)  $\text{KOH}$  в 10 мл воды и нагревали раствор до полного удаления триэтиламина. Полученный раствор  $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  нейтрализовывали до  $\text{pH}=7$  несколькими каплями раствора уксусной кислоты и упаривали. Соли  $\text{K}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ ,  $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  и  $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$  очищали перекристаллизацией из воды.  $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{dipic})_3] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  синтезирован к.х.н. Колоколовым Ф.А. (Кубанский государственный университет, г. Краснодар) по методике [415].

Структурные формулы лигандов и анионов приведены в табл. 9 и табл. 10.

Т а б л и ц а 9

Структурные формулы используемых лигандов

			
1,2,4-триазол	4-амино-1,2,4-триазол	4,4'-бис-1,2,4-триазол	4-(пиридил-2)-1,2,4-триазол
			
<i>трис</i> (пиразол-1-ил)метан	<i>трис</i> (3,5-диметилпиразол-1-ил)метан	2-пиридин-2-ил-1H-бензимидазол	5-амино-3-(пиридин-3-ил)-1H-1,2,4-триазол
			
3-карбокси-5-метилпиразол	3-метокси-карбонил-5-метилпиразол	4-иодо-3-метоксикарбонилпиразол	4-иодо-3,5-диметилпиразол
			
2-(2- <i>tert</i> -бутил-тетразол-5-ил)пиридин	4-амино-2-(пиридин-2-ил)-хинолин	3-(гидроксиимино-метил)-5(2,5-диметилфенил)изоксазол	3-амино-5-(4-метилфенил)изоксазол
			
5-амино-3-метил-2-хлоропиридин			



## Структурные формулы используемых анионов

7,8-дикарба-нидо-ундекаборат(-1)	1,5,6,10-тетрабром-7,8-дикарба-нидо-ундекаборат(-1)	1,5,6,10-тетраиод-7,8-дикарба-нидо-ундекаборат(-1)	декагидро(хлоро)-клозо-декаборат(-2)	додекагидро-клозо-додекаборат(-2)
14-галогеногексамолибдат(-2)	гексацианооксатиогексаренат(-2)	14-галогеногексавольфрадат(-2)	тетрацианохинодиметан (TCNQ)	Дицианамид
<i>n</i> -сульфонотиакаликс[4]арен	<i>n</i> -сульфоноткаликс[4]арен	2-нафталинсульфонат	лаурилсульфат (додецилсульфат)	
бис(1,3-дитиол-2-тион-4,5-дитиолато)никелат(II)	трис(пиридин-2,6-дикарбоксилато)европиат(III)	гидрофталат		

## 2.2. МЕТОДИКИ ИДЕНТИФИКАЦИИ И ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.2.1. Элементный анализ

Анализ на содержание железа, кобальта, никеля и меди в комплексах проводили трилонометрически после разложения проб при нагревании в смеси конц.  $H_2SO_4$  и конц.  $HClO_4$  (1:2). Анализ на содержание C, H, N выполняли на приборе CARLO Erba 1106 в НИОХ СО РАН, а также в лаборатории микроанализа ИНХ СО РАН на приборе EURO EA 3000 фирмы EuroVector (Италия).

Анализ на содержание аминогруппы в гетеролигандных комплексах  $Fe(Htrz)_{3x}(NH_2trz)_{3-3x}(NO_3)_2 \cdot H_2O$  ( $x=0,1; 0,2; 0,4; 0,8$ ) проводили методом кулонометрического титрования проб электрогенерируемым бромом. В качестве электролита использовали 1 М раствор  $KBr$  в фосфатном буфере ( $pH=8,2$ ). Индикацию точки эквивалентности осуществляли амперометрическим методом с двойным игольчатым платиновым электродом [416]. Погрешность определения содержания аминогруппы не превышала 2 %.

### 2.2.2. Спектроскопические методы

ИК-спектры поглощения регистрировали на спектрофотометрах Specord 75 IR в области  $400-3600\text{ см}^{-1}$ , Scimitar FTS 2000 в области  $400-4000\text{ см}^{-1}$ ; M-80 и Vertex-80 в области  $100-600\text{ см}^{-1}$  в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск) и FTIR спектрометре IRAffinity-1S (Shimadzu) в области  $400-4000\text{ см}^{-1}$  в ФГБОУ ВО «КНГУ» (г. Комсомольск-на-Амуре). Образцы готовили в виде суспензий в вазелиновом и фторированном маслах и в  $KBr$ .

ЯМР эксперименты проводили на спектрометре Bruker Avance-600, работающем при  $600,13\text{ МГц}$  ( $^1H$ ). Спектрометр был оснащен многоядерной зонной градиентной головкой Bruker. Эксперименты проводились при  $298\text{ К}$ . Спектры ЯМР регистрировали в  $D_2O$ . Химические сдвиги относились к сигналам для остаточных протонов дейтерированного растворителя  $D_2O$  ( $\delta_H = 4,70\text{ ppm}$ ). Спектры  $^1H$  ЯМР регистрировали для водного раствора  $[Fe\{HC(pz)_3\}_2]SiF_6$  ( $1,5 \cdot 10^{-3}\text{ М}$ ) и в присутствии TCAS, отношение  $TCAS:[Fe\{HC(pz)_3\}_2]^{2+}$  составляет 5:1.

Спектры диффузного отражения (СДО) снимали при комнатной температуре на спектрофотометре Unicam - 700A.

Мессбауэровские спектры комплексов измеряли при  $295\text{ К}$  на спектрометре NP-610 с источником  $^{57}Co(Rh)$ , значения химических сдвигов определяли относительно  $\alpha\text{-Fe}$ .

### 2.2.3. Статическая магнитная восприимчивость

Статическую магнитную восприимчивость поликристаллических образцов комплексов железа(II) измеряли в ИНХ СО РАН методом Фарадея в интервале температур  $78-500\text{ К}$ . Точность стабилизации напряженности поля составляла  $\sim 2\%$ . Температурная стабилизация образца с точностью  $\sim 1\text{ К}$  во время измерения осуществлялась с помощью ПИД-регулятора

DTB9696 фирмы Delta Electronics. Скорость нагрева (охлаждения) в области СКО составляла 0,5 град./мин. Температуры прямого ( $T_c \uparrow$ ) и обратного ( $T_c \downarrow$ ) переходов определяли по максимуму первой производной  $d\mu_{эфф}/dT$  как точку перегиба кривой  $\mu_{эфф}(T)$  или исходя из условия  $d^2(\chi T)/dT^2 = 0$ . При проведении исследований образцов, содержащих молекулы растворителя, изучаемые соединения помещались в запаянные кварцевые ампулы с воздушной атмосферой при атмосферном давлении. Для исследования десольватированных образцов они помещались в открытую кварцевую ампулу и вакуумировались в экспериментальном объеме установки до  $\sim 3 \cdot 10^{-2}$  Торр до постоянной массы, затем создавалась инертная атмосфера гелия при давлении  $\sim 5$  мм.рт.ст.

Статическая магнитная восприимчивость некоторых поликристаллических образцов была измерена в Институте химии ДВО РАН, г. Владивосток на SQUID-магнитометрах Quantum Design MPMS-5S (в магнитном поле 1 Тл) и MPMS-7XL (в магнитном поле от 0,5 до 5 Тл) в интервале температур 2-400 К, скорость нагрева 2 К/мин.

Магнитную восприимчивость остальных поликристаллических образцов исследовали с использованием систем изучения магнитных свойств соединений MPMS-5S и MPMS-XL фирмы "Quantum Design" в интервале 2—300 К в магнитном поле до 5 кЭ в Институте "Международный томографический центр" СО РАН, Новосибирск.

При вычислении парамагнитной составляющей молярной магнитной восприимчивости ( $\chi'$ ) вводили диамагнитные поправки согласно аддитивной схеме Паскаля [417]. В парамагнитной области определяли эффективный магнитный момент по уравнению

$$\mu_{эфф} = \sqrt{\frac{3k}{N_A \beta^2} \chi' T} = \sqrt{8\chi' T}$$

где  $\chi'$  – молярная магнитная восприимчивость, исправленная на диамагнетизм,  $k$  – постоянная Больцмана,  $N_A$  – число Авогадро,  $\beta$  – магнетон Бора.

#### 2.2.4. Рентгеноструктурный анализ (РСА)

Рентгеноструктурный анализ комплексов проводили в ИНХ СО РАН, г. Новосибирск по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD детектором, при температурах 150(2) К или (293(2)К) с использованием излучения молибденового анода ( $\lambda=0,71073$  Å) и графитового монохроматора.

РСА также проводили по стандартной методике при комнатной температуре на дифрактометрах SYNTEX P2<sub>1</sub> и ENRAF NONIUS. Использовано  $\text{CuK}\alpha$ -излучение ( $\lambda=1,54178$  Å). Интенсивности отражения измерены методом  $\theta$ -сканирования узких ( $0,5^\circ$ ) фреймов. Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [418]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [419,420]. Атомы водорода для органических лигандов уточ-

нены в приближении жесткого тела.

Также рентгеновские эксперименты проводили на дифрактометре D-500 (Siemens). Использовано  $\text{CuK}_\alpha$  - излучение с графитовым монохроматором на дифрагированном пучке. Высокотемпературные съемки выполнены в рентгеновской камере-пучке [421]. Скорость подъема температуры составляла 5 град/мин. Образец нагревали до 100° С на воздухе, проводили съемки нескольких дифрактограмм до прекращения изменений в них. Область анализируемых углов составляла 5-50 (2 $\theta$ ). Скорость сканирования 1 град/мин.

### **2.2.5. Рентгенофазовый анализ (РФА)**

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнен на дифрактометре PHILIPS-PW1700,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, сцинтилляционный детектор, шаг 0.015°, диапазон измерений 2 $\theta$  от 5 до 60°. Измерения проводились при комнатной температуре, в качестве внешнего стандарта использовали порошок кремния ( $a=5.4309 \text{ \AA}$ ).

### **2.2.6. Термический анализ**

Комплексный термический анализ соединений, содержащих воду, проводили в неизотермических условиях на дериватографе Паулик-Паулик-Эрдей на воздухе в кварцевых тиглях. Скорость нагрева 2,5 град/мин, эталон  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , навеска 50 мг.

Также термический анализ образцов проводили на приборе STA 409 PC Luxx NETZSCH, оснащенного печью из карбида кремния, работающей в диапазоне температур от комнатной до 1550 °С. Прибор позволяет одновременно проводить исследования методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследование образцов проводилось в воздушной среде при нагреве со скоростью 10 °С/ мин до 350 °С в алюминиевых тиглях.

### **2.2.7. Калориметрия**

Для измерения изобарной теплоёмкости ( $C_p$ ) импульсным методом в интервале от 2 до 350 К использовали вакуумный адиабатический калориметр с периодическим вводом тепла [124,422]. Среднее отклонение экспериментальных значений теплоёмкости от сглаженной кривой для пустой ампулы составляет 0,1 % в интервале 80-350 К.

### **2.2.8. Биологическая активность**

#### **2.2.8.1. Определение ретардантной активности**

1) Семена огурцов проращивали в 0,025 %-ных растворах органического лиганда (продукта конденсации формальдегида и 4-амино-1,2,4-триазола), его комплекса меди(II), а также в растворе известного активатора роста растений «Энерген» (ЗАО «ТПК Техноэкспорт», Россия) по методикам [423,424]. В качестве контроля использовали семена огурцов, замоченные в дистиллированной воде. На 4-е и 8-е сутки подсчитывали число проросших семян и измеряли длину корня у каждого проростка. На 15-е сутки измеряли длину стебля, корня и площадь поверхности листа взрослого растения.

#### 2.2.8.2. Определение перекисного окисления липидов (ПОЛ) в микросомах.

Микросомы получали из клеток печени крыс по методике [425]. В микросомах определяли показатели аскорбат-зависимого и НАДФН-зависимого перекисного окисления липидов по методу [426]. Растворы  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{I}_2$  1 мг/мл и 10 мг/мл готовили на физиологическом растворе при нагревании до 60°C.

#### 2.2.8.3. Определение глюкозооксидазной активности.

Глюкозооксидазную активность ферментов крови определяли на пуле сыворотки крови десяти здоровых молодых добровольцев возрастом 17-18 лет (5 женщин и 5 мужчин) при помощи тест-набора «Новоглюк-К,М» (фирма «Вектор Бест», Россия) согласно инструкции. Кровь брали утром натощак пункцией иглой из локтевой вены. Принцип метода заключается в фотометрическом определении при длине волны 510 нм (фотометр StatFax 1904+R) количества продукта ферментативного окисления глюкозы сыворотки крови. В контрольные пробы вносили по 2 мл реагента (включает оксидоредуктазы) и затем 0,02 мл сыворотки (включает субстрат глюкозу). В опытные пробы вносили по 2 мл реагента, затем 0,1 мл 1%-ого раствора  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{I}_2$ , который готовили на физиологическом растворе при нагревании до 60°C, и 0,02 мл сыворотки. Измерение оптической плотности проводили в опытных пробах до и после инкубации в течение 25 минут на водяной бане при 36 °С. Опытные пробы разделили на три группы по времени прединкубации реагента с  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{I}_2$ : 1) без прединкубации; 2) 10 минут; 3) 20 минут.

#### 2.2.9. **Получение термохромного акрилового лакокрасочного материала**

Термохромные лакокрасочные материалы, содержащие от 1 до 15 % пигмента  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2](\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  готовят смешением навесок пигмента с лакокрасочным материалом, изготовленным на основе акриловых сополимеров (рН<7, содержание рутильной формы  $\text{TiO}_2$  – 0 %, растворитель – вода) торговой марки DEKSD. Оценку влияния введения термохромных пигментов на основе координационных соединений железа(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метаном на характеристики ЛКМ и лакокрасочного покрытия (ЛКП) выполняли по ГОСТ 52020, ГОСТ 52491. Оценку внешнего вида ЛКП проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 52020, п. 9.3. ЛКМ наносили кистью на деревянные пластины. Эластичность пленки покрытия определяли по ГОСТ 6806-73. Адгезию ЛКП определяли по ГОСТ 15140 методом решетчатых надрезов. Затем визуально оценивали состояние покрытия по четырехбальной шкале (1 балл - нет признаков отслаивания; 2 балла - нарушение не более 5 % поверхности решетки, 3 балла - нарушение от 5 до 35 % поверхности; 4 балла - отслаивание покрытия, превышающее 35 % поверхности решетки). Массовую долю нелетучих веществ определяли по методике ГОСТ Р 52487. рН водного раствора определяли с помощью электронного рН-метра «Checker» (Маврикий). Раствор готовили путем смешения навески ЛКМ, равной 0,04 г, и воды в количестве 8 мл. ИК-спектры поглощения снимали на спектрометре

IRAffinity-1S (Shimadzu) в области 400-4000 см<sup>-1</sup>. Для проверки термохромных свойств образцы ЛКМ наносили на металлическую пластинку и нагревали до 200 °С.

## 2.3. МЕТОДИКИ СИНТЕЗА

### 2.3.1. КОМПЛЕКСЫ Fe(II) С 1,2,4-ТРИАЗОЛОМ И 4-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ

**Синтез 1-7.** Навески 2 ммоль (0.56 г) FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O и 0.1 г аскорбиновой кислоты растворяли совместно при нагревании в 10 мл воды, к раствору прибавляли раствор n<sub>c</sub> ммоль (m<sub>c</sub>, г) соли (см. табл. 11) в 10 мл воды, а затем раствор n<sub>L</sub> ммоль лиганда (m<sub>L</sub>, г) в 10 мл горячего этанола. После испарения избытка растворителей и охлаждения растворов выпадали осадки комплексов, которые отфильтровывали, промывали водой, затем этанолом.

Т а б л и ц а 11

Условия синтеза комплексов 1-7

№	Комплекс	соль	n <sub>c</sub>	m <sub>c</sub>	n <sub>L</sub>	m <sub>L</sub>	Цвет комплекса
1	Fe(Htrz) <sub>3</sub> SiF <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	4	0,72	6	0,41	белый
2	Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> SiF <sub>6</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	4	0,72	6	0,50	розовый
3	Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O	NH <sub>4</sub> PF <sub>6</sub>	12	1.96	6	0,50	белый
4	Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> (B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	NaB(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	12	4.11	6	0,50	белый
5	Fe(Htrz) <sub>3</sub> (ReO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	NaReO <sub>4</sub>	4	1.09	12	0.83	розовый
6	Fe(Htrz) <sub>3</sub> B <sub>12</sub> H <sub>12</sub> ·4H <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	3		16	1.10	белый
7	Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> B <sub>12</sub> H <sub>12</sub> ·5H <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	3		16	1.34	белый

Для 1 найдено, %: C 17.5; H 2.6; N 29.4; Fe 13.4.

Для C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>F<sub>6</sub>N<sub>9</sub>OSiFe вычислено, %: C 17.0; H 2.6; N 29.7; Fe 13.2.

Для 2 найдено, %: C 16.1; H 2.7; N 37.3; Fe 12.2.

Для C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>F<sub>6</sub>N<sub>12</sub>SiFe вычислено, %: C 16.0; H 2.7; N 37.3; Fe 12.4.

Для 3 найдено, %: C 11.2; H 2.2; N 28.2; Fe 9.5.

Для C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>F<sub>12</sub>N<sub>12</sub>O<sub>0.5</sub>PFe вычислено, %: C 11.9; H 2.2; N 27.8; Fe 9.3.

Для 4 найдено, %: C 73.2; H 5.3; N 17.7; Fe 6.0.

Для C<sub>54</sub>H<sub>52</sub>B<sub>2</sub>N<sub>12</sub>Fe вычислено, %: C 70.0; H 5.5; N 17.8; Fe 5.9.

Для 5 найдено, %: C 10.2; H 1.8; N 16.1; Fe 7.7.

Для C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>FeN<sub>9</sub>O<sub>8</sub>Re<sub>2</sub> вычислено, %: C 9.4; H 1.2; N 16.5; Fe 7.3.

Для 6 найдено, %: C 14.9; H 5.9; N 25.4; Fe 12.2.

Для C<sub>6</sub>H<sub>29</sub>FeN<sub>9</sub>O<sub>4</sub>B<sub>12</sub> вычислено, %: C 15.1; H 6.1; N 26.4; Fe 11.7.

Для 7 найдено, %: C 15.8; H 5.2; N 30.5; Fe 11.3.

Для C<sub>6</sub>H<sub>34</sub>FeN<sub>12</sub>O<sub>5</sub>B<sub>12</sub> вычислено, %: C 13.3; H 6.3; N 31.1; Fe 10.3.

**Синтез  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  (8).** К горячему раствору 3 ммоль (0,83 г)  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в 8-10 мл воды, подкисленной двумя каплями  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , прибавляли горячий раствор 24 ммоль (2,02 г)  $\text{NH}_2\text{trz}$  в этаноле. Сразу после смешивания исходных растворов выпадал белый осадок, который после охлаждения становился розовым. Осадок отфильтровывали и промывали несколько раз этанолом.

Для **8** найдено, %: С 16.6; Н 3.0; N 39.0; Fe 13.4.

Для  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{FeN}_{12}\text{O}_5\text{S}$  вычислено, %: С 17.1; Н 3.3; N 39.8; Fe 13.2.

**Синтез 9-11.** Навеску 2 ммоль (0,56 г)  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  растворяли совместно с 0,1 г аскорбиновой кислоты в 7-10 мл 0,1 М раствора кислоты НХ (см. табл. 12),  $n_c$  ммоль ( $m_c$ , г) соли растворяли отдельно в 10 мл того же растворителя. Смешивали растворы медленно, выдерживали при комнатной температуре в течение 3 ч, отфильтровывали, а к маточнику прибавляли раствор  $n_L$  ммоль лиганда ( $m_L$ , г) в 10 мл этанола. После удаления избытка растворителя и охлаждения раствора выпадали осадки комплексов белого цвета, которые постепенно превращались в розовые. Осадки отфильтровывали, промывали 0,1 М раствором НХ и этанолом.

Т а б л и ц а 12

Условия синтеза комплексов 9-11

№	Комплекс	кислота НХ	соль	$n_c$	$m_c$	$n_L$	$m_L$	Цвет комплекса
9	$\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{Cl}_2\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	HCl	$\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2	0,49	20	1,38	розовый
10	$\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	HCl	$\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2	0,49	20	1,68	розовый
11	$\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{Br}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	HBr	KBr	12		20	1,38	розовый

Для **9** найдено, %: С 19.2; Н 2.8; N 33,5; Fe 15.2.

Для  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{C}_{12}\text{FeN}_9\text{O}_{1.5}$  вычислено, %: С 20.0; Н 3.4; N 34,9; Fe 15.5.

Для **10** найдено, %: С 17.4; Н 3.7; N 39,7; Fe 13.7.

Для  $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{C}_{12}\text{FeN}_{12}\text{O}_2$  вычислено, %: С 17.4; Н 3.9; N 40,5; Fe 13.5.

Для **11** найдено, %: С 16.8; Н 3.5; N 25.4.

Для  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}_2\text{FeN}_9\text{O}_2$  вычислено, %: С 15.7; Н 2.9; N 27.5.

**Синтез 12-14.** 2 ммоль (0.56 г)  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (с добавлением 0.1 г аскорбиновой кислоты) и 2 ммоль (0.52 г)  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  растворяли отдельно в 5 мл  $\text{H}_2\text{O}$  при нагревании на водяной бане. Проводили осаждение  $\text{BaSO}_4$  и выдерживали раствор с осадком в течение 3 ч. Осадок  $\text{BaSO}_4$  отфильтровывали, к раствору  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  прибавляли водный раствор  $n_c$  ммоль ( $m_c$ , г) соли (см. табл. 13) и раствор  $n_L$  ммоль ( $m_L$ , г) лиганда в 5 мл этанола. Сразу после смешивания растворов выпадал осадок, который выдерживали в растворе при перемешивании на магнитной мешалке в течение часа, отфильтровывали, промывали несколько раз водой и этанолом, высушивали вначале на воздухе, а затем в эксикаторе над ангидроном.

## Условия синтеза комплексов 12-14

№	Комплекс	соль	n <sub>c</sub>	m <sub>c</sub>	n <sub>L</sub>	m <sub>L</sub>	Цвет комплекса
12	$\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{ReO}_4)_2$	$\text{NaReO}_4$	4	1,09	12	1,01	белый
13	$[\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$	$\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$	3	1,50	12	0,84	белый
14	$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$	3	1,50	12	1,01	белый

Для **12** найдено, %: С 9,1; Н 1,2; N 21,0; Fe 6,7.

Для  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{FeN}_{12}\text{O}_8\text{Re}_2$  вычислено, %: С 8,9; Н 1,5; N 20,8; Fe 6,9.

Для **13** найдено, %: С 10,4; Н 1,2; N 17,4; Fe 7,5.

Для  $\text{C}_6\text{H}_9\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}\text{FeN}_9$  вычислено, %: С 9,9; Н 1,3; N 17,4; Fe 7,7.

Для **14** найдено, %: С 8,9; Н 2,0; N 19,8; Fe 7,0.

Для  $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}\text{FeN}_{12}\text{O}_2$  вычислено, %: С 8,9; Н 2,0; N 20,8; Fe 6,9.

**Синтез  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{NCS})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (15).** Растворяли 2 ммоль (0,63 г)  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и 8 ммоль (0,61 г)  $\text{NH}_4\text{NCS}$  в 20 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и упаривали полученный раствор досуха для удаления аммиака. Осадок растворяли в 10 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и прибавляли к 5 мл горячего раствора, содержащего 2 ммоль  $\text{FeSO}_4$  и 0,1 г аскорбиновой кислоты. Образовавшийся осадок  $\text{BaSO}_4$  отфильтровывали, к раствору  $\text{Fe}(\text{NCS})_2$  прибавляли раствор 20 ммоль (1,68 г)  $\text{NH}_2\text{trz}$  в 5 мл этанола. Сразу после смешивания растворов выпадал розовый осадок, который отфильтровывали, промывали водой, затем этанолом.

Для **15** найдено, %: С 22,5; Н 2,7; N 45,8; Fe 12,9.

Для  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{FeN}_{14}\text{S}_2$  вычислено, %: С 22,6; Н 2,9; N 46,2; Fe 13,2.

Вещества **1 – 15** высушивали на воздухе. Выход продуктов составлял 70-85 % от теоретического.

**2.3.2. КОМПЛЕКСЫ Fe(II) С 4,4'-БИС-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ**

**Синтез  $\text{Fe}(\text{bitrz})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (16).** 2 ммоль (0,56 г)  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (с добавлением 0,1 г аскорбиновой кислоты) и 2 ммоль (0,52 г)  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  растворяли отдельно в 10 мл 0,1 М  $\text{HNO}_3$  при нагревании на водяной бане. Проводили осаждение  $\text{BaSO}_4$  и выдерживали раствор с осадком в течение 3 ч. Осадок  $\text{BaSO}_4$  отфильтровывали, к раствору  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  прибавляли раствор 4 ммоль (0,54 г)  $\text{bitrz}$  в 10 мл горячей смеси этанол - вода (1:1). После удаления избытка растворителя и охлаждения раствора выпадал белый осадок комплекса. Далее синтез проводили как при синтезе **1**.

Для **16** найдено, %: С 18,7; Н 2,8; N 38,3; Fe 10,6.

Для  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_{14}\text{O}_9\text{Fe}$  вычислено, %: С 19,0; Н 2,8; N 38,7; Fe 11,0.



**Синтез  $\text{Fe}(\text{bitrz})_2(\text{NCS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (17).** К горячему раствору, содержащему 2 ммоль  $\text{FeSO}_4$  и 0.1 г аскорбиновой кислоты, прибавляли 12 ммоль (1,17 г)  $\text{KNCS}$ , а затем горячий раствор 4 ммоль  $\text{bitrz}$  в 10 мл смеси этанол - вода (1:1). Осадок бежевого цвета выделяли в тех же условиях, что и в предыдущем синтезе.

Для **17** найдено, %: С 25.8; Н 2.0; N 42.6; Fe 11.8.

Для  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_{14}\text{OS}_2\text{Fe}$  вычислено. %: С 26.0; Н 2.2; N 42.4; Fe 12.1.

### 2.3.3. КОМПЛЕКСЫ $\text{Fe}(\text{II})$ , $\text{Co}(\text{II})$ , $\text{Ni}(\text{II})$ , $\text{Cu}(\text{II})$ С 4-(ПИРИДИЛ-2)-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ

**Синтез  $[\text{Fe}_3(\text{pytrz})_8(\text{H}_2\text{O})_4]\text{A}_6$ ,  $\text{A} = \text{NO}_3^-$ (18),  $\text{ClO}_4^-$ (19),  $\text{Br}^-$ (20).** 2 ммоль (0,56 г)  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (с добавлением 0.1 г аскорбиновой кислоты) и 2 ммоль соли бария (0,52 г  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , 0,67 г  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ) растворяли отдельно в 5 мл 0.1М кислоты ( $\text{HNO}_3$  или  $\text{HClO}_4$ , соответственно) при нагревании на водяной бане. Проводили осаждение  $\text{BaSO}_4$  и выдерживали раствор с осадком в течение 3 ч. Осадок  $\text{BaSO}_4$  отфильтровывали, получая таким образом раствор  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  или  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ . Для получения раствора  $\text{FeBr}_2$  2 ммоль (0,56 г)  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и 0,1 г аскорбиновой кислоты растворяли в 7-10 мл 0,1 М  $\text{HBr}$ , к этому раствору прибавляли 12 ммоль  $\text{KBr}$ . К полученному раствору  $\text{FeA}_2$  прибавляли горячий спиртовый раствор 4-(пиридил-2)-1,2,4-триазола (8 ммоль, 1,17 г). Удаляли избыток растворителя упариванием на водяной бане, охлаждали. Из растворов выпадали белые осадки, с которыми поступали как при синтезе **1**.

Для **18** найдено, %: С 37.3; Н 3.2; N 27.6; Fe 9.5;  $\text{H}_2\text{O}$  4,0.

Для  $\text{C}_{56}\text{H}_{56}\text{N}_{38}\text{O}_{22}\text{Fe}_3$  вычислено, %: С 37.8; Н 3.2; N 29.9; Fe 9.4;  $\text{H}_2\text{O}$  4,0.

Для **19** найдено, %: С 33.7; Н 2.2; N 22.4; Fe 8.3.

Для  $\text{C}_{56}\text{H}_{56}\text{N}_{32}\text{Cl}_6\text{O}_{28}\text{Fe}_3$  вычислено, %: С 33.5; Н 2.8; N 22.4; Fe 8.4.

Для **20** найдено, %: С 36.4; Н 3.1; N 23.1; Fe 9.1.

Для  $\text{C}_{56}\text{H}_{56}\text{N}_{32}\text{Br}_6\text{O}_4\text{Fe}_3$  вычислено, %: С 35.6; Н 3.0; N 23.7; Fe 8.9.

**Синтез  $[\text{M}_3(\text{pytrz})_8(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_6$ ,  $\text{M} = \text{Co}(\text{II})$  (21),  $\text{Ni}(\text{II})$  (22),  $\text{Cu}(\text{II})$  (23).** Горячий этанольный раствор 4-(пиридил-2)-1,2,4-триазола (3 ммоль, 0,44 г) быстро прибавляли к водному раствору, содержащему 1 ммоль соли металла (0,29 г  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0,29 г  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0,24 г  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) в 3 мл воды. Удаляли избыток растворителя упариванием на водяной бане, охлаждали. Из раствора выпадали осадки комплексов нитратов  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$  и  $\text{Cu}(\text{II})$  с  $\text{pytrz}$  - желтого, сиреневого и голубого цвета соответственно. Далее синтез проводили как при синтезе **1**.

Монокристаллы **23** были получены при медленной кристаллизации данного соединения из водного раствора в течение месяца при комнатной температуре.

Для <b>21</b> найдено, %:	C 36.8; H 2.9; N 29.1; Co 9.5.
Для C <sub>56</sub> H <sub>56</sub> N <sub>38</sub> O <sub>22</sub> Co <sub>3</sub> вычислено, %:	C 37.6; H 3.2; N 29.7; Co 9.9.
Для <b>22</b> найдено, %:	C 37.0; H 3.0; N 29.3; Ni 9.3; H <sub>2</sub> O 4.0.
Для C <sub>56</sub> H <sub>56</sub> N <sub>38</sub> O <sub>22</sub> Ni <sub>3</sub> вычислено, %:	C 37.6; H 3.2; N 29.7; Ni 9.8; H <sub>2</sub> O 4.0.
Для <b>23</b> найдено, %:	C 37.3; H 3.1; N 29.3; Cu 10.6; H <sub>2</sub> O 5.0.
Для C <sub>56</sub> H <sub>56</sub> N <sub>38</sub> O <sub>22</sub> Cu <sub>3</sub> вычислено, %:	C 37.3; H 3.1; N 29.5; Cu 10.6; H <sub>2</sub> O 4.0.

**Синтез [Ni<sub>3</sub>(pytrz)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> (24).** 0,15 ммоль (0,27 г) соединения **22** растворили в 10 мл раствора HNO<sub>3</sub> (C<sub>к-ты</sub> = 6 моль/л). При медленной кристаллизации в течение двух недель при комнатной температуре из раствора выпал темно-сиреневый кристаллический осадок, с которым поступили как при синтезе **1**. Из массы осадка отобрали монокристалл **24**, пригодный для РСА.

#### 2.3.4. КОМПЛЕКС Fe(II) С 5-АМИНО-3-(ПИРИДИЛ-3)-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ

**Синтез [Fe(NH<sub>2</sub>pytrz)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·2C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (25).** 1 ммоль (0,28 г) FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (с добавлением 0,05 г аскорбиновой кислоты) и 2 ммоль соли KCNS (0,19 г) растворяли в 2 мл воды. К полученному раствору прибавляли горячий спиртовый раствор 5-амино-3-(пиридил-3)-1,2,4-триазола (4 ммоль, 0,64 г) и охлаждали. При медленной кристаллизации в течение недели при комнатной температуре из раствора выпал белый кристаллический осадок, с которым поступили как при синтезе **1**. Из массы осадка отобрали монокристалл **25**, пригодный для РСА.

#### 2.3.5. КОМПЛЕКС Fe(III) С 4-АМИНО-2-(ПИРИДИЛ-2)-ХИНОЛИНОМ

**Синтез (NH<sub>2</sub>pyquH)<sub>3</sub>[Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·8H<sub>2</sub>O (26).** 1 ммоль (0,28 г) FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (с добавлением 0,1 г аскорбиновой кислоты) растворяли в 2 мл воды. К полученному раствору прибавляли горячий спиртовый раствор 4-амино-2-(пиридил-2)-хинолина (3 ммоль, 0,66 г). Раствор очень быстро приобретал темно-коричневую окраску, что свидетельствует об окислении железа. При медленной кристаллизации в течение нескольких дней при комнатной температуре из раствора выпало несколько белых кристаллов, пригодных для РСА.

#### 2.3.6. ГЕТЕРОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА(II) С 1,2,4-ТРИАЗОЛАМИ

**2.3.6.1. Синтез Fe(Htrz)<sub>3x</sub>(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3-3x</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (x=0,1 (27); 0,2 (28); 0,4 (29); 0,8 (30)).** Навески 2 ммоль (0,56 г) FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O и 0,1 г аскорбиновой кислоты растворяли в 5-7 мл 0,1 М HNO<sub>3</sub> при нагревании на водяной бане. К этому раствору медленно при перемешивании прибавляли горячий раствор 2 ммоль (0,52 г) Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в 10 мл того же растворителя. Раствор с выпавшим осадком BaSO<sub>4</sub> выдерживали в течение 3ч, затем осадок отфильтровывали. К полученному раствору Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> прибавляли раствор, содержащий 6x ммоль Htrz и 6(1-x) ммоль NH<sub>2</sub>trz в 5-7 мл горячего этанола. Из раствора постепенно выпадал осадок белого цвета, который с течением времени превращался в розовый. Раствор с выпавшим осадком перемешивали

на магнитной мешалке в течение 5 ч при комнатной температуре. Осадки отфильтровывали, промывали несколько раз этанолом, высушивали на воздухе. Выход составлял 70-80 % от теоретического.

Значения  $x$  были определены тремя методами: с помощью ИК- спектроскопии, кулонометрии (табл. 14) и элементного анализа (табл. 15).

Т а б л и ц а 14

**Определение значений  $x$  в составе гетеролигандных комплексов  $\text{Fe}(\text{Htrz})_{3x}(\text{NH}_2\text{trz})_{3-3x}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с помощью ИК-спектроскопии (1) и кулонометрии (2)**

№	Значение $x$ , взятое для синтеза	Значение $x$ , найденно		$x \pm 0,1$ в составе фазы	Состав фазы
		1	2		
27	0,1	0,2	0,1	0,1	$\text{Fe}(\text{Htrz})_{0,3}(\text{NH}_2\text{trz})_{2,7}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
28	0,2	0,2	0,2	0,2	$\text{Fe}(\text{Htrz})_{0,6}(\text{NH}_2\text{trz})_{2,4}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
29	0,5	0,5	0,4	0,4	$\text{Fe}(\text{Htrz})_{1,2}(\text{NH}_2\text{trz})_{1,8}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
30	0,8	0,8	0,8	0,8	$\text{Fe}(\text{Htrz})_{2,4}(\text{NH}_2\text{trz})_{0,6}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	0,9	0,8	0,8	0,8	$\text{Fe}(\text{Htrz})_{2,4}(\text{NH}_2\text{trz})_{0,6}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Т а б л и ц а 15

**Результаты элементного анализа  $\text{Fe}(\text{Htrz})_{3x}(\text{NH}_2\text{trz})_{3-3x}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$**

№	Состав фазы	$x \pm 0,1$	Найдено/вычислено, %			
			Fe	C	H	N
27	$\text{Fe}(\text{Htrz})_{0,3}(\text{NH}_2\text{trz})_{2,7}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,1	12,6	16,2	2,9	43,1
			12,5	16,2	3,1	43,1
28	$\text{Fe}(\text{Htrz})_{0,6}(\text{NH}_2\text{trz})_{2,4}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,2	12,6	15,7	2,7	42,0
			12,7	16,3	3,1	42,6
29	$\text{Fe}(\text{Htrz})_{1,2}(\text{NH}_2\text{trz})_{1,8}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,4	12,8	16,6	2,7	40,1
			12,9	16,7	3,0	41,5
30	$\text{Fe}(\text{Htrz})_{2,4}(\text{NH}_2\text{trz})_{0,6}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,8	13,6	17,7	2,6	38,5
			13,5	17,4	2,8	39,2

**2.3.6.2. Синтез  $\text{Fe}(\text{Htrz})_{3(1-x)}(\text{NH}_2\text{trz})_{3x} \cdot \text{SiF}_6 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  ( $x=0,2$  (31); 0,4 (32); 0,6 (33); 0,8 (34); 0,9 (35))** ( $m = 1, 2$ ). 1 ммоль (0,278 г)  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 2 ммоль (0,356 г)  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  и 0,1 г аскорбиновой кислоты растворяли в 10 мл дистиллированной воды (раствор  $\text{FeSiF}_6$ ). Раствор  $3(1-x)$  ммоль (0,207(1-x) г) Htrz и  $3x$  ммоль (0,252 $x$  г)  $\text{NH}_2\text{trz}$  в 10 мл горячего этанола прибавляли к полученному раствору  $\text{FeSiF}_6$ . После удаления избытка растворителя и охлаждения раствора образовывались осадки комплексов. Раствор с выпавшим осадком перемешивали на магнитной мешалке в течение 5 ч при комнатной температуре. Осадки отфильтровывали, промывали несколько раз водой и этанолом, высушивали на воздухе и анализировали. Выходы фаз составляли 70—95 %.

Вследствие близости молярных масс Htrz и  $\text{NH}_2\text{trz}$  элементный анализ малоинформативен, поэтому состав разнолигандных комплексов определен двумя методами по содержанию амино-группы. Первый метод – окислительно-восстановительное титрование растворов твер-

дых фаз раствором нитрита натрия. Титрование проводили на ледяной бане при температуре растворов 0—5 °С. В качестве индикатора использовали "Тропеолин 00", переход окраски индикатора из красной в желтую. Второй метод – анализ содержания аминогруппы по определению площади полосы валентного колебания экзоциклической связи азота аминогруппы с атомом N(4) триазольного цикла ( $\nu(\text{N—N})$ ) при  $1220 \text{ см}^{-1}$  в сравнении с площадью полосы  $\text{SiF}_6^{2-}$ -иона при  $730 \text{ см}^{-1}$  в ИК спектрах комплексов. Результаты определения значений  $x$  приведены в табл. 16, погрешность определения составляет  $\pm 0,05$ . Результаты анализа комплексов двумя методами хорошо совпадают между собой. Данные анализа по двум методам отличаются лишь для **33**, в этом случае была взята величина  $x$ , полученная методом титриметрии, вследствие его меньшей погрешности.

Т а б л и ц а 16

Результаты анализа  $\text{Fe}(\text{Htrz})_{3(1-x)}(\text{NH}_2\text{trz})_{3x}\text{SiF}_6 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  ( $0 \leq x \leq 1$ )

Комплекс	Введено $x$	Найдено $x$	Комплекс	Цвет	$x$	
					1 метод	2 метод
<b>1</b>	0	0	$\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{SiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Пурпурный	0	0
<b>31</b>	0,3	0,2	$\text{Fe}(\text{Htrz})_{2,4}(\text{NH}_2\text{trz})_{0,6}\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Пурпурный	0,2	0,2
<b>32</b>	0,4	0,4	$\text{Fe}(\text{Htrz})_{1,8}(\text{NH}_2\text{trz})_{1,2}\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Темно-розовый	0,4	0,4
<b>33</b>	0,5	0,6	$\text{Fe}(\text{Htrz})_{1,2}(\text{NH}_2\text{trz})_{1,8}\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Розовый	0,6	0,5
<b>34</b>	0,6	0,8	$\text{Fe}(\text{Htrz})_{0,6}(\text{NH}_2\text{trz})_{2,4}\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Светло-розовый	0,8	0,8
<b>35</b>	0,7	0,9	$\text{Fe}(\text{Htrz})_{0,3}(\text{NH}_2\text{trz})_{2,7}\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Розовато-белый	0,9	0,9
<b>2</b>	1	1	$\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Белый	1	1

### 2.3.7. КОМПЛЕКСЫ Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) С ТРИС(ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)МЕТАНАМИ

#### 2.3.7.1. Комплексы Fe(II) с трис(пиразол-1-ил)метаном.

**Синтез  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (36).** Навеску 1 ммоль соли  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0,199 г) растворяли в 5 мл дистиллированной воды. К раствору соли быстро прибавляли раствор трис(пиразол-1-ил)метана (2,5 ммоль, 0,535 г) в 5 мл ацетона. Сразу после смешивания исходных растворов образовывался ярко-малиновый раствор, который перемешивали на магнитной мешалке в течение часа. Затем раствор быстро упаривали на водяной бане до объема 1 мл. После охлаждения выпадал пурпурный осадок, который отфильтровывали, промывали трижды горячим гексаном для удаления избытка лиганда, высушивали на воздухе, а затем в эксикаторе над ангидроном. Выход соединения  $\sim 72\%$ .

**Синтез  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{Br}_2$  (37) и  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{I}_2$  (38).** 1 ммоль  $\text{BaO}$  (0,15 г) растворяли в 10 мл 0,1М раствора  $\text{HBr}$  или  $\text{HI}$  соответственно, к раствору прибавляли еще 0,3 мл

конц. HBr (HI) и 0,1 г аскорбиновой кислоты. Полученный раствор соли BaBr<sub>2</sub> (BaI<sub>2</sub>) медленно прибавляли к водному раствору 0,001 моль (0,28 г) FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O в 3 мл H<sub>2</sub>O, проводили осаждение и удаление осадка сульфата бария по обычной методике. К полученному водному раствору бромида (иодида) железа(II) прибавляли раствор *трис*(пиразол-1-ил)метана (2,5 ммоль, 0,54 г) в 5 мл этанола. Через несколько минут после смешивания исходных растворов образовывались ярко-розовые осадки, которые выдерживали в растворе при перемешивании на магнитной мешалке в течение часа. Осадки отфильтровывали, промывали несколько раз этанолом, высушивали на воздухе, а затем в эксикаторе над ангидроном. Выход соединения ~90 %.

**Синтез [Fe{HC(pz)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (39).** Навеску 1 ммоль соли FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (0,278 г) растворяли в 5 мл дистиллированной воды. К раствору соли прибавляли раствор *трис*(пиразол-1-ил)метана (3 ммоль, 0,642 г) в 5 мл ацетона. Сразу после смешивания исходных растворов образовывался ярко-малиновый раствор, который перемешивали на магнитной мешалке в течение часа. Растворитель медленно удаляли на воздухе в течение суток. Пурпурный осадок переносили на фильтр, трижды промывали горячим гексаном для удаления избытка лиганда, высушивали на воздухе, а затем в эксикаторе над ангидроном. Выход соединения ~95 %.

Монокристаллы, пригодные для PCA, получены путем медленной кристаллизации из водных растворов и соответствуют составу [Fe{HC(pz)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, [Fe{HC(pz)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>]Br<sub>2</sub> и [Fe{HC(pz)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>]I<sub>2</sub> и [Fe{HC(pz)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (40).

**Синтез 41-45.** Навеску 0,28 г, 1 ммоль соли FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O растворяли в 3 мл дистиллированной воды, подкисленной 0,05 г аскорбиновой кислоты. К полученному раствору медленно прибавляли раствор 0,26 г, 1 ммоль нитрата бария в 7 мл H<sub>2</sub>O, проводили осаждение и удаление сульфата бария. К полученному раствору нитрата железа(II) прибавляли раствор HC(pz)<sub>3</sub> (2 ммоль, 0,43 г) в 3 мл этанола и раствор соответствующего носителя аниона (n<sub>A</sub> ммоль, m<sub>A</sub> г, табл. 17) в 5 мл воды. После смешивания исходных растворов образовывались розово-малиновые осадки, которые выдерживали в растворе при перемешивании на магнитной мешалке в течение трех часов. Осадки отфильтровывали, промывали несколько раз водой и этанолом, высушивали вначале на воздухе, а затем в эксикаторе над ангидроном. Выход соединений 70-88 %.

Монокристаллы  $\beta$ -[Fe{HC(pz)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, [Fe{HC(pz)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, [Fe{HC(pz)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>]SiF<sub>6</sub> пригодные для PCA, получали путем медленной кристаллизации из маточных растворов в течение недели.

## Условия синтеза комплексов 41-45

№	Комплекс	Носитель аниона	$n_A$	$m_A$
41	$\beta$ -[Fe(HC(pz) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	нет		
42	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ](CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	2	0,30
43	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ]B <sub>10</sub> Cl <sub>10</sub>	Na <sub>2</sub> B <sub>10</sub> Cl <sub>10</sub>	1,5	0,75
44	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ]B <sub>10</sub> H <sub>10</sub>	K <sub>2</sub> B <sub>10</sub> H <sub>10</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1,5	0,35
45	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ]B <sub>12</sub> H <sub>12</sub> ·2H <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	1,5	0,33
46	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ]SiF <sub>6</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	2	0,36

**Синтез 47-56.** Навеску 0,139 г (0,5 ммоль) соли FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O растворяли в 3 мл дистиллированной воды, подкисленной 0,05 г аскорбиновой кислоты. К полученному раствору прибавляли раствор 0,214 г (1 ммоль) *трис*(пиразол-1-ил)метана в 3 мл H<sub>2</sub>O и раствор соответствующего носителя аниона ( $n_A$  ммоль,  $m_A$  г, табл. 18) в 5 мл растворителя S. Образовавшиеся розовые осадки выдерживали в растворе при перемешивании на магнитной мешалке в течение трех часов. Осадки отфильтровывали, промывали водой и этанолом, высушивали вначале на воздухе, затем в эксикаторе над ангидроном.

## Условия синтеза комплексов 47-56

№	Комплекс	Носитель аниона	$n_A$	$m_A$	S	Выход, %
47	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ](ReO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	NaReO <sub>4</sub>	1	0,273	вода	~85
48	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ](B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	NaB(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	1	0,342	ацетон	~85
49	[Fe(HC(pz) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [Re <sub>6</sub> S <sub>8</sub> (CN) <sub>6</sub> ]·2H <sub>2</sub> O (бежевый/телесный)	K <sub>4</sub> [Re <sub>6</sub> S <sub>8</sub> (CN) <sub>6</sub> ]	0,25	0,42	вода	63
50	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ][Fe(NO)(CN) <sub>5</sub> ]·2H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> [Fe(NO)(CN) <sub>5</sub> ] ·2H <sub>2</sub> O	0,5	0,15	вода	94
51	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ][Eu(dipic) <sub>2</sub> (Hdipic)] ·2H <sub>2</sub> O	Na <sub>3</sub> [Eu(dipic) <sub>3</sub> ] ·14H <sub>2</sub> O	0,5	0,57	вода: этанол 1:1	60
52	[Fe(HC(pz) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	KC <sub>8</sub> H <sub>5</sub> O <sub>4</sub>	1,5		вода	~80
53	[Fe(HC(pz) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	NaC <sub>10</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>3</sub>	1,5		вода	~80
54	[Fe(HC(pz) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	NaC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>4</sub>	1,5		вода	~80
55	[Fe(HC(pz) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](C <sub>2</sub> N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	NaC <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	1,5		вода	
56	[Fe(HC(pz) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	NH <sub>4</sub> PF <sub>6</sub>	1,5		вода	

Монокристаллы [Fe{HC(pz)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Fe(HC(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>, [Fe(HC(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, [Fe(HC(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, [Fe(HC(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](C<sub>2</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, при-

годные для PCA, получали путем медленной кристаллизации из маточного раствора в течение недели. Аналогично получены монокристаллы, которые соответствуют составу  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2][\text{Eu}(\text{dipic})_2(\text{Hdipic})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**57**).

**Синтез  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2]_2(\text{TC}[4]\text{AS})$  (**58**).** Навеску 0,05 ммоль (0,0313 г)  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{SiF}_6$  растворяли в 10 мл дистиллированной воды при нагревании. К полученному раствору прибавляли раствор 0,025 ммоль (0,0226 г)  $\text{Na}_4[\text{TC}[4]\text{AS}]$  в 10 этанола. Сразу после смешивания исходных растворов образовывался пурпурный осадок, который выдерживали в растворе при перемешивании на магнитной мешалке в течение часа. Осадок отфильтровывали, промывали водой и этанолом, высушивали на воздухе, а затем в эксикаторе над ангидроном. Выход соединения ~ 80 %.

**Синтез  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]_5(\text{C}[4]\text{AS})_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  (**59**).** Навеску 0,5 ммоль (0,14 г)  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  растворили в 3 мл дистиллированной воды, подкислили 0,05 г аскорбиновой кислоты. Раствор  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (0,5 ммоль, 0,13 г) в 5 мл воды медленно добавили и сульфат бария отфильтровали. 0,25 ммоль (0,19 г)  $\text{H}_4(\text{C}[4]\text{AS})$  растворили в 3 мл дист. воды, прибавили 1 ммоль (0,056 г) KOH. Раствор *трис*(пиразол-1-ил)метана (0,21 г, 1 ммоль) в этаноле (5 мл) добавили к раствору нитрата железа(II) и затем быстро добавили приготовленный раствор  $\text{K}_4(\text{C}[4]\text{AS}^{4-})$ . Из малинового раствора при перемешивании в течение 3 часов образовался пурпурный осадок. Его отфильтровывали, промывали водой и этанолом, высушивали на воздухе и затем в эксикаторе над ангидроном. Выход 45-50 %.

**Синтез  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]_2(\text{C}[4]\text{AS}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  (**60**).** После отфильтровывания **59** маточный раствор был оставлен при комнатной температуре на три недели. Пурпурные кристаллы **60**, пригодные для PCA, образовались.

**Синтез  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]_5(\text{C}[4]\text{AS})_2 \cdot 62\text{H}_2\text{O}$  (**61**).** Небольшое количество **59** растворили в воде и оставили раствор медленно испаряться при комнатной температуре в течение недели. Пурпурные кристаллы **61**, пригодные для PCA, образовались.

**Синтез  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2][\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**62**) и  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2][\text{Mo}_6\text{Br}_{14}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**63**).** Навеску 28,7 мг, 0.1 ммоль соли  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  растворяли в 0.5 мл дистиллированной воды, подкисленной 0.01 г аскорбиновой кислоты. К полученному раствору медленно, при перемешивании прибавляли раствор 42,8 мг, 0.2 ммоль  $\text{HC}(\text{pz})_3$  в 0,5 мл воды, а затем раствор 0,1 ммоль, 155,7 мг  $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$  или 217,9 мг  $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]$  в 2 мл ацетона. Сразу после смешивания из темно-малинового раствора выпадал светло-желтый (**62**) или желтый (**63**) осадок, который выдерживали в растворе при перемешивании на магнитной мешалке в течение получаса. Осадки отфильтровывали, промывали 3 раза по 1 мл ацетона, высушивали на воздухе. Выход соединений **62** и **63** - 97 % и 89 % соответственно.

**Синтез  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2][\text{W}_6\text{Cl}_{14}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**64**),  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2][\text{W}_6\text{Br}_{14}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**65**),  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2][\text{W}_6\text{I}_{14}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**66**).** Навеску 28,7 мг, 0.1 ммоль соли  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  растворяли

в 1,5 мл дистиллированной воды, подкисленной 0.01 г аскорбиновой кислоты. К полученному раствору медленно, при перемешивании прибавляли раствор 42,8 мг, 0.2 ммоль  $\text{HC}(\text{pz})_3$  в 0,5 мл этанола, а затем раствор 0,1 ммоль, 208,4 мг  $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{W}_6\text{Cl}_{14}]$  или 270,7 мг  $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{W}_6\text{Br}_{14}]$  или 336,5 мг  $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$  в 50 мл ацетона. Сразу после смешивания из темно-малинового раствора выпадал светло-розового (**64**), желтого (**65**) или светло-оранжевого (**66**) осадок, который выдерживали в растворе при перемешивании на магнитной мешалке в течение 8 часов. Осадки отфильтровывали, промывали 2 раза по 5 мл ацетона, высушивали на воздухе. Выход порошкообразных соединений **64 - 66** – 64, 53, 49 % соответственно. Насыщенные маточные растворы оставляли на кристаллизацию, полученную массу монокристаллов использовали для РСА и магнетохимических измерений.

**Получение монокристаллов  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\{\text{W}_6(\mu_3\text{-Cl})_8\}\text{Cl}_6]$  (**67**),  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\{\text{W}_6(\mu_3\text{-Br})_8\}\text{Br}_6] \cdot 3(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (**68**),  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\{\text{W}_6(\mu_3\text{-I})_8\}\text{I}_6] \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (**69**).** Монокристаллы соединений были получены наслаиванием водно-ацетонового (вода : ацетон = 1 : 10) раствора  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2](\text{ClO}_4)_2$  на раствор  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{W}_6(\mu_3\text{-Hal})_8\}\text{Hal}_6]$  в смеси ацетон : вода = 10 : 1 в стеклянной трубочке с перемычкой. Через несколько недель в перемычке образовались пригодные для рентгеноструктурного анализа монокристаллы.

**Синтез  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2](7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{12})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**70**).** Для перевода труднорастворимой соли 7,8-дикарба-*нидо*-ундекаборат(-1) тетраметиламмония в раствор смешивали 1 ммоль (0,21 г)  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4](7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{12})$  и 1 ммоль (0,056 г) КОН в 100 мл воды и нагревали раствор до полного удаления гидроксида тетраметиламмония. Полученный раствор  $\text{K}(7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{12})$  нейтрализовывали до pH=7 несколькими каплями 0,1 М азотной кислоты. 0,5 ммоль (0,14 г)  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (с добавлением 0,05 г аскорбиновой кислоты) растворяли в 5 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и прибавляли раствор 0,32 г, 1,5 ммоль *трис*(пиразол-1-ил)метана в 5 мл изопропанола, при этом образовывался ярко-малиновый раствор координационного соединения  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{SO}_4$ . Растворы  $\text{K}(7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{12})$  и  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{SO}_4$  смешивали, при этом сразу выпадал розовый мелкодисперсный осадок.

**Синтез  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2](1,5,6,10\text{-Br}_4\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_8)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**71**) и  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2](1,5,6,10\text{-I}_4\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_8)_2$  (**72**).** Для перевода труднорастворимых солей  $[\text{NH}(\text{CH}_3)_3](1,5,6,10\text{-Br}_4\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_8)$  и  $[\text{NH}(\text{CH}_3)_3](1,5,6,10\text{-I}_4\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_8)$  в раствор смешивали 1 ммоль, 0,51 г  $[\text{NH}(\text{CH}_3)_3](1,5,6,10\text{-Br}_4\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_8)$  (или 0,70 г  $[\text{NH}(\text{CH}_3)_3](1,5,6,10\text{-I}_4\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_8)$ ) и 1 ммоль (0,056 г) КОН в 50 мл воды и нагревали раствор до полного удаления триметиламина. Растворяли 0,5 ммоль, 0,14 г  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и 0,05 г аскорбиновой кислоты в 5 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и прибавляли раствор 1 ммоль, 0,21 г *трис*(пиразол-1-ил)метана в 5 мл воды, при этом образовывался ярко-малиновый раствор координационного соединения  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{SO}_4$ . Объемные осадки розового цвета выпадали при смешивании полученных растворов  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{SO}_4$  и  $\text{K}(1,5,6,10\text{-Br}_4\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_8)$  (или  $\text{K}(1,5,6,10\text{-I}_4\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_8)$ ).



Осадки выдерживали в растворе при перемешивании на магнитной мешалке в течение часа, после отстаивания декантировали, прибавляли 20 мл воды, перемешивали еще 0,5 ч, отфильтровывали, многократно промывали водой, изопропанолом или этанолом и горячим гексаном. Высушивали вначале на воздухе, а затем в эксикаторе над ангидроном. Выход соединений **70-72** составлял 76, 85, 68 % соответственно.

**Синтез с  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (73).** Навеску 60 мг, 0,06 ммоль комплекса  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2](\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_2$  (**54**) растворяли в 10 мл метанола, к полученному розовому раствору медленно, при перемешивании прибавляли горячий раствор 83 мг, 0,12 ммоль  $(\text{NBu}_4)[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  в 70 мл ацетона. Сразу после смешивания из темно-зеленого раствора выпал черный осадок, который выдерживали в растворе при перемешивании на магнитной мешалке в течение 8 часов. Избыток растворителя отогнали на ротационном испарителе до объема 5 мл, выпавшие черно-зеленые кристаллы отфильтровывали и промывали этанолом, высушивали на воздухе. Выход соединения составил ~ 75%. Монокристаллы, пригодные для РСА, получены при стоянии маточного раствора в течение 2 недель при  $-20^\circ\text{C}$ .

**Синтез  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}(\text{NCS})_3](\text{NCS}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (74).** Навеску 0,5 ммоль (0,14 г)  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и 0,05 г аскорбиновой кислоты растворяли в 3 мл дистиллированной воды. К раствору соли быстро добавляли раствор *трис*(пиразол-1-ил)метана (1 ммоль, 0,21 г) в 3 мл этанола. Образовывался светло-малиновый раствор, после чего добавляли раствор 1,5 ммоль (0,15 г)  $\text{KSCN}$  в 3 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . Сразу же после смешивания исходных растворов образовывался розовый осадок, который выдерживали в растворе в течение часа при перемешивании с помощью магнитной мешалки. Осадок затем фильтровали, несколько раз промывали водой, этанолом и гексаном, сушили на воздухе. Выход соединения составил ~ 80%. Монокристаллы, подходящие для РСА, были получены с помощью медленной кристаллизации в течение трех недель из раствора вода-этанол; они соответствовали составу  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}(\text{NCS})_3](\text{NCS})$  (**75**).

**Синтез  $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-dmpz})_3\}_2]\text{B}_{10}\text{H}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (76) и  $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-dmpz})_3\}_2]\text{B}_{12}\text{H}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (77).** Навеску соли  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (0,28 г, 1 ммоль) растворяли при нагревании в 5 мл дистиллированной воды, подкисленной 0,05 г аскорбиновой кислоты. Навески 1,5 ммоль одной из солей –  $\text{K}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,35 г) или  $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  (0,33 г) растворяли в 3 мл горячей воды и прибавляли к раствору сульфата железа. К полученному раствору прибавляли раствор  $\text{HC}(3,5\text{-dmpz})_3$  (1,19 г, 4 ммоль) в 5 мл ацетона. После смешивания исходных растворов образовывались белые осадки, которые выдерживали в растворе при перемешивании на магнитной мешалке в течение часа. Осадки отфильтровывали, промывали несколько раз ацетоном и этанолом, высушивали вначале на воздухе, а затем в эксикаторе над ангидроном. Выход соединения **76** – 85-87 %, соединения **77** – 70-71 %.

Результаты элементного анализа комплексов железа(II) с *трис*(пиазол-ил)метанами сведены в табл. 19.

### 2.3.7.2. Комплексы Co(II) и Cu(II) с *трис*(пиазол-1-ил)метанами.

**Синтез комплексов [Co(НС(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (78), [Cu(НС(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (79).** Навески солей CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (соответственно 0,238 г и 0,171 г, 1 ммоль) растворяли в 5 мл дистиллированной воды. К раствору солей быстро прибавляли раствор *трис*(пиазол-1-ил)метана (0,535 г, 2,5 ммоль) в 5 мл ацетона. Сразу после смешивания исходных растворов образовывались желтый и синий растворы, которые перемешивали на магнитной мешалке в течение часа. Затем растворы быстро упаривали на водяной бане до объема 1 мл. После охлаждения выпадали желтый и синий осадки соответственно. Осадки отфильтровывали, трижды промывали горячим гексаном для удаления избытка лиганда, высушивали на воздухе, затем в эксикаторе над ангидроном. Монокристаллы [Co(НС(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O и [Cu(НС(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, пригодные для РСА, отобраны из массы осадков.

**Синтез комплексов [Cu(НС(3,5-me<sub>2</sub>pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][CuCl<sub>4</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (80), [Co(НС(3,5-me<sub>2</sub>pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][Co(Н<sub>2</sub>O)Cl<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (81).** Навеску НС(3,5-me<sub>2</sub>pz)<sub>3</sub> (0,596 г; 0,002 моль) растворили в 5 мл этанола. К полученному раствору прилили растворенные в 2 мл конц. НСl 1 ммоль CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O или CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,170 г или 0,237 г, соответственно). Полученные после смешивания растворы оставили кристаллизоваться при комнатной температуре на несколько дней. В растворе, содержащем Cu, образовался зеленый осадок. Его отфильтровывали, промывали этанолом и высушивали. Насыщенные маточные растворы оставляли на кристаллизацию в течение нескольких месяцев. Полученные монокристаллы соответствуют составам [Co(НС(3,5-me<sub>2</sub>pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][Co(Н<sub>2</sub>O)Cl<sub>3</sub>]<sub>2</sub> и (3,5-me<sub>2</sub>pzH)<sub>2</sub>[Cu(НС(3,5-me<sub>2</sub>pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][CuCl<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (82).

**Синтез комплекса [Cu(НС(3,5-me<sub>2</sub>pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][Cu<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (83).** Навеску НС(3,5-me<sub>2</sub>pz)<sub>3</sub> (0,596 г; 0,002 моль) растворили в 5 мл этанола. Растворенный в 2,5 мл конц. НВr оксид меди(II) (0,0795 г; 0,001 моль) прилили к раствору лиганда. Раствор фиолетового цвета оставили кристаллизоваться при комнатной температуре на несколько дней, постепенно выпадал фиолетовый осадок. Затем его отфильтровывали, промывали этанолом, высушивали. Почти черные монокристаллы, пригодные для РСА, были отобраны из маточного раствора, они имели состав [Cu(НС(3,5-me<sub>2</sub>pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][Cu<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (84).

Результаты элементного анализа комплексов кобальта(II) и меди(II) с *трис*(пиазол-ил)метанами сведены в табл. 20.

## Результаты элементного анализа комплексов железа

№	Соединение	Брутто-формула	Содержание (найдено/вычислено), %			
			C	H	N	Fe
36	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> FeN <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	40,6/40,6	4,1/4,1	25,7/28,4	8,9/9,5
37	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ]Br <sub>2</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> Br <sub>2</sub> FeN <sub>12</sub>	37,6/37,3	3,2/3,1	26,7/26,1	8,7/8,7
38	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ]I <sub>2</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> FeI <sub>2</sub> N <sub>12</sub>	31,8/32,5	2,7/2,7	19,8/22,8	6,8/7,5
39	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ]SO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> FeN <sub>12</sub> O <sub>6</sub> S	40,1/39,0	3,8/3,9	27,0/27,3	8,8/9,1
40	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ]SO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> FeN <sub>12</sub> O <sub>11</sub> S	34,1/34,0	4,6/4,9	22,7/23,8	7,3/7,9
41	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> FeN <sub>14</sub> O <sub>7</sub>	39,0/38,4	3,3/3,5	32,0/31,3	
42	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ](CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> F <sub>6</sub> FeN <sub>12</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	33,9/33,8	2,6/2,6	21,7/21,5	6,9/7,1
43	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ]B <sub>10</sub> Cl <sub>10</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> B <sub>10</sub> Cl <sub>10</sub> FeN <sub>12</sub>	25,5/25,4	2,4/2,1	16,8/17,8	5,5/5,9
44	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ]B <sub>10</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> B <sub>10</sub> FeN <sub>12</sub>	40,0/39,9	5,1/5,0	27,3/27,9	9,1/9,3
45	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ]B <sub>12</sub> H <sub>12</sub> ·2H <sub>2</sub> O	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> B <sub>12</sub> FeN <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	36,7/36,3	5,4/5,5	24,8/25,4	8,5/8,4
46	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ]SiF <sub>6</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> F <sub>6</sub> FeN <sub>12</sub> Si	38,2/38,4	3,4/3,2	26,6/26,8	8,5/8,9
47	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ](ReO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> FeN <sub>12</sub> O <sub>8</sub> Re <sub>2</sub>	24,6/24,4	2,1/2,1	17,3/17,1	5,3/5,7
48	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ](B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>68</sub> H <sub>60</sub> B <sub>2</sub> FeN <sub>12</sub>	72,9/72,7	5,6/5,4	14,9/15,0	4,7/5,0
49	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [Re <sub>6</sub> S <sub>8</sub> (CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	C <sub>46</sub> H <sub>44</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>30</sub> O <sub>2</sub> Re <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	21,7/21,8	1,8/1,8	16,1/16,6	
50	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ][Fe(NO)(CN) <sub>5</sub> ]·2H <sub>2</sub> O	C <sub>25</sub> H <sub>24</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	41,7/40,6	3,4/3,0	35,0/33,2	
51	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ][Eu(dipic) <sub>2</sub> (Hdipic)]·2H <sub>2</sub> O	C <sub>41</sub> H <sub>34</sub> EuFeN <sub>15</sub> O <sub>14</sub>	41,8/42,1	3,1/2,9	20,2/18,0	
52	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ](C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>44</sub> H <sub>36</sub> FeN <sub>12</sub> O <sub>12</sub>	53,7/53,9	3,6/3,7	17,0/17,1	
53	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ](C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	C <sub>40</sub> H <sub>38</sub> FeN <sub>12</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	51,0/51,4	4,0/4,1	18,2/18,0	
54	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ](C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>44</sub> H <sub>70</sub> FeN <sub>12</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	52,0/52,1	7,0/7,0	16,4/16,6	
55	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ](C <sub>2</sub> N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> FeN <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	42,4/43,0	3,9/3,9	38,1/37,6	
56	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> F <sub>12</sub> FeN <sub>12</sub> OP <sub>2</sub>	30,6/31,0	2,9/2,6	21,5/21,7	
58	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (TC[4]AS <sub>4</sub> )	C <sub>64</sub> H <sub>52</sub> O <sub>16</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>24</sub> S <sub>8</sub>	43,3/43,2	2,6/2,9	18,3/18,9	6,2/6,3
59	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> (C[4]AS) <sub>2</sub> ·16H <sub>2</sub> O	C <sub>156</sub> H <sub>170</sub> Fe <sub>5</sub> N <sub>60</sub> O <sub>48</sub> S <sub>8</sub>	42,5/44,6	4,1/4,3	21,3/20,0	6,6/6,7
62	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ][Mo <sub>6</sub> Cl <sub>14</sub> ]·2H <sub>2</sub> O	FeC <sub>20</sub> H <sub>24</sub> N <sub>12</sub> Mo <sub>6</sub> Cl <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	15,2/15,1	1,5/1,1	10,1/10,6	
63	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ][Mo <sub>6</sub> Br <sub>14</sub> ]·H <sub>2</sub> O	FeC <sub>20</sub> H <sub>20</sub> N <sub>12</sub> Mo <sub>6</sub> Br <sub>14</sub>	11,2/10,9	1,1/1,0	7,3/7,7	
64	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ][W <sub>6</sub> Cl <sub>14</sub> ]·2H <sub>2</sub> O	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>14</sub> FeN <sub>12</sub> O <sub>2</sub> W <sub>6</sub>	11,6/11,3	1,3 /1,1	7,6/7,9	
65	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ][W <sub>6</sub> Br <sub>14</sub> ]·2H <sub>2</sub> O	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> Br <sub>14</sub> FeN <sub>12</sub> O <sub>2</sub> W	8,8/8,8	0,8/0,9	5,9/6,1	
66	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ][W <sub>6</sub> I <sub>14</sub> ]·2H <sub>2</sub> O	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> FeI <sub>14</sub> N <sub>12</sub> O <sub>2</sub> W <sub>6</sub>	6,7/7,1	0,8/0,7	4,5/4,9	
70	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ](7,8-C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> B <sub>18</sub> FeN <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	36,7/36,6	6,2/6,1	21,5/21,4	7,2/7,1
71	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ](1,5,6,10-Br <sub>4</sub> -7,8-C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	C <sub>24</sub> H <sub>40</sub> B <sub>18</sub> Br <sub>8</sub> FeN <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	20,3/20,3	3,2/2,8	10,6/11,9	4,6/3,9
72	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ](1,5,6,10-I <sub>4</sub> -7,8-C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>36</sub> B <sub>18</sub> FeI <sub>8</sub> N <sub>12</sub>	16,5/16,4	2,3/2,1	9,2/9,6	4,3/3,2
74	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ][Fe{HC(pz) <sub>3</sub> }(NCS) <sub>3</sub> ](NCS)·2H <sub>2</sub> O	C <sub>34</sub> H <sub>34</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>22</sub> O <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	38,8/39,9	3,1/3,4	28,9/30,1	11,0/10,9
76	[Fe{HC(3,5-me <sub>2</sub> pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ]B <sub>10</sub> H <sub>10</sub> ·H <sub>2</sub> O	C <sub>32</sub> H <sub>56</sub> B <sub>10</sub> FeN <sub>12</sub> O	49,5/48,7	7,4/7,2	20,8/21,3	6,9/7,1
77	[Fe{HC(3,5-me <sub>2</sub> pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ]B <sub>12</sub> H <sub>12</sub> ·H <sub>2</sub> O	C <sub>32</sub> H <sub>58</sub> B <sub>12</sub> FeN <sub>12</sub> O	47,1/47,3	6,8/7,2	19,7/20,7	6,8/6,9

## Результаты элементного анализа комплексов кобальта(II) и меди(II)

№	Соединение	Брутто-формула	Содержание (найдено/вычислено), %			
			С	Н	N	М
78	[Co(HC(pz) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> CoN <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	39,7/40,1	4,2/4,0	27,3/28,0	
79	[Cu(HC(pz) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	40,0/40,1	4,0/4,0	27,9/28,1	
80	[Cu(HC(3,5-me <sub>2</sub> pz) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][CuCl <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Cu <sub>2</sub> C <sub>32</sub> H <sub>48</sub> N <sub>12</sub> C <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	42,8/42,6	5,7/5,4	19,6/18,6	14,2/14,1
83	[Cu(HC(3,5-me <sub>2</sub> pz) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][Cu <sub>2</sub> Br <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Cu <sub>3</sub> C <sub>32</sub> H <sub>52</sub> N <sub>12</sub> Br <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	28,7/28,7	4,1/3,9	12,5/12,6	14,2/14,2

## 2.3.8. Комплексы Co(II), Ni(II), Cu(II) с производными пиридина, изоксазола, пирозола

**Синтез комплекса [CuL\*Cl<sub>3</sub>] (85).** Навеску 5-амино-3-метил-2-хлоропиридина (0,428 г, 3 ммоль) растворяли в 5 мл CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>. Навеску CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0,256 г, 1,5 ммоль) растворяли в 5 мл CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> с добавлением нескольких капель конц. HCl. После смешивания исходных веществ образовывался раствор зеленого цвета, который нагревали до кипения с обратным холодильником в течение часа. Через несколько дней выпадали кристаллы зеленого цвета. Монокристаллы для РСА были отобраны из общей массы осадков. Оставшиеся кристаллы отфильтровывали, промывали несколько раз гексаном, высушивали на воздухе.

Для **85** найдено, %: С 30.4, Н 3.3, N 7.7, Cu 18.0.

Для C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Cu вычислено, %: С 30.6, Н 3.4, N 7.9, Cu 18.0.

**Синтез комплекса хлорида меди(II) с 2-(пиридин-2-ил)-1H-бензимидазолом состава [H<sub>3</sub>O][Cu(pybimz)<sub>3</sub>]·5H<sub>2</sub>O (86).** Навеску 2-(пиридин-2-ил)-1H-бензимидазола (0,976 г.; 0,005 моль) растворяли в 5 мл ацетонитрила. К полученному раствору приливали растворенные в 2 мл дистиллированной воды навески CuCl<sub>2</sub> (0,85 г., 0,005 моль) и HCOONa (0,68 г., 0,01 моль). После смешивания исходных веществ образовывался осадок зеленого цвета, а в течение нескольких дней выпадали кристаллы. Монокристаллы, пригодные для РСА, отобраны из массы осадка.

Для **86** найдено, %: С 57.4, Н 5.0, N 16.7, Cu 9.2.

Для C<sub>36</sub>H<sub>37</sub>N<sub>9</sub>CuO<sub>6</sub> вычислено, %: С 57.3, Н 4.9, N 16.7, Cu 9.4.

**Синтез комплекса хлорида меди(II) с 3-(гидроксииминометил)-5-(2,5-диметилфенил)изоксазолом состава [Cu<sub>2</sub>(izoxNOH)<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-Cl)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (87).** К раствору 2 ммоль соли меди (CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 034 г) в 20 мл ацетона или этанола быстро прибавляли раствор 2 ммоль, (0,40 г) 3-(гидроксииминометил)-5-(2,5-диметилфенил)изоксазола в 10 мл ацетона. После смешивания исходных веществ образовывался осадок светло-зеленого цвета, который выдерживали 0,5 ч на магнитной мешалке, затем отфильтровывали, промывали ацетоном

и высушивали в эксикаторе над ангидроном. Выход соединения ~ 60 %. Монокристаллы, пригодные для РСА, отобраны из маточного раствора через несколько недель кристаллизации.

Для **87** найдено, %: С 41.6, Н 3.9, N 8.3, Cu 18.0.

Для  $C_{24}H_{24}N_4Cl_4Cu_2$  вычислено, %: С 41.1, Н 3.5, N 8.0, Cu 18.1.

**Синтез координационных соединений меди(II) с 3-амино-5-(4-метилфенил)изоксазолом состава  $[Cu(izoxNH_2)_4Cl(\mu-Cl)]$  (**88**),  $[Cu(izoxNH_2)_4(NO_3)_2]$  (**89**) и  $[Cu(izoxNH_2)_3SO_4]$  (**90**).** Для синтеза использовали эквимольные соотношения Cu:L. К раствору 1 ммоль соли меди ( $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  0,17 г или  $0,24$  г  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  или  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  0,25 г) в 10 мл ацетона или этанола быстро прибавляли раствор L (1 ммоль, 0,17 г) в 10 мл ацетона. Коричневый, темно-зелёный и салатový (соответственно) кристаллы образовывались при перемешивании растворов в течение часа после смешивания исходных растворов. Кристаллы выдерживали в растворе несколько дней, отфильтровывали, промывали дважды изопропанолом, высушивали на воздухе, а затем в эксикаторе над ангидроном. Выход соединений ~ 80 %. Монокристаллы состава  $[Cu(izoxNH_2)_4Cl(\mu-Cl)]$ ,  $[Cu(izoxNH_2)_4(NO_3)_2] \cdot 2C_2H_5OH$  (**91**) и  $[Cu(izoxNH_2)_3SO_4]$ , пригодные для рентгеноструктурного анализа, отобраны из маточного раствора через несколько недель кристаллизации.

Для **88** найдено, %: С 57.7, Н 4.8, N 13.5, Cu 7.7.

Для  $C_{40}H_{40}N_8CuO_4Cl_2$  вычислено, %: 57.8, Н 4.9, N 13.5, Cu 7.6.

Для **89** найдено, %: С 54.2, Н 4.5, N 15.8, Cu 7.2.

Для  $C_{40}H_{40}N_{10}CuO_{10}$  вычислено, %: С 54.3, Н 4.6, N 15.8, Cu 7.2

Для **90** найдено, %: С 52.7, Н 4.3, N 12.3, Cu 9.4.

Для  $C_{30}H_{30}N_6CuO_7S$  вычислено, %: С 52.8, Н 4.4, N 12.3, Cu 9.3

**Синтез хлорида меди(II) с 4-иодо-3,5-диметилпиразолом состава  $Cu(Ime_2pz)_2Cl_2 \cdot 0,5C_2H_5OH$  (**92**).** Горячий раствор 2 ммоль, 0,44 г 4-иодо-3,5-диметилпиразола в 15 мл этанола быстро прибавляли к водному раствору, содержащему 1 ммоль, 0,17 г  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  в 5 мл этанола. Избыток растворителя упаривали на водяной бане, охлаждали. Из раствора выпадал осадок комплекса Cu(II) зеленого цвета. Осадок отфильтровывали, промывали этанолом, высушивали на воздухе. Выход соединения 80 % от теоретического. Из маточных растворов в течение нескольких дней выпадали кристаллы. Монокристаллы, пригодные для РСА, отобраны из массы осадков.

Для **92** найдено, %: С 22.0, Н 2.8, N 9.2, Cu 10.4.

Для  $C_{11}H_{17}N_4CuCl_2I_2O_{0.5}$  вычислено, %: С 22.0, Н 2.8, N 9.3, Cu 10.6.

### **2.3.9. Синтез комплексов кобальта(II), никеля(II), меди(II) с карбокси- и метокси-карбонилпиразолами**

**Синтез  $Cu(mepzCOO)_2 \cdot H_2O$  (**93**).** 4 ммоль (0.50 г 3-карбокси-5-метил-пиразола (mepzCOOH) или 0.56 г 3-метоксикарбонил-5-метилпиразола (mepzCOOme)) растворяли

при нагревании в 10 мл этанола и прибавляли к горячему раствору 2 ммоль (0.48 г)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в 10 мл этанола. Образовывались темно-голубые растворы, из которых после охлаждения выпадали осадки комплексов голубого цвета. Осадки отфильтровывали и промывали этанолом. Высушивали на воздухе. Выход составлял 80% от теоретического. Анализ осадков показал, что в обоих случаях образуется комплекс состава  $\text{Cu}(\text{mezpCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Монокристаллы  $\text{Cu}(\text{mezpCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  получали путем медленной кристаллизации из маточных растворов после отфильтровывания осадков мелкокристаллической фазы.

Для **93** найдено, %: С 35.4, Н 3.3, N 16.7, Cu 18.7.

Для  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{CuO}_5$  вычислено, %: С 36.2, Н 3.6, N 16.8, Cu 19.1.

**Синтез  $[\text{Co}(\text{mezpCOOme})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$  (94),  $[\text{Ni}(\text{mezpCOOme})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$  (95),  $[\text{Cu}(\text{mezpCOO})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (96).** Навески 0.1 ммоль, 0.029 г  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.029 г  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0,024 г  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) растворяли в 2 мл 0.1 М раствора  $\text{HNO}_3$  при нагревании. К полученному раствору прибавляли горячий раствор 0.2 ммоль, 0.028 г  $\text{mezpCOOme}$  в 10 мл этанола. После удаления избытка растворителя и охлаждения раствора выпадали осадки комплексов розово-желтого, зеленого и голубого цвета соответственно. Осадки отфильтровывали, промывали этанолом. Все полученные вещества высушивали на воздухе. Выход соединений в синтезах составлял 70-80 % от теоретического.

**Синтез  $\text{Cu}(\text{Ipz}'\text{COOme})_2$  (97).** Горячий раствор 2 ммоль, 0.50 г 5-метоксикарбонил-4-иодопиперазола ( $\text{Ipz}'\text{COOme}$ ) в 15 мл этанола быстро прибавляли к водному раствору, содержащему 1 ммоль, 0.24 г  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в 5 мл этанола. Избыток растворителя упаривали на водяной бане, охлаждали. Из раствора выпадал осадок комплекса  $\text{Cu}(\text{II})$  зеленого цвета. Осадок отфильтровывали, промывали водой, этанолом, высушивали на воздухе. Выход соединения 80 % от теоретического.

Результаты элементного анализа комплексов **94–97** приведены в табл. 21.

Т а б л и ц а 21

#### Результаты элементного анализа комплексов кобальта(II) и меди(II)

Соединение	Брутто-формула	Содержание (найденно/вычислено), %			
		С	Н	N	M
$[\text{Co}(\text{mezpCOOme})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{CoN}_6\text{O}_{12}$	30,3/28,9	4,2/4,0	16,8/16,8	11,3/11,8
$[\text{Ni}(\text{mezpCOOme})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{NiO}_{12}$	28,8/28,9	4,0/4,0	16,8/16,8	11,6/11,8
$[\text{Cu}(\text{mezpCOO})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{CuN}_4\text{O}_8$	30,0/31,1	3,9/4,7	15,1/14,5	16,0/16,5
$\text{Cu}(\text{Ipz}'\text{COOme})_2$	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{CuI}_2\text{N}_4\text{O}_4$	20,5/21,2	1,5/1,4	9,5/9,9	10,8/11,2

При медленной кристаллизации из водно-этанольного раствора  $\text{Cu}(\text{Ipz}'\text{COOme})_2$  в течение двух недель при комнатной температуре получены монокристаллы комплекса состава  $\text{Cu}_4(\text{Ipz}'\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**98**), пригодные для РСА.

## ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1. СТРАТЕГИЯ СИНТЕЗА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА(II)

Феномен СКО проявляется преимущественно для соединений железа(II), имеющих координационный узел  $FeN_6$ , поэтому в качестве потенциальных лигандов для получения данных комплексов нами были избраны азотсодержащие гетероциклы (пиразол, 1,2,4-триазол, тетразол, хинолин, пиридин) и N-донорные анионы (роданид, дицианамид).

Синтез комплексов железа(II) в растворе является одной из наиболее распространенных методик ввиду простоты выполнения. При синтезе в растворе необходимо подбирать оптимальные концентрации (в нашем случае  $C_M(Fe^{2+}) \approx 0,1-0,2$  моль/л), соотношение Fe:L и содержание воды и органических растворителей в смеси. Нельзя исключать и возможность координации молекул воды к иону железа(II) или получения кристаллогидратов или сольватов. Так, в случае синтеза комплекса Fe(II) с 5-амино-3-(пиридил-3)-1,2,4-триазолом, в первую координационную сферу вошли не только молекулы лиганда и роданид-анионы, но и две молекулы воды, несмотря на большой избыток лиганда. Получен высокоспиновый комплекс состава  $[Fe(NH_2pytrz)_2(NCS)_2(H_2O)_2] \cdot 2C_2H_5OH$ , который не обладает СКО вследствие образования координационного узла  $FeN_4O_2$  (рис. 101).

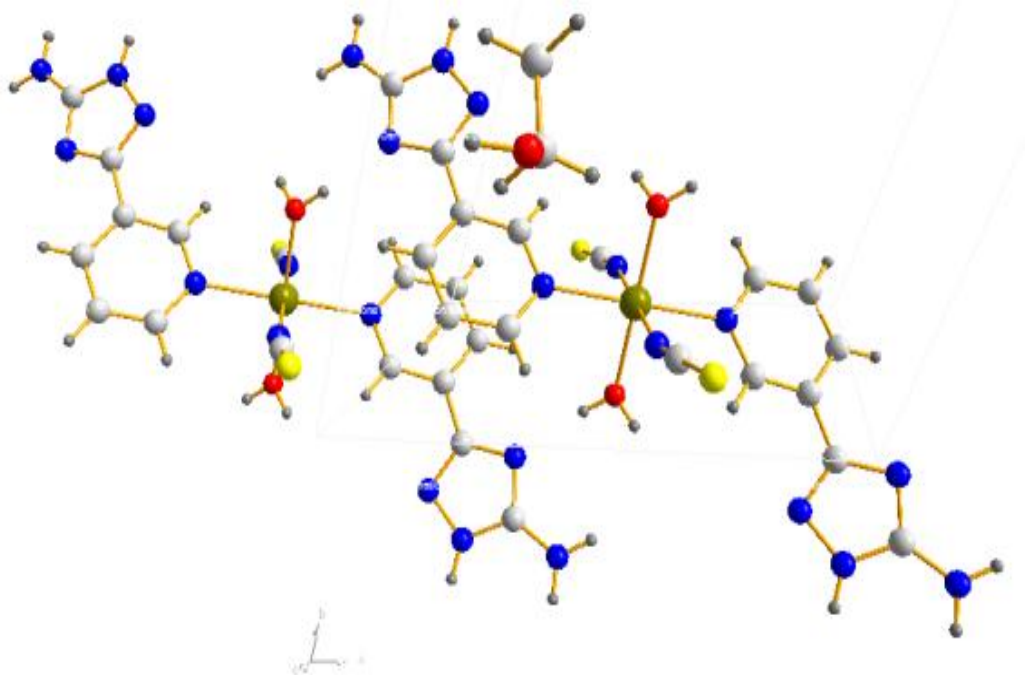
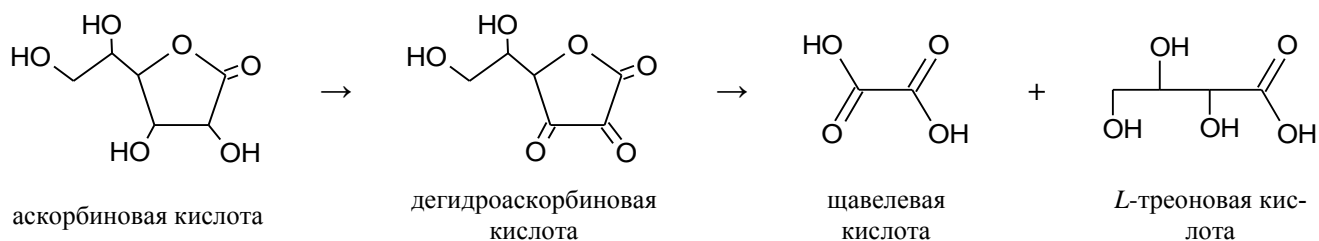
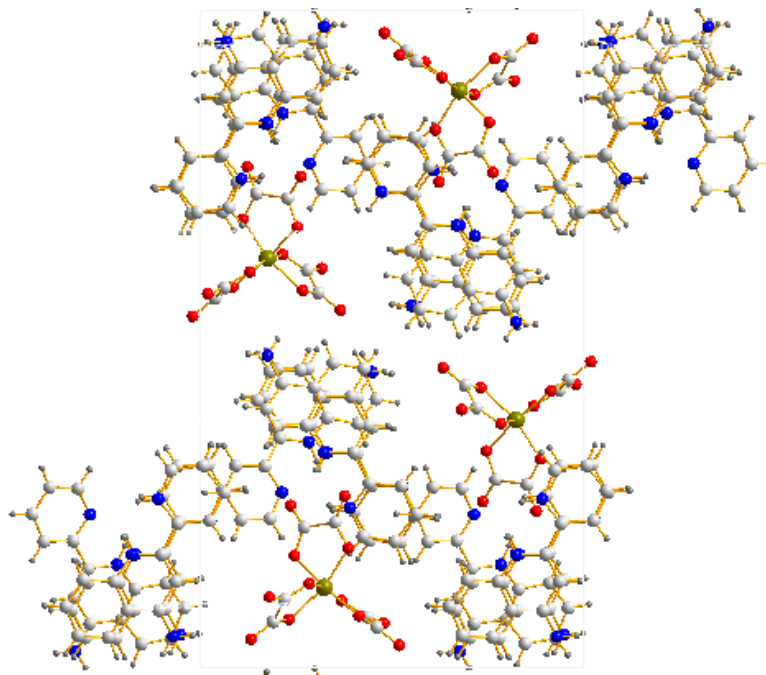


Рис. 101. Строение комплекса  $[Fe(NH_2pytrz)_2(NCS)_2(H_2O)_2] \cdot 2C_2H_5OH$

В кислой среде ион железа(II) более устойчив, поэтому в качестве слабopодкисляющего и восстанавливающего агента мы использовали аскорбиновую кислоту, которая в зависимости от силы действующего окислителя может окисляться до *L*-треоновой и щавелевой кислот, поэтому эквивалент аскорбиновой кислоты может изменяться:

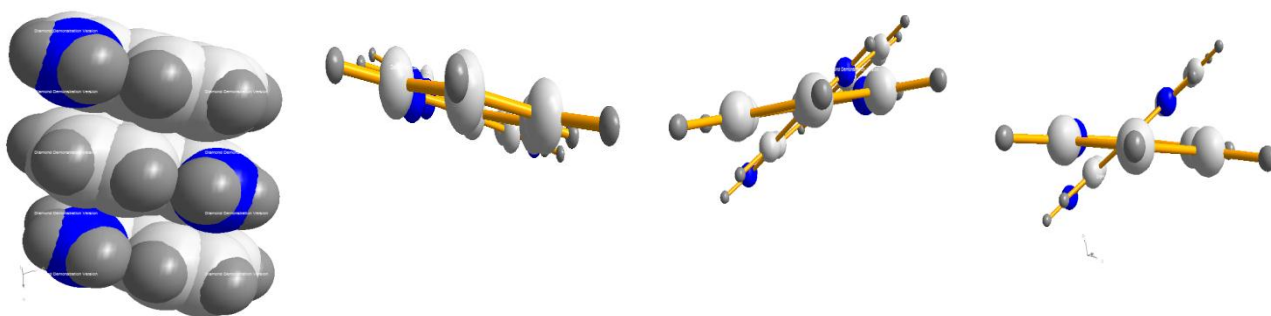


Следует отметить, что избыток аскорбиновой кислоты в растворе может привести к нежелательному протонированию лиганда и/или образованию устойчивого оксалатного комплекса. Так, при синтезе комплекса железа с 4-амино-2-(пиридил-2)-хинолином избежать самопроизвольного окисления железа(II) даже в присутствии восстановителя не удалось, о чем свидетельствовало получение кристаллов  $(\text{NH}_2\text{pyquH})_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (рис. 102).



**Рис. 102.** Строение комплекса  $(\text{NH}_2\text{pyquH})_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (молекулы кристаллизационной воды не представлены)

По-видимому, дополнительную устойчивость протонированной форме лиганда придают  $\pi$ - $\pi$ -стекинг-подобные взаимодействия хинолиновых фрагментов, при этом пиридиновые кольца отклонены от плоскости хинолина на 4,3; 26,9; 145,1 градуса (рис. 103).



**Рис. 103.**  $\pi$ - $\pi$ -стекинг-подобные взаимодействия хинолиновых фрагментов и отклонения пиридиновых колец от плоскости хинолина в комплексе  $(\text{NH}_2\text{pyquH})_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$



Экспериментально установлено, что оптимальное соотношение железа(II) и аскорбиновой кислоты, при котором не выявлено образование побочных продуктов, составляет 0,05 г/ммоль. Оксалатные комплексы железа(II) хорошо растворимы в воде и хорошо удаляются при промывании выделяемых осадков.

### 3.2. ПОЛИЯДЕРНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЖЕЛЕЗА(II)

Координационные соединения железа(II) с 1,2,4-триазолом и 4-амино-1,2,4-триазолом для гексафторосиликат-, гексафторофосфат- и тетрафенилборат-анионов были выделены из водных растворов соответствующих солей железа(II) с добавлением аскорбиновой кислоты и этанольных растворов лигандов при использовании стехиометрических количеств лиганда и металла ( $L:Fe = 3$ ) [427]. Соединения хлоридов, бромидов, тиоцианата, сульфата, перренатов, додекагидро-*клозо*-додекаборатов и декахлоро-*клозо*-декаборатов железа(II) получены при применении существенного избытка лиганда ( $L:Fe = 6-12$ ) [428-430]. Все выделенные соединения обладают термохромизмом: при нагревании цвет их становится белым, при охлаждении - розовым. Комплексы  $Fe(NH_2trz)_3(PF_6)_2 \cdot 0,5H_2O$ ,  $Fe(NH_2trz)_3(B(C_6H_5)_4)_2$ ,  $Fe(NH_2trz)_3V_{12}H_{12} \cdot 5H_2O$ ,  $Fe(Htrz)_3V_{10}Cl_{10}$  и  $Fe(NH_2trz)_3V_{10}Cl_{10} \cdot 2H_2O$  не обладают СКО, поэтому имеют белый цвет во всем исследованном интервале температур. На присутствие воды в составе соединений указывают данные ИК-спектроскопии (область  $3400-3600\text{ см}^{-1}$ ) и элементного анализа. Количество молекул кристаллизационной воды найдено по данным термогравиметрии.

Для вывода о способах координации лигандов наиболее информативным является анализ положения полос поглощения в области  $1550-1510\text{ см}^{-1}$ . Так, полосы валентно-деформационных колебаний триазольных циклов  $Htrz$  наблюдаются при  $1540-1530\text{ см}^{-1}$ , а в ИК-спектрах комплексов они смещены на  $10-15\text{ см}^{-1}$  по сравнению с положением в спектре лиганда в низкочастотную область. Полосы валентно-деформационных колебаний триазольных циклов  $NH_2trz$  наблюдаются при  $1530-1520\text{ см}^{-1}$ , в спектрах комплексов они смещены на  $10-15\text{ см}^{-1}$  в область высоких частот. Такое смещение и изменение интенсивности полос поглощения свидетельствует о координации атомов азота триазольных циклов к металлу [97].

В области  $600-700\text{ см}^{-1}$  спектр  $Htrz$  содержит две полосы торсионных колебаний кольца –  $\tau_1$  при  $680\text{ см}^{-1}$  и  $\tau_2$  при  $654\text{ см}^{-1}$ , в спектре  $NH_2trz$  присутствует одна полоса при  $654\text{ см}^{-1}$  ( $\tau_2$ ). В спектрах полученных комплексов железа(II) с  $Htrz$  наблюдается одна полоса  $\sim 630\text{ см}^{-1}$  ( $\tau_2$ ), с  $NH_2trz$  наблюдается одна полоса  $\sim 620\text{ см}^{-1}$  ( $\tau_2$ ), что указывает на бидентатно-мостиковую координацию  $Htrz$  или  $NH_2trz$  атомами  $N_1, N_2$  цикла (симметрия  $C_{2v}$ ). Вывод о способе координации  $NH_2trz$  подтверждает анализ положения полосы экзоциклической связи  $\nu(N-NH_2)$  данного лиганда. Одна полоса в спектрах комплексов железа(II) с  $NH_2trz$  присутствует при  $\sim 1215\text{ см}^{-1}$ ,

при этом она смещена по сравнению с дублетом 1190, 1205  $\text{см}^{-1}$  в спектре некоординированного  $\text{NH}_2\text{trz}$ . Такое смещение также указывает на  $\text{N}_1, \text{N}_2$ -координацию  $\text{NH}_2\text{trz}$  [431].

В ИК-спектрах комплексов проявляются также полосы поглощения анионов (например,  $\text{SO}_4^{2-}$ -иона -  $\nu_3$  ( $1120 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\nu_4$  ( $610 \text{ см}^{-1}$ )), свидетельствующие о внешнесферном их положении. Полосы колебаний ВН-связей внешнесферного аниона  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$  при 2470 ( $\nu(\text{ВН})$ ) и  $1075 \text{ см}^{-1}$  ( $\delta(\text{ВВН})$ ) в спектре комплекса  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{B}_{12}\text{H}_{12}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  смещаются в низкочастотную область по сравнению с таковыми в спектре исходной соли, что указывает на взаимодействие  $\text{В-Н}^{\delta+} \cdots \delta^-\text{НО-Н}$  связей.

Спектры комплексов хлоридов и сульфата в области колебаний металл-лиганд ( $200\text{-}400 \text{ см}^{-1}$ ) содержат полосу  $\nu(\text{Fe-N})$  при  $305 \text{ см}^{-1}$ , интенсивную в спектре  $\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{Cl}_2\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  и очень слабую в спектрах  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{SO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ . Такое положение  $\nu(\text{Fe-N})$  характерно для соединений, в которых  $\text{Fe}(\text{II})$  при комнатной температуре находится в низкоспиновом состоянии [10,109]. Спектры высокоспиновых комплексов  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{PF}_6)_2\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{B}_{12}\text{H}_{12}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$  и  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  содержат полосу  $\nu(\text{Fe}_{\text{BC}}-\text{N})$  в области  $240\text{-}260 \text{ см}^{-1}$ .

В  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{SiF}_6$  реализуется обратимый СКО (рис. 104). Значения  $T_c\uparrow$  и  $T_c\downarrow$  равны 254,5 и 241 К соответственно,  $\Delta T_c = 13,5 \text{ К}$ . Переход является резким, но неполным, кривая зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  указывает на большое остаточное содержание ВС формы комплекса. Величина доли  $\text{Fe}_{\text{BC}}^{\text{II}}$  рассчитанная по формуле  $\alpha_{\text{BC}} = \mu_{\text{эфф}}^2 / \mu_{\text{эфф}}^2(\text{Fe}_{\text{BC}}^{\text{II}})$  равна 0,35. Следовательно, около одной трети атомов железа(II) не переходит в НС состояние. Возможной причиной большой величины  $\alpha_{\text{BC}}$  может быть существование двух структурно-неэквивалентных форм комплекса  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{SiF}_6$ , одна из которых не принимает участия в процессе СКО.

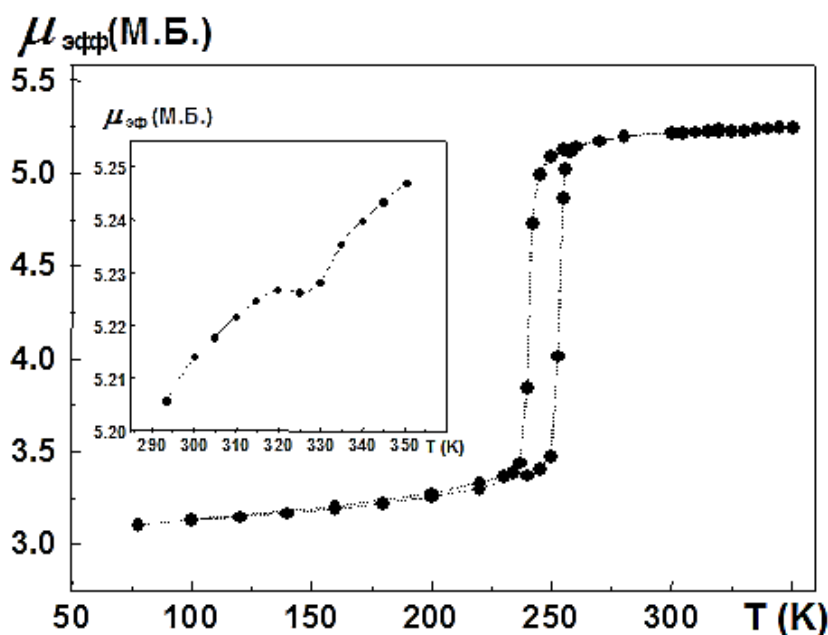


Рис. 104. Зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для комплекса  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{SiF}_6$

В комплексе  $\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{SiF}_6$ , полученном после дегидратации  $\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , СКО менее резкий. Поскольку температура СКО для данного соединения высока, переход сопровождается его разложением, которое становится заметным, начиная с  $T = 330$  К. В связи с близостью температурных интервалов процессов спинового перехода и термолитического разложения невозможно привести точное значение  $T_c \uparrow$  для  $\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , эта величина  $\sim 380$  К. По этой причине СКО в комплексах  $\text{FeL}_3\text{SiF}_6$  ( $L = \text{Htrz}, \text{NH}_2\text{trz}$ ) обратим лишь для  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

В соединениях  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{PF}_6)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  и  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4)_2$  в исследованном интервале температур СКО отсутствует (рис. 105). Значение  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{PF}_6)_2$  изменяется от 4,89 М.Б. при 77 К до 5,47 М.Б. при 300 К; значение  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4)_2$  равно 4,50 М.Б. при 77 К и 4,86 М.Б. при 300 К;  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{B}_{12}\text{H}_{12} = 4,75$  М.Б. при 78 К и 5,50 М.Б. при 300 К. Соединения  $\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$  и  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$  также остаются высокоспиновыми в интервале температур 78-500 К, при охлаждении до 5 К наблюдаются антиферромагнитные обменные взаимодействия между парамагнитными ионами железа(II),  $\mu_{\text{эфф}}$  понижается до 2,6 М.Б.

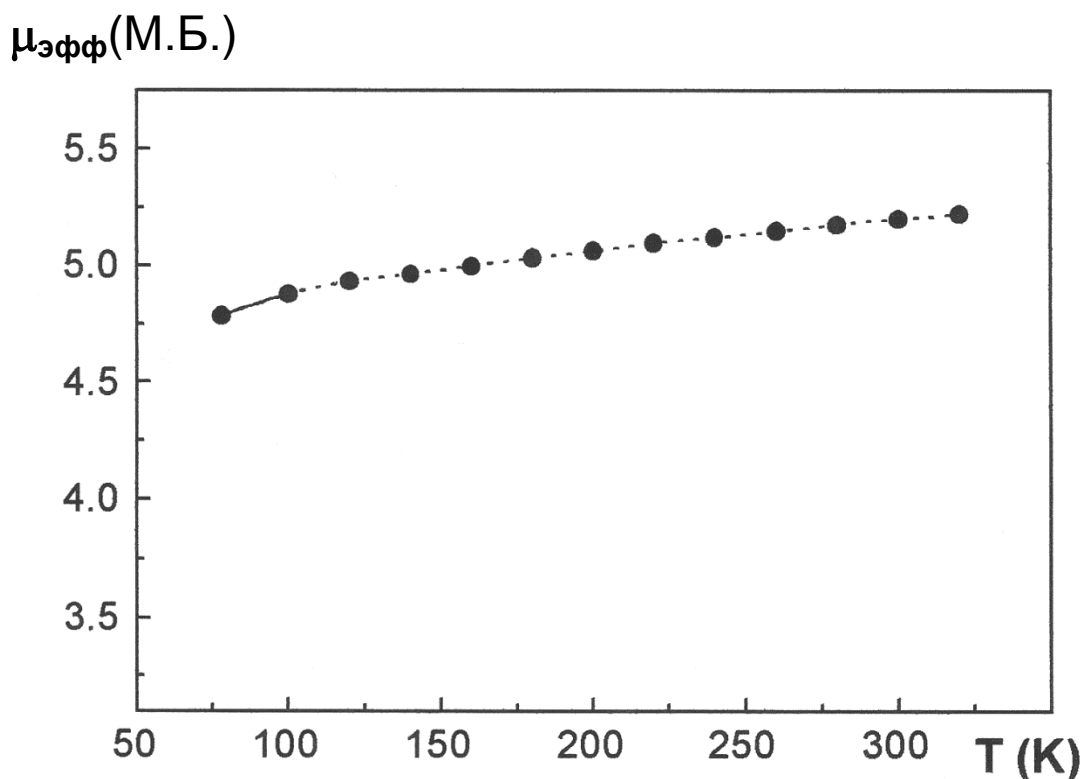


Рис. 105. Зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для комплекса  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{B}_{12}\text{H}_{12}$

Магнетохимическое исследование комплексов  $\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{Cl}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{ReO}_4)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{Htrz})_3(\text{ReO}_4)_2$ , их дегидратированных аналогов, а также продуктов дегидратации  $\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{B}_{12}\text{H}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{NCS})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  показало, что все они обладают СКО  ${}^1\text{A}_1 \leftrightarrow {}^5\text{T}_2$  (рис. 106-112) Обращает на себя внимание тот факт, что для дегидратированных комплексов  $\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{Cl}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{Cl}_2$  и  $\text{Fe}(\text{Htrz})_3(\text{ReO}_4)_2$

при вышеуказанной скорости измерения в области низких температур кривая зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  при охлаждении проходит значительно выше кривой при нагревании. Измерения, проведенные через сутки (для  $\text{Fe}(\text{Htrz})_3(\text{ReO}_4)_2$  через 18 часов), показали, что значения  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  понижаются, и кривая зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  при охлаждении становится близкой к кривой, полученной при нагревании. По-видимому, это связано с кинетическими затруднениями в процессе перехода ВС форма  $\rightarrow$  НС форма в области низких температур. Для соединений  $\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{Cl}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{ReO}_4)_2$  и  $\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  при 78 К остаточный парамагнетизм достаточно заметен. Интересно отметить, что для комплексов хлоридов и сульфата железа(II)  $T_c \uparrow$  при дегидратации увеличиваются, а для дегидратированного соединения  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{NCS})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  наблюдается постепенный СКО без гистерезиса при 190 К. В  $\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  СКО сопровождается разложением комплекса, которое становится заметным, начиная с  $T = 350$  К. По этой причине СКО в комплексах  $\text{FeL}_3\text{Br}_2$  ( $L = \text{Htrz}, \text{NH}_2\text{trz}$ ) обратим лишь для  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

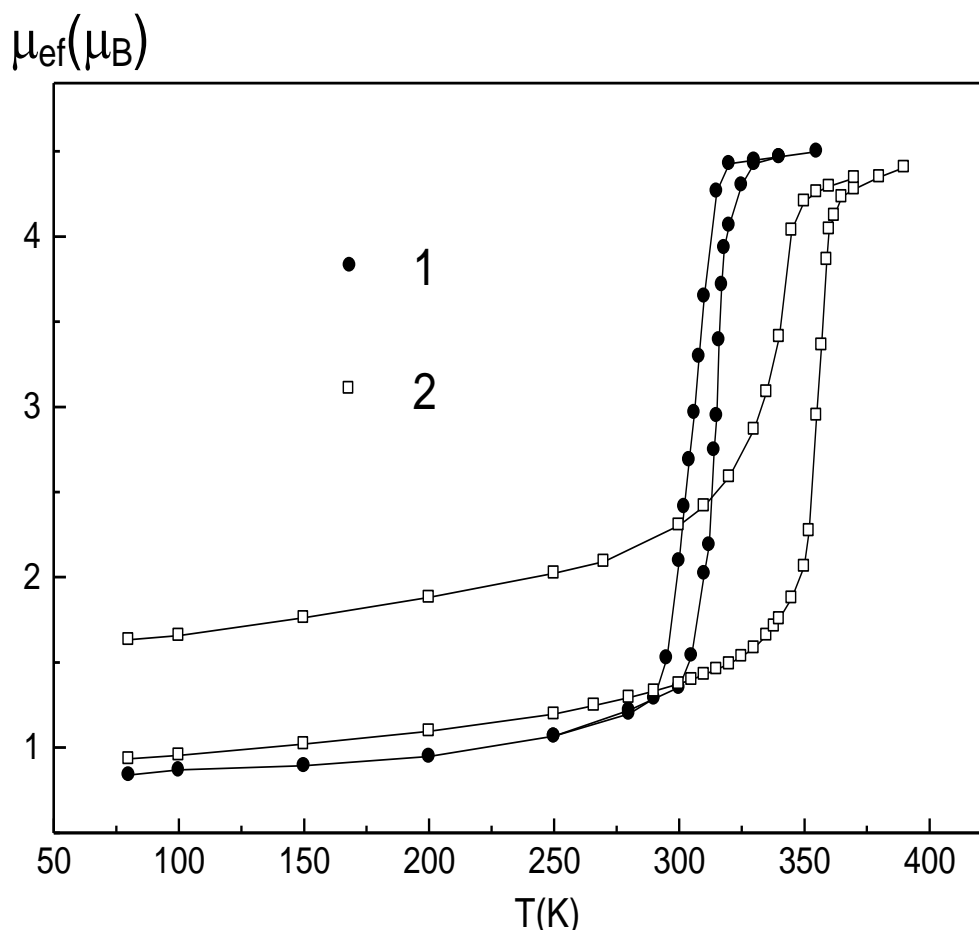


Рис. 106. Зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для комплексов  $\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{Cl}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  (1) и  $\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{Cl}_2$  (2)

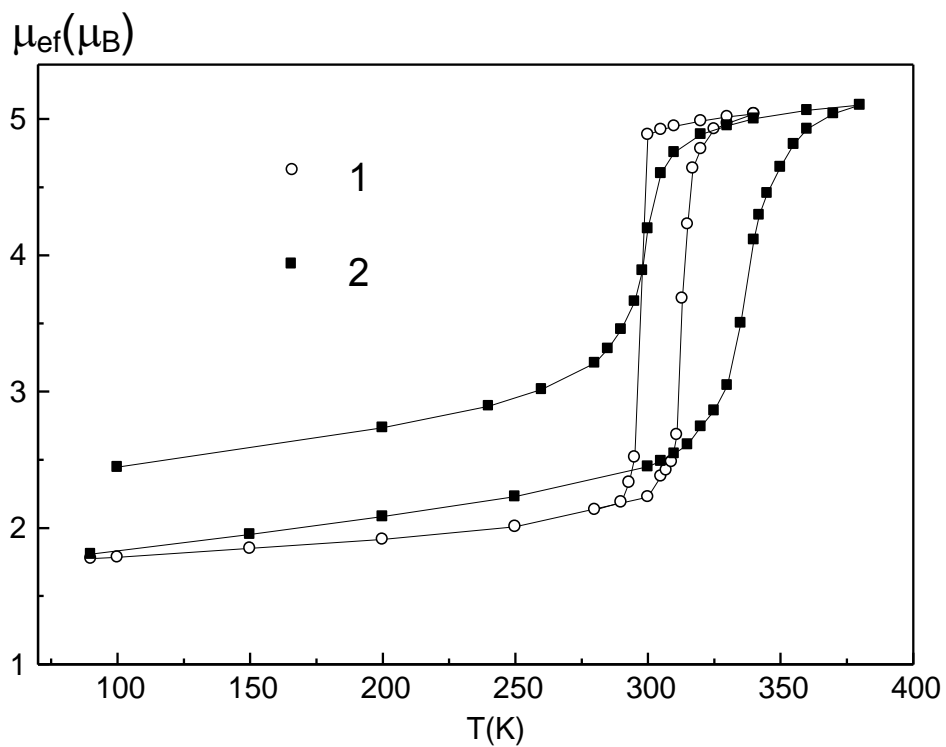


Рис. 107. Зависимость  $\mu_{\text{эф}}(T)$  для комплексов  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1) и  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{Cl}_2$  (2)

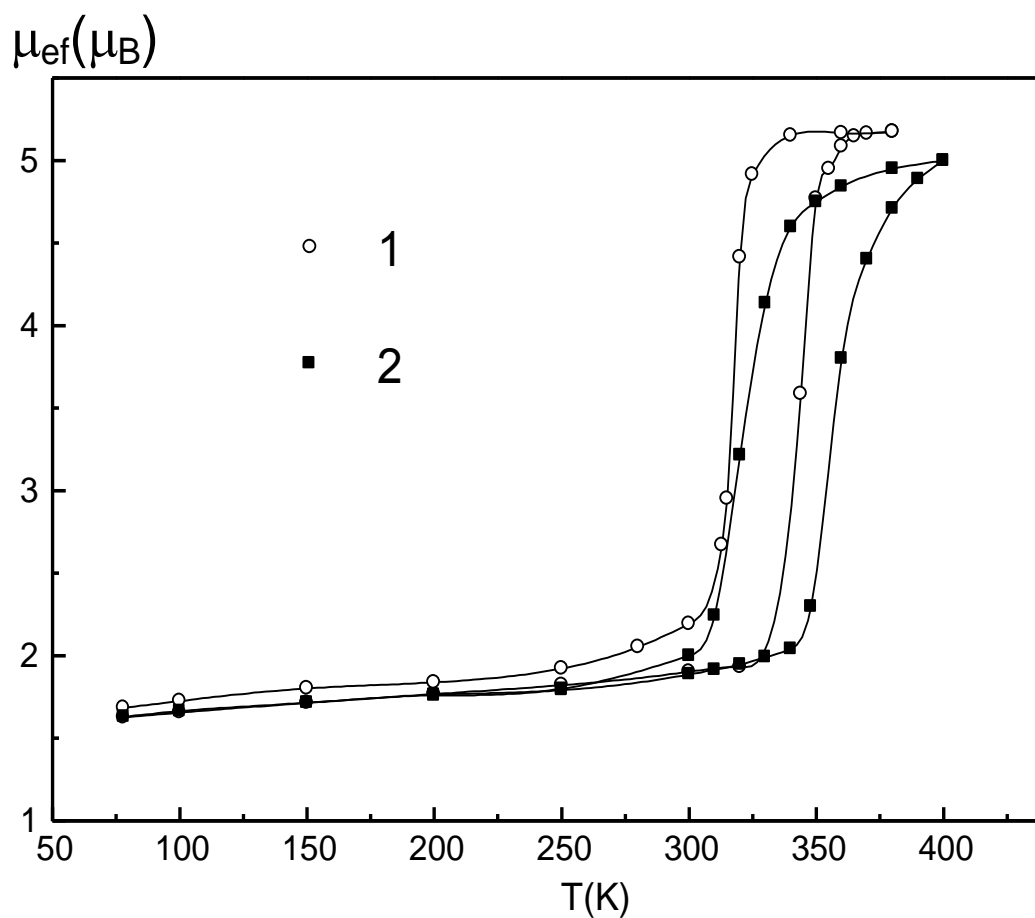


Рис. 108. Зависимость  $\mu_{\text{эф}}(T)$  для комплексов  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1) и  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{SO}_4$  (2)

$\mu_{\text{эфф}}(\text{М.Б.})$

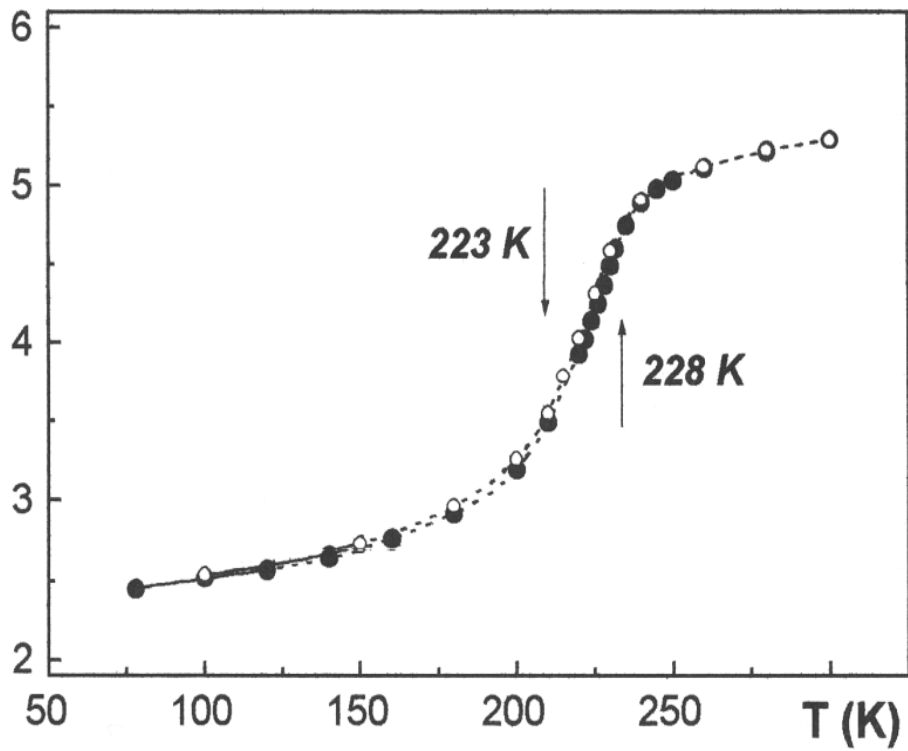


Рис. 109. Зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для комплекса  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{ReO}_4)_2$

$\mu_{\text{эфф}}(\text{М.Б.})$

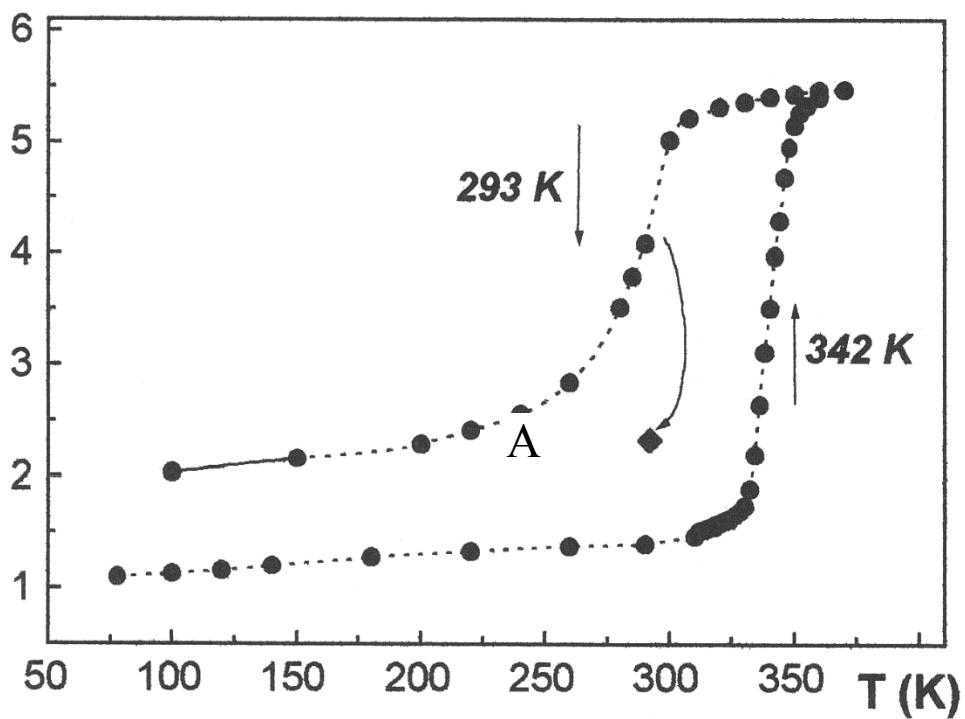


Рис. 110. Зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для комплекса  $\text{Fe}(\text{Htrz})_3(\text{ReO}_4)_2$

$\mu_{\text{эфф}}(\text{М.Б.})$

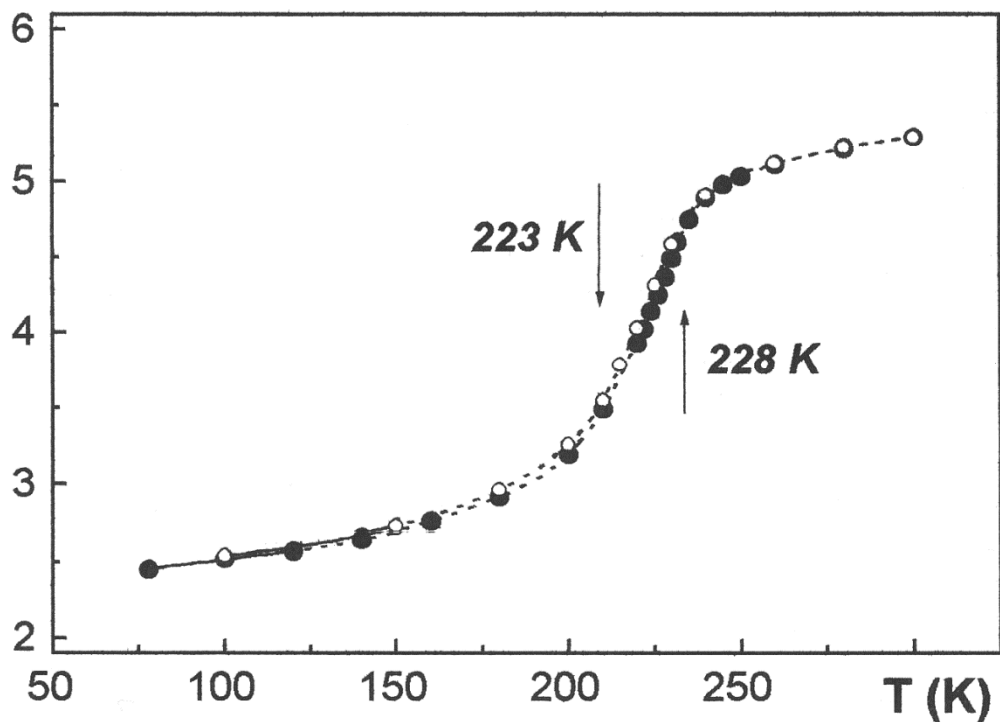


Рис. 111. Зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для комплекса  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{ReO}_4)_2$

$\mu_{\text{эфф}}(\text{М.Б.})$

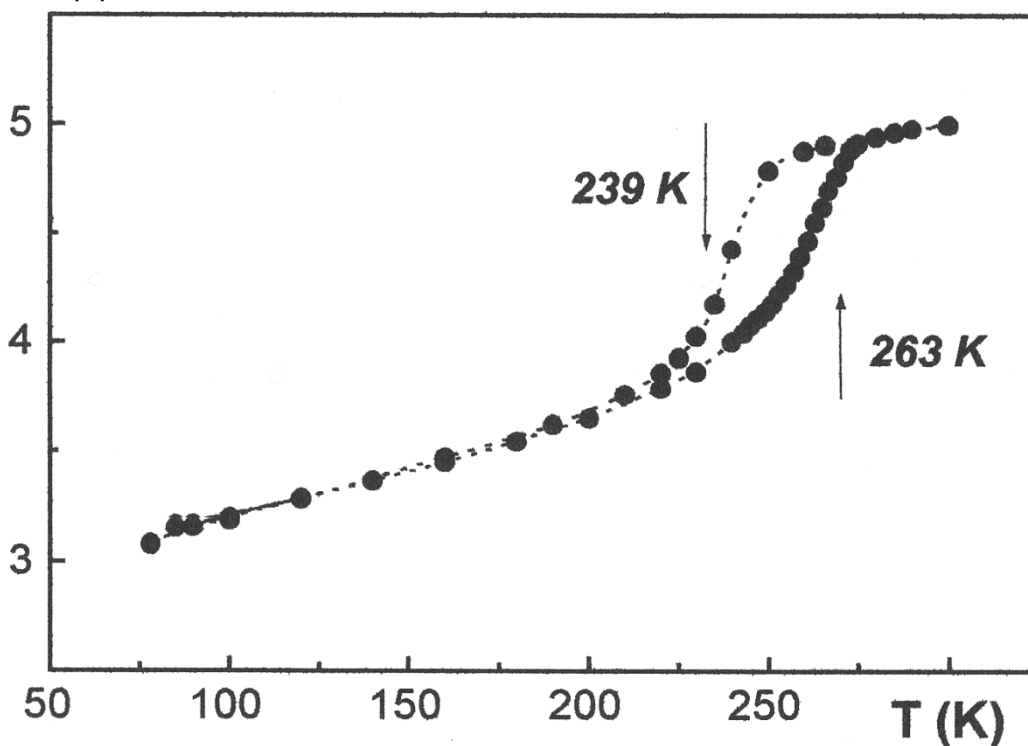


Рис. 112. Зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для комплекса  $\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{B}_{12}\text{H}_{12}$

В электронных спектрах комплексов, высокоспиновых при комнатной температуре, проявляется по одной полосе в области 870-900 нм, которую можно отнести к  $d-d$ -переходу  ${}^5\text{T}_2 \rightarrow {}^5\text{E}$  в слабом искаженно-октаэдрическом поле лигандов. В СДО НС комплексов наблюда-

ется по одной полосе при 540-550 нм, которая относится к d-d - переходу  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$  в сильном искаженно-октаэдрическом поле лигандов, узел  $FeN_6$  (табл. 22).

Мессбауэровский спектр  $Fe(Htrz)_3SiF_6 \cdot H_2O$  является уширенной линией, параметры которой типичны для НС комплексов Fe(II) с 1,2,4-триазолами. Величина квадрупольного расщепления для соединения состава  $Fe(Htrz)_3A_n$  ( $n = 1, 2$ ) возрастает в ряду  $A = NO_3^-, SiF_6^{2-}, BF_4^-$  ( $\epsilon = 0,18, 0,26, 0,32$  мм/с соответственно). Следовательно, степень искажения полиэдра  $Fe_{НС}N_6$  в данных соединениях зависит от внешнесферного аниона. Анализ спектра  $Fe(Htrz)_3SiF_6 \cdot H_2O$  показывает, что в нем отсутствуют линии ВС формы, т.е. комплекс при 293 К находится полностью в НС форме.

Т а б л и ц а 22

Данные электронной спектроскопии

Соединение	Цвет	$\lambda_{max}$ , нм	<i>d-d</i> -переход
$Fe(Htrz)_3SiF_6 \cdot H_2O$	сиреневый	520, 870	${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ и ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$
$Fe(Htrz)_3Cl_2 \cdot 1,5H_2O$	розовый	540	${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$
$Fe(Htrz)_3(ReO_4)_2$	розовый	540	${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$
$Fe(Htrz)_3B_{12}H_{12} \cdot 4H_2O$	белый	850-900	${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$
$Fe(NH_2trz)_3SiF_6$	белый	870	${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$
$Fe(NH_2trz)_3(PF_6)_2 \cdot 0,5H_2O$	белый	900	${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$
$Fe(NH_2trz)_3(B(C_6H_5)_4)_2$	белый	550	${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$
$Fe(NH_2trz)_3SO_4 \cdot H_2O$	розовый	550	${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$
$Fe(NH_2trz)_3Cl_2 \cdot 2H_2O$	розовый	550	${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$
$Fe(NH_2trz)_3(ReO_4)_2$	белый	850-900	${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$
$Fe(NH_2trz)_3B_{12}H_{12} \cdot 5H_2O$	белый	850-900	${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$
$Fe(NH_2trz)_3(NCS)_2 \cdot 0,5H_2O$	белый	900	${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$
$Fe(Htrz)_3B_{10}Cl_{10}$	белый	850-900	${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$
$Fe(NH_2trz)_3B_{10}Cl_{10} \cdot 2H_2O$	белый	900	${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$

Мессбауэровские спектры комплексов  $Fe(NH_2trz)_3(PF_6)_2 \cdot 0,5H_2O$ ,  $Fe(NH_2trz)_3(B(C_6H_5)_4)_2$ ,  $Fe(NH_2trz)_3SiF_6$  представляют собой квадрупольные дублеты, параметры которых практически совпадают с параметрами изученных ранее ВС форм комплексов с 1,2,4-триазолами, содержащих однозарядные анионы. Таким образом, не наблюдается заметных изменений в строении координационных узлов  $Fe_{НС}N_6$  и  $Fe_{ВС}N_6$  для соединений исследуемого класса при переходе от однозарядных к двухзарядным анионам. Особый интерес вызывают параметры спектра  $Fe(NH_2trz)_3(B(C_6H_5)_4)_2$ , заметно отличающиеся от типичных для комплексов состава  $FeL_3A_2$ . Вероятно, это связано с тем, что анион  $B(C_6H_5)_4^-$  в отличие от других анионов в исследованных нами комплексах  $FeL_3A_2$  не образует водородные связи с лигандом в составе соединения. Мессбауэровские спектры комплексов  $Fe(Htrz)_3Cl_2 \cdot 1,5H_2O$  и  $Fe(NH_2trz)_3Cl_2 \cdot 2H_2O$  представляют собой слабозапрещенные из-за небольшого квадрупольного расщепления линии, характерные для ионов Fe(II) в НС состоянии (рис. 113). При анализе параметров спектров  $Fe(Htrz)_3Cl_2 \cdot 1,5H_2O$  и  $Fe(NH_2trz)_3Cl_2 \cdot 2H_2O$  было установлено, что значения  $\delta$  для этих комплексов также коррелируют с  $T_c$ . В то же время,  $\Gamma_9$  для  $Fe(NH_2trz)_3Cl_2 \cdot 2H_2O$  не попадает на корре-



ляционную зависимость в подгруппе комплексов с  $\text{NH}_2\text{trz}$ . Это говорит о том, что степень искажения координационного узла  $\text{FeN}_6$  HS фазы не относится к числу факторов, определяющих величину  $T_c$ .

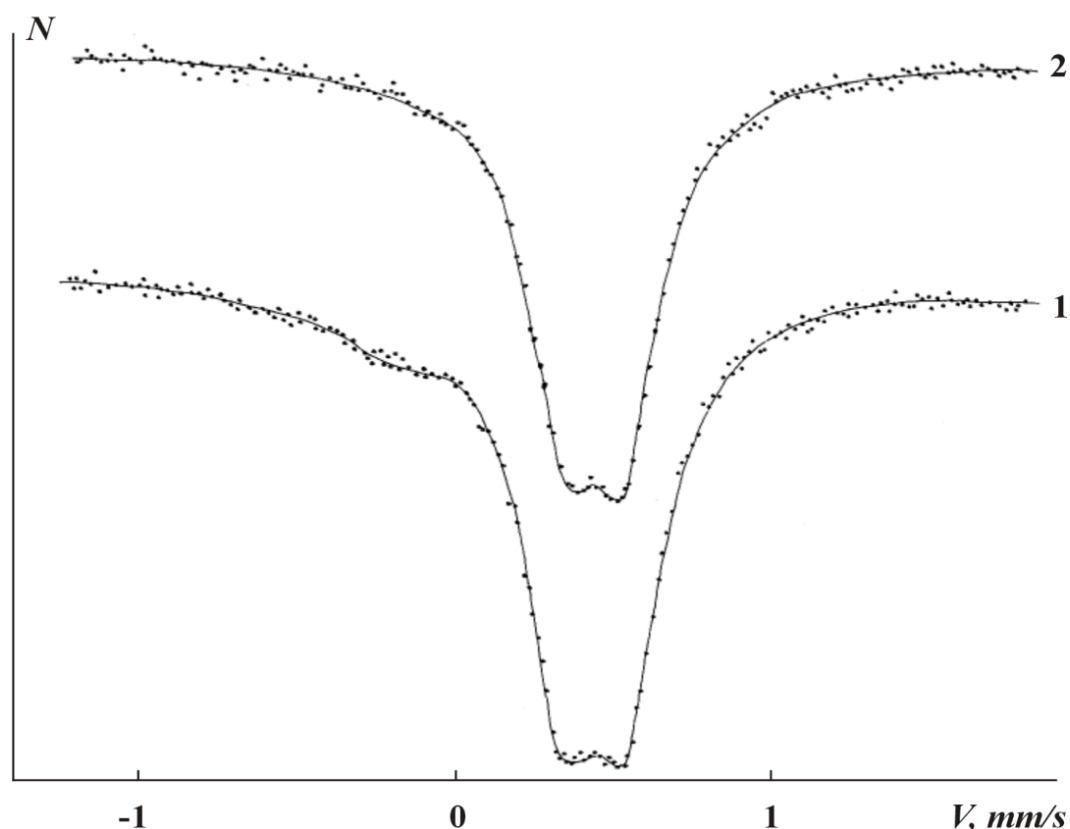


Рис. 113. Мессбауэровские спектры комплексов  $\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{Cl}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  (1) и  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2)

Методом адиабатической калориметрии изучена теплоёмкость комплексов  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{ReO}_4)_2$  [432]. На зависимости  $C_p(T)$   $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  обнаружены две  $\lambda$ -аномалии: первая – с максимумом при 250,6 К, вторая – при 323,4 К (рис. 114). Форма обеих аномалий характерна для фазовых переходов второго рода, однако между аномалиями есть и различия. Низкотемпературная аномалия ( $T_1=250,6$  К) имеет ряд признаков фазового перехода первого рода. Значение теплоемкости в максимуме аномалии составило 5460 Дж/(моль·К). Скачок теплоемкости  $\Delta C_p$ , определенный как разность регулярных значений теплоемкости в точке перехода при  $T_{\text{tr}}=250.66 \pm 0.2$  К составил 50 Дж/(моль·К).

Для второй аномалии ( $T_2$ ) энтальпия перехода была определена двумя способами - интегрированием аномальной части теплоемкости в интервале 270-335 К и в специальном опыте (как для фазовых переходов первого рода). При этом полагали, что регулярная часть теплоемкости в области аномалии меняется линейно. Теплоемкость в максимуме аномалии при  $T_{\text{tr}}=322.8 \pm 0.5$  К, определенная по термограмме, составила 1330 Дж/(моль К). Наличие второй аномалии подтверждается результатами измерений магнитной восприимчивости (вставка на рис. 104). Природа этой аномалии ( $T_2$ ) на кривой  $C_p(T)$  комплекса  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  неизвестна. Наиболее вероятно, что она связана со структурной перестройкой аниона  $\text{SiF}_6^{2-}$ . По-

добные фазовые переходы наблюдались в соединениях  $\text{MSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ ) [433] и  $\text{CuSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [434] при температурах от 236 до 305 К.

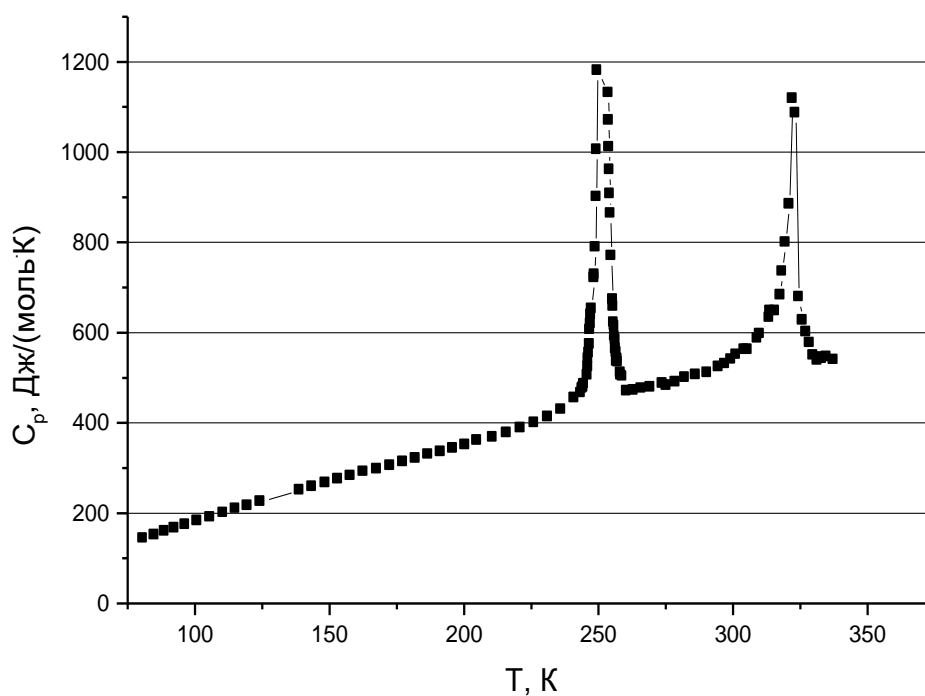


Рис. 114. Зависимость  $C_p(T)$  для комплекса  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Теплоемкость комплекса  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{ReO}_4)_2$  измерена в интервале 81-323 К (рис. 115). Здесь также наблюдается  $\lambda$ -аномалия с максимумом при 330,5 К. Признаки фазового перехода первого рода, которые наблюдались для  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  вблизи  $T_1$ , для данного комплекса полностью отсутствуют.

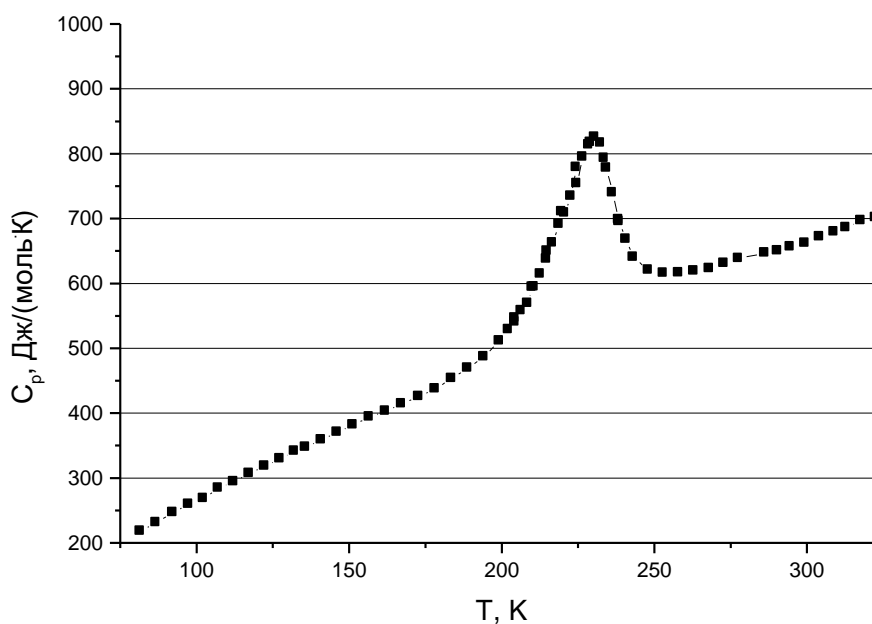


Рис. 115. Зависимость  $C_p(T)$  для комплекса  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{ReO}_4)_2$

Данные метода адиабатической калориметрии (аномалии теплоемкости в  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (с максимумом при  $T_1$ ) и в  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{ReO}_4)_2$ ) хорошо согласуются с данными метода магнитной восприимчивости. Следовательно, спиновый переход  $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$  в этих соединениях является фазовым переходом. Как энтальпия, так и энтропия перехода были определены интегрированием аномальной части теплоемкости (табл. 23).

Т а б л и ц а 23

Параметры фазовых переходов

Комплекс	$T_{tr}$ , К	$\Delta_{tr}H$ , кДж/моль	$\Delta_{tr}S$ , Дж/(моль К)
$\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :	$250.66 \pm 0.2$	$11.43 \pm 0.10$	$45.6 \pm 0.4$
	$322.8 \pm 0.5$	$4.95 \pm 0.04$	$15.3 \pm 0.2$
$\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{ReO}_4)_2$	$230.5 \pm 0.5$	$7.30 \pm 0.07$	$32.8 \pm 0.3$

В работе [435] приведены кривые зависимости температуры Дебая  $\Theta_D(T)$  для комплексов состава  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{A}_2$  ( $A = \text{NO}_3^-, \text{ClO}_4^-, \text{Br}^-$ ). Хорошее совпадение этих зависимостей для всех соединений согласуется с подобием их строения. Кривая зависимости  $\Theta_D(T)$  для  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  близка к полученным ранее кривым для аналогичных комплексных солей с нитрат-, перхлорат- и бромид-ионами. Однако, для  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{ReO}_4)_2$  найдена зависимость  $\Theta_D(T)$ , отличная от таковой для других исследованных комплексов (рис. 116).

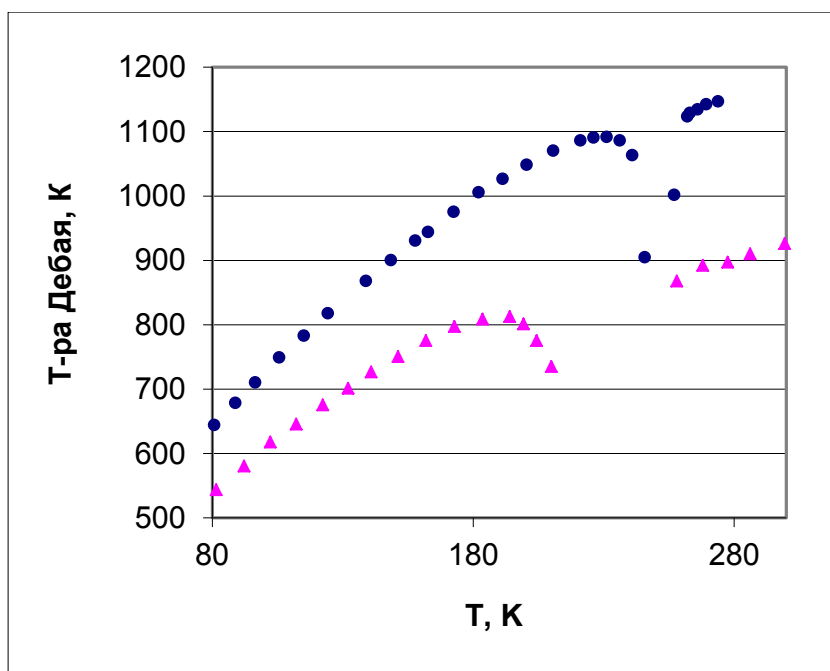


Рис. 116. Зависимость  $\Theta_D(T)$  для комплекса  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (•) и  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{ReO}_4)_2$  (▲)

Со снижением  $T_c$  уменьшается резкость перехода ( $d\mu/dT$ ), исчезают признаки фазового перехода первого рода, снижаются величины энтальпии и энтропии перехода (рис. 117).

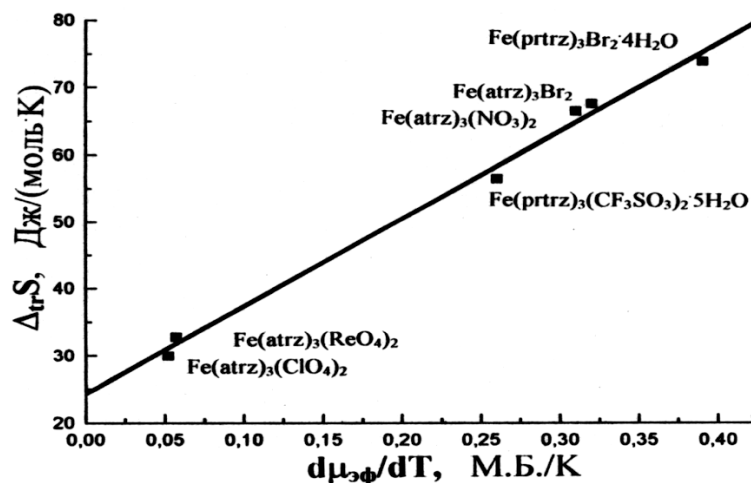
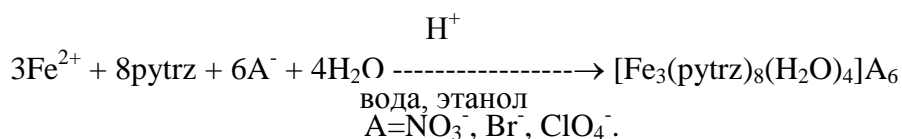


Рис. 117. Корреляция резкости и энтропии перехода

### 3.3. ТРЕХЪЯДЕРНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЖЕЛЕЗА(II), КОБАЛЬТА(II), НИКЕЛЯ(II), МЕДИ(II)

Новые комплексы нитрата, перхлората и бромида Fe(II) с 4-(пиридил-2)-1,2,4-триазолом состава  $[Fe_3(pytrz)_8(H_2O)_4]A_6$  были синтезированы нами в работе [436] путем взаимодействия растворов соответствующей соли и лиганда по схеме:



Аналогично получены комплексы нитратов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с 4-(пиридил-2)-1,2,4-триазолом [437,438].

Осадки были выделены после удаления избытка растворителя. Для синтеза комплексов использовали соотношения Fe:L = 1:3 и 1:4, при этом состав полученных комплексов не изменялся. Полученные комплексы хорошо растворимы в воде, этиловом и изопропиловом спиртах, нерастворимы в хлороформе, бензоле. При хранении на воздухе при комнатной температуре они устойчивы в течение длительного времени. Присутствие молекул воды в составе соединений установлено по данным ИК-спектроскопии (область 3600-3400 см<sup>-1</sup>) и элементного анализа. Содержание воды найдено по данным термического анализа (температура начала потери массы на кривых ТГ комплексов ~90 °С).

Соединения кристаллизуются в триклинной сингонии, пространственная группа P<sub>1</sub>. Строение катиона в полученных комплексах, по данным РФА (рис. 118), такое же, как в комплексе  $[Cu_3(pytrz)_8(H_2O)_4](NO_3)_6$  (табл. 24, рис. 119) и отличается от катиона в  $[Cu_3(pytrz)_{10}(H_2O)_2](NO_3)_6$  [439].

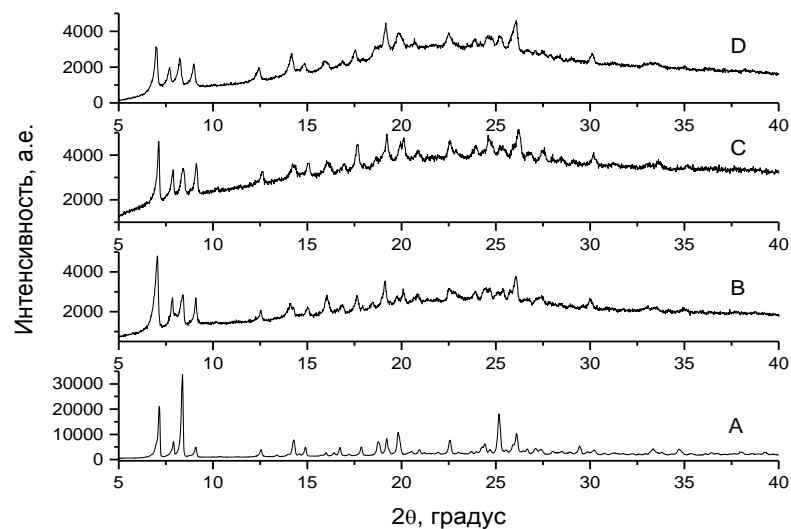


Рис. 118. Дифрактограммы образцов: А -  $[\text{Cu}_3(\text{pytrz})_8(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_6$ ; В -  $\text{Fe}_3(\text{pytrz})_8(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_6$ ; С -  $[\text{Co}_3(\text{pytrz})_8(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_6$ ; D -  $[\text{Ni}_3(\text{pytrz})_8(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_6$

Т а б л и ц а 24

**Параметры элементарной ячейки для изоструктурных комплексов состава**

**$[\text{M}_3(\text{pytrz})_8(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_6$ , M = Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II)**

Ячейка	Fe(II)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)
a, Å	11.795	11.979	11.977	11.982
b, Å	13.008	13.157	13.205	13.034
c, Å	14.553	14.414	14.641	14.408
$\alpha$ , °	114.10	113.80	114.35	114.05
$\beta$ , °	97.62	97.26	97.39	97.72
$\gamma$ , °	110.78	112.55	110.89	110.96

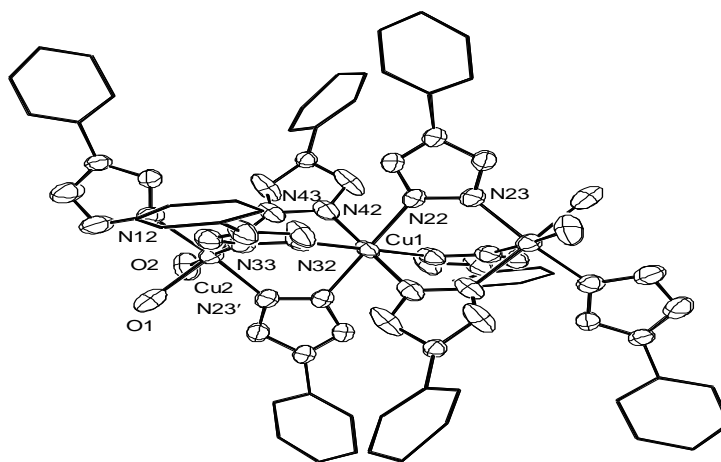


Рис. 119. Структура комплексного катиона  $[\text{Cu}_3(\text{pytrz})_8(\text{H}_2\text{O})_4]^{6+}$ . Основные длины связей (Å): Cu(1)-N(22), 2.183(6); Cu(1)-N(32), 2.030(5); Cu(1)-N(42), 2.184(6); Cu(2)-O(1), 2.163(7); Cu(2)-O(2), 2.175(6); Cu(2)-N(12), 1.974(6); Cu(2)-N(23)', 1.994(5); Cu(2)-N(33), 2.178(6)/ Cu(2)-N(43), 2.195(6).

В ИК спектрах комплексов в области 1535-1525 см<sup>-1</sup> наблюдаются полосы валентно-деформационных колебаний триазольных циклов, которые смещены на 10-15 см<sup>-1</sup> по сравнению с их положением в спектрах pytrz (1520-1480 см<sup>-1</sup>) в высокочастотную область. Это указывает на координацию атомов азота триазольных циклов к металлу [440].

В области валентных колебаний металл-лиганд (200-500 см<sup>-1</sup>) полосы 390-420 см<sup>-1</sup> отнесены к колебаниям  $\nu(\text{Fe-O})$ , а полосы 260-330 см<sup>-1</sup> - к колебаниям  $\nu(\text{Fe-N})$ , что характерно для комплексов металлов первого переходного ряда с 1,2,4-триазолами. В ИК спектре  $[\text{Fe}_3(\text{pytrz})_8(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_6$  полоса  $\nu_3$  нитрато-группы расщеплены на две полосы - 1380 см<sup>-1</sup> и 1320 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует об искажении внешнесферных нитрато-групп и подтверждается данными РСА. В ИК спектре комплекса  $[\text{Fe}_3(\text{pytrz})_8(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6$  полоса  $\nu_3$  перхлорат-иона при 1100 см<sup>-1</sup> незначительно уширена, но не смещена по сравнению со спектрами соответствующей соли. Это говорит о внешнесферном положении перхлорат-ионов (табл. 25).

Т а б л и ц а 25

### Основные колебательные частоты в ИК спектрах комплексов

Соединение	$R_{\text{кольца}}$ , см <sup>-1</sup>	Полосы поглощения анионов, см <sup>-1</sup>	$\tau_2$ , см <sup>-1</sup>	$\nu$ (M-O), см <sup>-1</sup>	$\nu$ (M-N), см <sup>-1</sup>
pytrz	1520-1480		630, 620		
$[\text{Fe}_3(\text{pytrz})_8(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_6$	1530	1380, 1320	635, 620	410-398	300, 270
$[\text{Fe}_3(\text{pytrz})_8(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6$	1535	1100	635, 620	406-396	298, 260
$[\text{Fe}_3(\text{pytrz})_8(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_6$	1525		630, 615	412-394	291, 262

В СДО комплексов железа(II) имеется одна полоса, которую можно отнести к  $d-d$ -переходу  ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$  в слабых искаженно-октаэдрических полях лигандов.

Магнетохимическое исследование показало, что все синтезированные комплексы парамагнитны. В соответствии с результатами физико-химического исследования соединений синтезированные вещества имеют катион  $[\text{Fe}_3(\text{pytrz})_8(\text{H}_2\text{O})_4]^{6+}$ , который является цепочечным трехъядерным обменным кластером из ионов Fe(II), соединенных обменными каналами — бидентатно-мостиковыми молекулами pytrz. Комплекс  $[\text{Fe}_3(\text{pytrz})_8(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_6$ , белый при комнатной температуре, обладает термохромизмом - при охлаждении цвет его изменяется на розовый. Это косвенно свидетельствует о наличии спинового перехода  ${}^1A_1 \leftrightarrow {}^5T_2$ . Комплексы  $[\text{Fe}_3(\text{pytrz})_8(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6$  и  $[\text{Fe}_3(\text{pytrz})_8(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_6$  не обладают термохромизмом. Наблюдаемые кривые  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  являются результатом наложения двух процессов - уменьшения значений  $\mu_{\text{эфф}}$  при понижении температуры как вследствие антиферромагнитных обменных взаимодействий, так и вследствие изменения спинового состояния Fe(II)  ${}^1A_1 \leftrightarrow {}^5T_2$  (рис. 120-122). Терминальные ионы железа(II) сохраняют ВС состояние во всем интервале температур. Сопоставление экспериментального значения  $\mu_{\text{эфф}}$  при температуре жидкого азота с оценочной величиной

$\mu_{\text{эф}} = 7,26$  М.Б., рассчитанной для кластера, в котором центральный ион Fe(II) имеет  $S=0$ , а антиферромагнитные обменные взаимодействия между терминальными ионами Fe(II) малы, указывает на то, что спиновый переход является неполным, а вид кривой  $\mu_{\text{эф}}(T)$  свидетельствует о его постепенности.

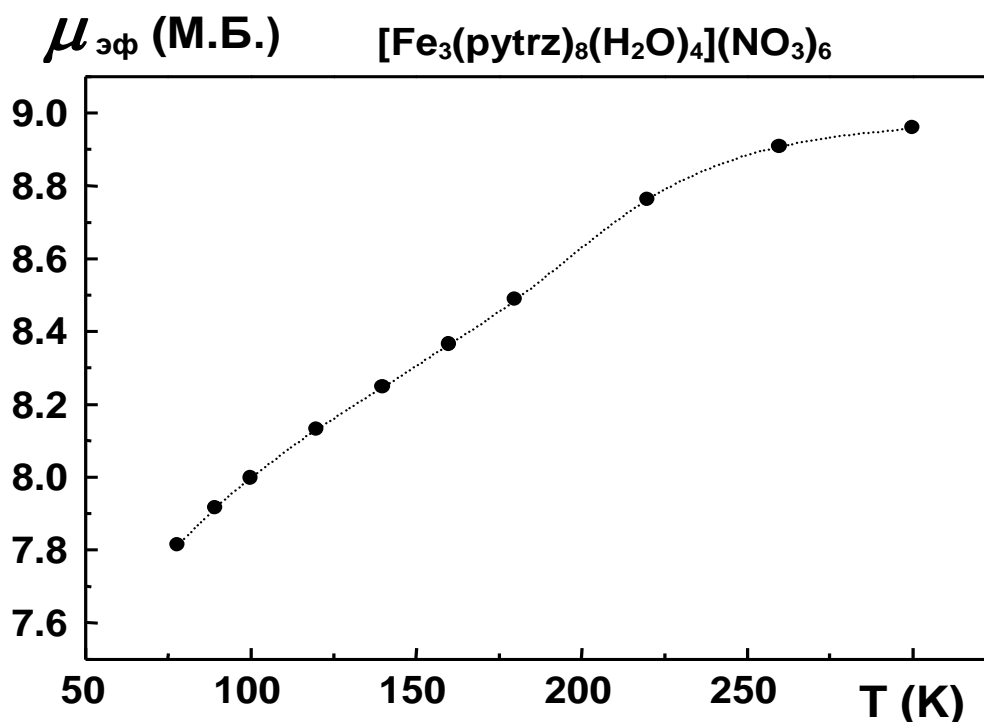


Рис. 120. Зависимость  $\mu_{\text{эф}}(T)$  для комплекса  $[\text{Fe}_3(\text{pytrz})_8(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_6$

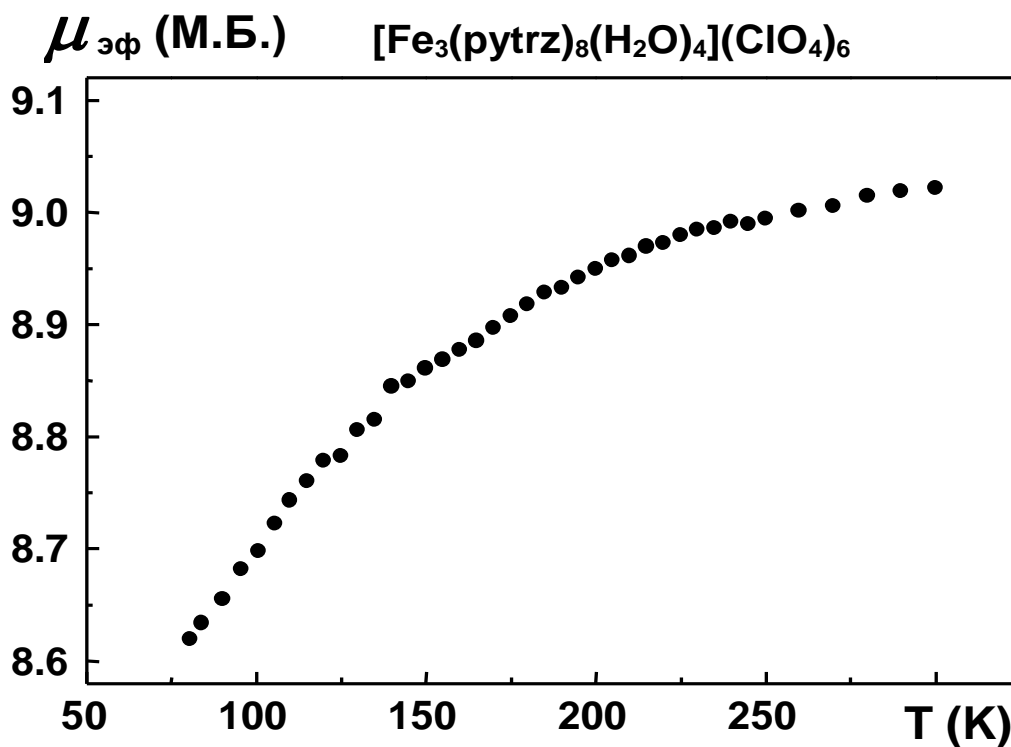


Рис. 121. Зависимость  $\mu_{\text{эф}}(T)$  для комплекса  $[\text{Fe}_3(\text{pytrz})_8(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6$

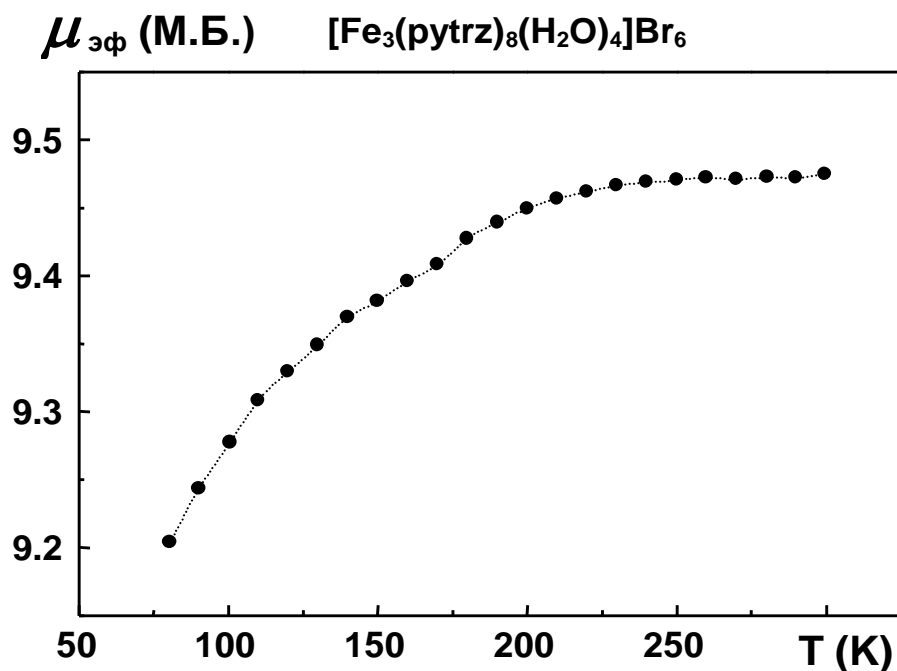


Рис. 122. Зависимость  $\mu_{\text{эф}}(T)$  для комплекса  $[\text{Fe}_3(\text{pytrz})_8(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_6$

### 3.4. ГЕТЕРОЛИГАНДНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЖЕЛЕЗА(II) С 1,2,4-ТРИАЗОЛАМИ

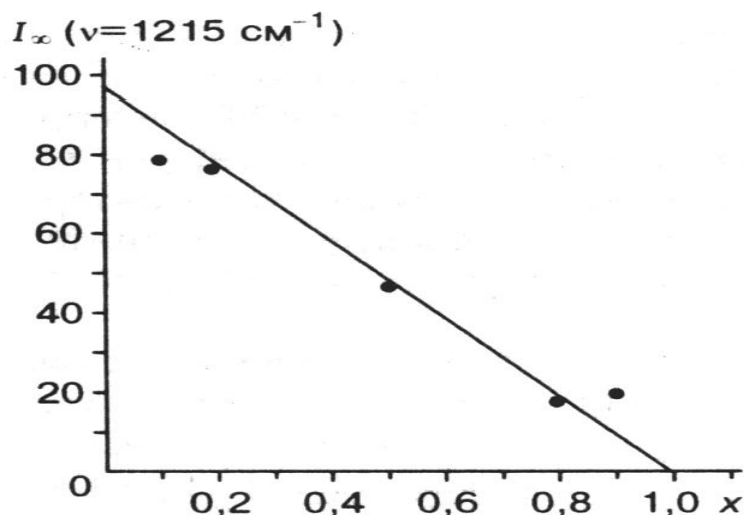
#### 3.4.1. Система $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 - \text{Htrz} - \text{NH}_2\text{trz} - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

В отличие от подхода, использованного при получении фаз  $\text{Fe}(\text{Htrz})_{3x}(\text{NH}_2\text{trz})_{3-3x}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (полное удаление растворителя), в работе [441] нами был избран путь получения твердых фаз в системе  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 - \text{Htrz} - \text{NH}_2\text{trz} - \text{H}_2\text{O} - \text{EtOH}$ , обычно используемый в работах по физико-химическому анализу систем из нескольких компонентов. Для этого проводили реакцию между  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  ( $c_{\text{Fe}} \sim 0,1$  моль/л), Htrz и  $\text{NH}_2\text{trz}$  ( $n \text{ Fe} : \Sigma(n \text{ Htrz} + n \text{ NH}_2\text{trz}) = 1:3$ ) в среде вода-этанол при перемешивании в течение 5 ч. Контроль за установлением равновесия проводили путем анализа на содержание Fe осадков, полученных после перемешивания исходных смесей в течение 3-х и 5-ти часов. Состав фаз не зависит от указанного времени перемешивания.

Для ИК спектроскопического анализа на содержание аминогруппы в гетеролигандных комплексах  $\text{Fe}(\text{Htrz})_{3x}(\text{NH}_2\text{trz})_{3-3x}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $x=0,1; 0,2; 0,4; 0,8$ ) была выбрана полоса при  $1215 \text{ см}^{-1}$ , связанная с колебаниями группы N(4)- $\text{NH}_2$  кольца  $\text{NH}_2\text{trz}$ . Интенсивность данной полосы в спектрах уменьшается при увеличении содержания Htrz в фазе и равна нулю в спектре комплекса  $\text{Fe}(\text{Htrz})_3(\text{NO}_3)_2$ . На основании анализа спектров всех гетеролигандных комплексов было сделано предположение о прямо пропорциональной зависимости между значением  $x$  и интенсивностью полосы колебания группы N(4)- $\text{NH}_2$  в спектре (рис. 123). С целью уменьшения погрешности определения приготовление образцов было проведено в строго контролируемых условиях. Образцы растирали, смешивали с KBr и прессовали в течение опреде-



ленного времени. Каждую точку графика воспроизводили не менее трех раз. По результатам анализа значения  $x$  воспроизводятся с точностью  $\pm 0,1$ .



**Рис. 123.** Зависимость интенсивности полосы колебания группы N(4)-NH<sub>2</sub> 4-амино-1,2,4-триазола от значений  $x$  в комплексах  $\text{Fe}(\text{Htrz})_{3x}(\text{NH}_2\text{trz})_{3-3x}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Анализ ИК спектров как в диапазоне  $400\text{-}3800 \text{ см}^{-1}$ , так и в низкочастотной области ( $200\text{-}400 \text{ см}^{-1}$ ) показывает изменение положения или интенсивности полос, которое соответствует постепенному изменению соотношения Htrz и NH<sub>2</sub>trz в осадках. Так, в области валентно-деформационных колебаний кольца ( $1490\text{-}1545 \text{ см}^{-1}$ ) чувствительная к координации полоса, которая в спектре  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{NO}_3)_2$  проявляется при  $1548 \text{ см}^{-1}$ , в спектрах твердых фаз  $\text{Fe}(\text{Htrz})_{3x}(\text{NH}_2\text{trz})_{3-3x}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  по мере увеличения  $x$  (увеличение содержания Htrz) смещается в низкочастотную область до  $1530 \text{ см}^{-1}$ . Напротив, полосы  $1490, 1500 \text{ см}^{-1}$ , присутствующие в спектре  $\text{Fe}(\text{Htrz})_3(\text{NO}_3)_2$ , смещаются в спектрах гетеролигандных комплексов в высокочастотную область по мере увеличения  $x$ . Кроме того, при изменении  $x$  наблюдается заметное изменение соотношения интенсивностей полос в области  $1100\text{-}1200 \text{ см}^{-1}$ . Так, интенсивность полос, присутствующих в спектре  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{NO}_3)_2$ , уменьшается по мере увеличения содержания Htrz в фазе (увеличение  $x$ ), в то время как интенсивность полос, наблюдаемых в этой области спектра  $\text{Fe}(\text{Htrz})_3(\text{NO}_3)_2$ , увеличивается с увеличением  $x$ . Важно отметить, что спектры гетеролигандного комплекса  $\text{Fe}(\text{Htrz})_{1,2}(\text{NH}_2\text{trz})_{1,8}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и смеси монолигандных комплексов  $\text{Fe}(\text{Htrz})_3(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{NO}_3)_2$  в том же соотношении существенно отличаются между собой. В спектрах как  $\text{Fe}(\text{Htrz})_3(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{NO}_3)_2$ , так и всех комплексов  $\text{Fe}(\text{Htrz})_{3x}(\text{NH}_2\text{trz})_{3-3x}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  наблюдаются полосы  $1380 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) и  $830 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_2$ ), что характерно для внешнесферного нитрат-иона.

В низкочастотной области ИК спектров HC комплексов при  $304 \text{ см}^{-1}$  проявляется полоса валентного колебания Fe-N, весьма интенсивная в спектре  $\text{Fe}(\text{Htrz})_3(\text{NO}_3)_2$  и малоинтенсивная в спектре  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{NO}_3)_2$  [109]. В спектрах  $\text{Fe}(\text{Htrz})_{3x}(\text{NH}_2\text{trz})_{3-3x}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  по мере уменьшения  $x$  (увеличение содержания NH<sub>2</sub>trz в твердой фазе) интенсивность полосы  $\nu(\text{Fe-N})$  заметно уменьшается в полном согласии с приведенным составом гетеролигандных комплексов.

Комплексы состава  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{Htrz})_{0,6}(\text{NH}_2\text{trz})_{2,4}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Fe}(\text{Htrz})_{1,2}(\text{NH}_2\text{trz})_{1,8}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $x=0, 0,2; 0,4$ ) имеют одинаковые дифракционные картины, отличающиеся только уширением рефлексов, обусловленным разным разупорядочением структуры. На дифрактограммах этих образцов выделяются две кратные интенсивные дифракционные линии с межплоскостными расстояниями 9,60-9,50 и 4,80-4,77 Å (001), что характерно для слоистых структур. Образец  $\text{Fe}(\text{Htrz})_3(\text{NO}_3)_2$  ( $x=1$ ) хорошо окристаллизован и имеет дифракционную картину с отличающимся от предыдущих образцов набором дифракционных рефлексов. Образец состава  $\text{Fe}(\text{Htrz})_{2,4}(\text{NH}_2\text{trz})_{0,6}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $x=0,8$ ) ближе по структуре к исходному комплексу  $\text{Fe}(\text{Htrz})_3(\text{NO}_3)_2$  ( $x=1$ ), однако полностью не соответствует ему.

На рис. 124 приведены дифрактограммы образцов с  $x=0,4$ , снятые при температуре 100 °С и после охлаждения их до комнатной температуры. Для образцов с  $x=0; 0,2; 0,4$  и 1 наблюдаются обратимые структурные превращения. В частности, для образцов с  $x=0$  и  $x=0,2$  при  $t=100$  °С происходит значительное разупорядочение структуры, выраженное в уширении рефлексов. Особенно заметно это проявляется для рефлекса 001, который при повышении температуры сдвигается в сторону больших углов, что свидетельствует об уменьшении межслоевого расстояния. После охлаждения до комнатной температуры структура восстанавливается до исходной с сохранением некоторого разупорядочения. Уширение дифракционных линий по сравнению с исходными образцами сохраняется длительное время, исходные параметры не достигаются даже по истечении 70 ч, тогда как дифракционные данные изменяются быстро как при нагреве, так и при охлаждении.

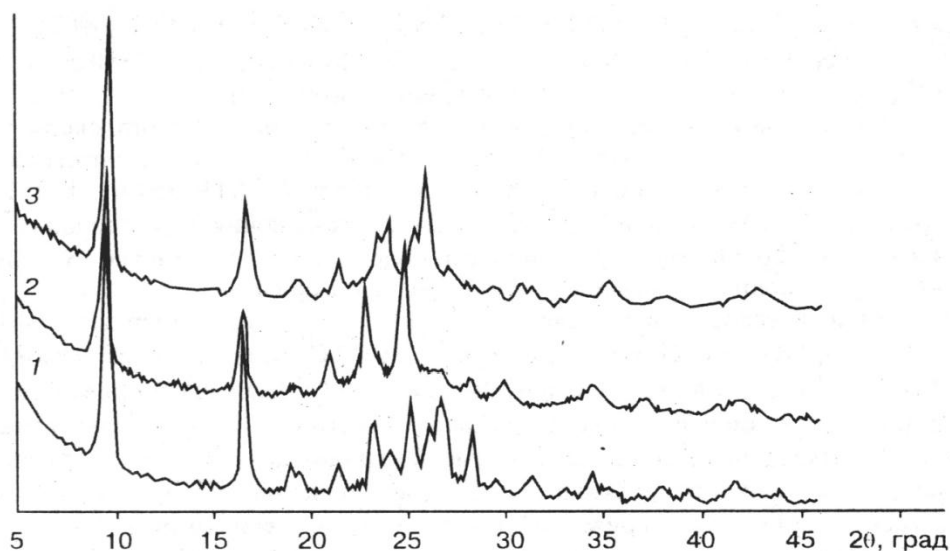


Рис. 124. Дифрактограммы комплекса  $\text{Fe}(\text{Htrz})_{1,2}(\text{NH}_2\text{trz})_{1,8}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , снятые при температурах 293 К (1); 373 К (2); 293 К (3)

Для образца  $\text{Fe}(\text{Htrz})_3(\text{NO}_3)_2$  ( $x=1$ ) процесс превращения происходит быстро без разупорядочения структуры. При  $t=100$  °С сохраняется высокая окристаллизованность образца, хотя структура его изменяется по сравнению с исходной. После охлаждения структура образца восстанавливается. При нагревании до 100 °С образца  $\text{Fe}(\text{Htrz})_{2,4}(\text{NH}_2\text{trz})_{0,6}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $x=0,8$ ) так-

же имеет место фазовое превращение, однако, в отличие от образцов с  $x=0; 0,2; 0,4$  и  $1$ , после охлаждения переход в исходное состояние не наблюдается. Таким образом, при температурных превращениях сохраняется основной каркас структуры образцов, поскольку основные дифракционные рефлексы сохраняются. Это межслоевое расстояние  $001$  (два порядка отражения с  $9,60-9,21$  и  $4,65-4,80$  Å) и рефлексы  $5,30-5,55$  Å. При этом межслоевое расстояние с  $9,60-9,21$  Å при изменении  $x$  от  $0$  до  $1$  при  $t=100$  °C уменьшается. Очевидно, что под воздействием температуры происходит перестройка некоторых элементов структуры, возможно, разное ориентирование  $\text{Htrz}$  и  $\text{NH}_2\text{trz}$ , с сохранением основного ее каркаса. При охлаждении до комнатной температуры структура всех образцов, кроме комплекса с  $x=0,8$ , обратимо возвращается в исходную.

В СДО комплексов  $\text{Fe}(\text{Htrz})_{3x}(\text{NH}_2\text{trz})_{3-3x}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  наблюдается полоса при  $550$  нм, которая относится к  $d-d$  переходу  ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{T}_1$  для  $\text{Fe}(\text{II})$  в НС состоянии в сильном искаженно-октаэдрическом поле лигандов.

Магнетохимическое исследование показало, что гетеролигандные комплексы  $\text{Fe}(\text{Htrz})_{3x}(\text{NH}_2\text{trz})_{3-3x}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , так же как и монолигандные комплексы, обладают обратимым СКО  ${}^1\text{A}_1 \leftrightarrow {}^5\text{T}_2$  с гистерезисом на кривых зависимости  $\mu_{\text{эф}}(T)$ . Переход сопровождается термохромизмом (изменение цвета розовый  $\leftrightarrow$  белый). Кривые зависимости  $\mu_{\text{эф}}(T)$  при нагревании представлены на рис. 125, кривые  $\mu_{\text{эф}}(T)$  при охлаждении опущены для наглядности рисунка. Найденные значения  $T_c \uparrow$  и  $T_c \downarrow$  для фаз  $\text{Fe}(\text{Htrz})_{3x}(\text{NH}_2\text{trz})_{3-3x}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  приведены в табл. 26, кривая зависимости  $T_c \uparrow$  от  $x$  - на рис. 125 (вставка).

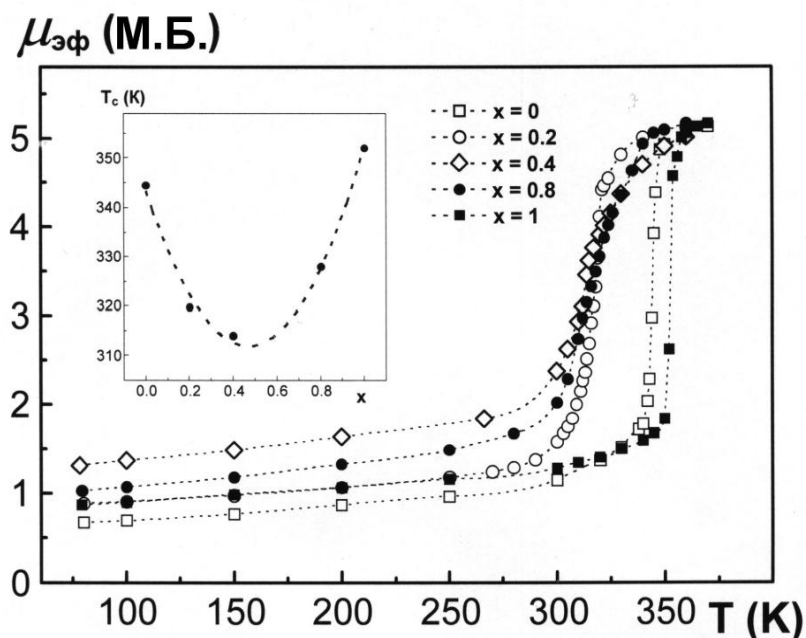


Рис. 125. Зависимость  $\mu_{\text{эф}}(T)$  комплексов  $\text{Fe}(\text{Htrz})_{3x}(\text{NH}_2\text{trz})_{3-3x}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , на вставке - зависимость  $T_c \uparrow$  от  $x$

Т а б л и ц а 26

Значения температур прямого и обратного СКО для  $\text{Fe}(\text{Htrz})_{3x}(\text{NH}_2\text{trz})_{3-3x}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$x$	0	0,1	0,2	0,4	0,8	1
$T_c \uparrow$	344	320	320	315	320	352
$T_c \downarrow$	315	297	296	304	305	345
$\Delta T_c$	29	23	24	11	15	7

Угол наклона кривой зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  в гетеролигандных комплексах уменьшается по сравнению с гомолигандными соединениями, т.е. СКО становится менее резким. В то же время при низких температурах становится заметной остаточная доля Fe(II) в ВС состоянии, которая увеличивается с увеличением содержания второго лиганда и достигает максимума при  $x=0,4$  (рис. 125). Введение Htrz в состав комплекса  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{NO}_3)_2$ , так и введение  $\text{NH}_2\text{trz}$  в  $\text{Fe}(\text{Htrz})_3(\text{NO}_3)_2$ , приводит к уменьшению температуры СКО по сравнению с исходным комплексом, причем степень этого изменения зависит от  $x$ . Кривая зависимости  $T_c \uparrow$  от  $x$  достигает минимума при  $x=0,4$ . Наиболее существенно изменяются значения  $T_c \uparrow$  при самых малых и самых больших значениях  $x$ , т.е. при 0,1 и 0,8. Это радикально отличает полученные нами данные от результатов работы [166].

Мессбауэровские спектры фаз  $\text{Fe}(\text{Htrz})_{3x}(\text{NH}_2\text{trz})_{3-3x}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , как и спектры  $\text{Fe}(\text{Htrz})_3(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{NO}_3)_2$ , при 295 К являются уширенными синглетными линиями с типичной для Fe(II) в НС состоянии величиной химического сдвига. Прецизионные измерения значений  $\delta$  по методике [442] показали, что существуют небольшие (до 0,008 мм/с), но надежно фиксируемые различия в спектрах монолигандных и гетеролигандных комплексов, причем химические сдвиги для гетеролигандных фаз являются более высокими. Это говорит об уменьшении ковалентности связи Fe-N по сравнению с гомолигандными комплексами. В работе [151] установлена корреляция между величинами химического сдвига в спектрах соединений Fe(II) с 1,2,4-триазолами и  $T_c$ . Основываясь на данной корреляции, можно оценить, что при понижении  $T_c$  на 20 К соответствующее значение  $\Delta\delta$  составляет  $\sim 5 \cdot 10^{-3}$  мм/с. Это соответствует наблюдаемым изменениям  $\delta$  для  $\text{Fe}(\text{Htrz})_{3x}(\text{NH}_2\text{trz})_{3-3x}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , что позволяет сделать вывод о существовании корреляции  $\delta-T_c$  и в исследуемых соединениях.

Поскольку монолигандные комплексы  $\text{Fe}(\text{Htrz})_3(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{NO}_3)_2$  имеют полиядерное строение за счет бидентатно-мостиковой координации лигандов атомами N(1),N(2) гетероцикла к соседним ионам железа (II), а гетеролигандные комплексы получены из растворов, содержащих  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  и оба лиганда (Htrz и  $\text{NH}_2\text{trz}$ ), то полиядерные комплексы могут образовываться одним из двух способов. Первый способ - образование цепочек, которые включают статистически распределенные лиганды - Htrz и  $\text{NH}_2\text{trz}$ , соотношение которых в цепочке будет зависеть от  $x$ . Второй способ - твердая фаза содержит статистически распределенные цепочки, содержащие либо Htrz, либо  $\text{NH}_2\text{trz}$ . Полученные данные, в частности, существенная зависимость физико-химических свойств от  $x$ , позволяют считать более вероятным

образование твердых фаз первым способом. В этом случае образуются гетеролигандные комплексы с определенным соотношением Htrz и NH<sub>2</sub>trz в составе.

По-видимому, это связано с тем, что данные лиганды имеют близкие донорные свойства. Так, для моноядерных комплексов Mn(II) и Ni(II) с Htrz и NH<sub>2</sub>trz константы устойчивости отличаются мало [443,444], несмотря на то, что NH<sub>2</sub>-группа обладает небольшим отрицательным индуктивным эффектом и достаточно большим положительным мезомерным эффектом, дающим совместное электроно-донорное действие. Вероятно, комплексы Fe(II) с Htrz и NH<sub>2</sub>trz также имеют близкие значения констант устойчивости моноядерных комплексов. В литературе нет данных о константах устойчивости полиядерных комплексов металлов с Htrz и NH<sub>2</sub>trz, но можно допустить, что и при их образовании Htrz и NH<sub>2</sub>trz проявляют близкие донорные свойства.

Таким образом, синтез гетеролигандных комплексов Fe(Htrz)<sub>3x</sub>(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3-3x</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O ( $x=0,1; 0,2; 0,4; 0,8$ ) путем осаждения их из растворов является способом получения термохромных материалов на основе железа(II), значения температур спинового и термохромного переходов которых изменяются в интервале 352-315 К. Это представляет интерес как для развития теории СКО, так и для практических целей. Следует подчеркнуть, что наиболее значительно величины  $T_c \uparrow$  изменяются при введении небольших количеств второго лиганда ( $x=0,1$  и  $0,8$ ). В то же время именно при малых  $x$  не происходит существенного уменьшения угла наклона кривых  $\mu_{\text{эфф}}(T)$ , т.е. «размывания» СКО. Это позволяет изменять значения  $T_c \uparrow$  с минимальным воздействием на другие характеристики спинового перехода, в частности, на его резкость.

#### **3.4.2. Система FeSO<sub>4</sub> – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> - Htrz - NH<sub>2</sub>trz - H<sub>2</sub>O – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH**

В работе [445] нами синтезированы гетеролигандные комплексы гексафторосиликата железа(II) с Htrz и NH<sub>2</sub>trz (табл. 27) по методике осаждения из растворов [441]. Использование гексафторосиликат-иона для синтеза гетеролигандных комплексов с Htrz и NH<sub>2</sub>trz целесообразно по двум причинам. Во-первых, температуры прямого СКО исходных соединений Fe(Htrz)<sub>3</sub>SiF<sub>6</sub> и Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>SiF<sub>6</sub> [427] отличаются весьма значительно, разность  $T_c \uparrow$  для них составляет ~ 150 К (для комплексов Fe(Htrz)<sub>3</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> разность  $T_c \uparrow$  составляет 56 К, для комплексов Fe(Htrz)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – всего 17 К). Кроме того,  $T_c \uparrow$  для Fe(Htrz)<sub>3</sub>SiF<sub>6</sub> близка к температуре разложения комплекса, и в этом случае введение второго лиганда позволяет избежать разложения соединения путем понижения температуры перехода.

Состав комплексов  $\text{Fe}(\text{Htrz})_{3(1-x)}(\text{NH}_2\text{trz})_{3x}\text{SiF}_6 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ;  $m=1, 2$ )

$x$ взятое для синтеза	$x$ найденное	Формула	Цвет
0	0	$\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{SiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	пурпурный
0.3	0.2	$\text{Fe}(\text{Htrz})_{2.4}(\text{NH}_2\text{trz})_{0.6}\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	пурпурный
0.4	0.4	$\text{Fe}(\text{Htrz})_{1.8}(\text{NH}_2\text{trz})_{1.2}\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	темно-розовый
0.5	0.6	$\text{Fe}(\text{Htrz})_{1.2}(\text{NH}_2\text{trz})_{1.8}\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	розовый
0.6	0.8	$\text{Fe}(\text{Htrz})_{0.6}(\text{NH}_2\text{trz})_{2.4}\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	светло-розовый
0.7	0.9	$\text{Fe}(\text{Htrz})_{0.3}(\text{NH}_2\text{trz})_{2.7}\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	бледно-розовый
1	1	$\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	белый

На рис. 126 приведены кривые зависимости  $\chi_M' T(T)$  прямого СКО исходных дегидратированных комплексов  $\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{SiF}_6$  и  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{SiF}_6$ , а на рис. 127 – для гетеролигандных комплексов  $\text{Fe}(\text{Htrz})_{3(1-x)}(\text{NH}_2\text{trz})_{3x}\text{SiF}_6$ . Рисунки разделены, а также опущены кривые зависимости  $\chi_M' T(T)$  обратного СКО для ясности, во избежание наложения кривых. Полученные данные показывают, что все гетеролигандные комплексы, как и монолигандные, обладают СКО, который сопровождается термохромизмом (изменение цвета с указанного в таблице на белый). При введении  $\text{NH}_2\text{trz}$  в состав исходного комплекса  $\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{SiF}_6$  (увеличение  $x$ ) наблюдается постепенное уменьшение  $T_c \uparrow$  и  $T_c \downarrow$  (табл. 28). При этом характер СКО изменяется несущественно. Особый интерес представляет фаза  $\text{Fe}(\text{Htrz})_{1.2}(\text{NH}_2\text{trz})_{1.8}\text{SiF}_6$ , для которой температура перехода незначительно выше комнатной.

Т а б л и ц а 28

$T_c \uparrow$ ,  $T_c \downarrow$  and  $\Delta T_c$  для дегидратированных моно- и гетеролигандных комплексов

$x$	$T_c \uparrow$	$T_c \downarrow$	$\Delta T_c$
0	404	необратим	--
0,2	380	380	0
0,4	346	337	9
0,6	332	324	8
0,8	288	287	1
0,9	271	271	0
1	256	247	9

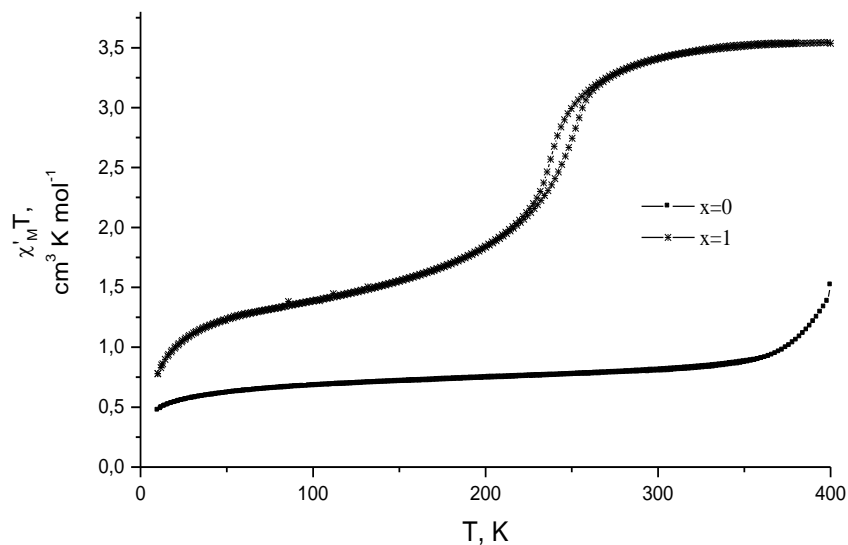


Рис. 126. Зависимость  $\chi'_M T(T)$  для  $\text{Fe}(\text{Htrz})_{3(1-x)}(\text{NH}_2\text{trz})_{3x}\text{SiF}_6$ ,  $x=0; 1$

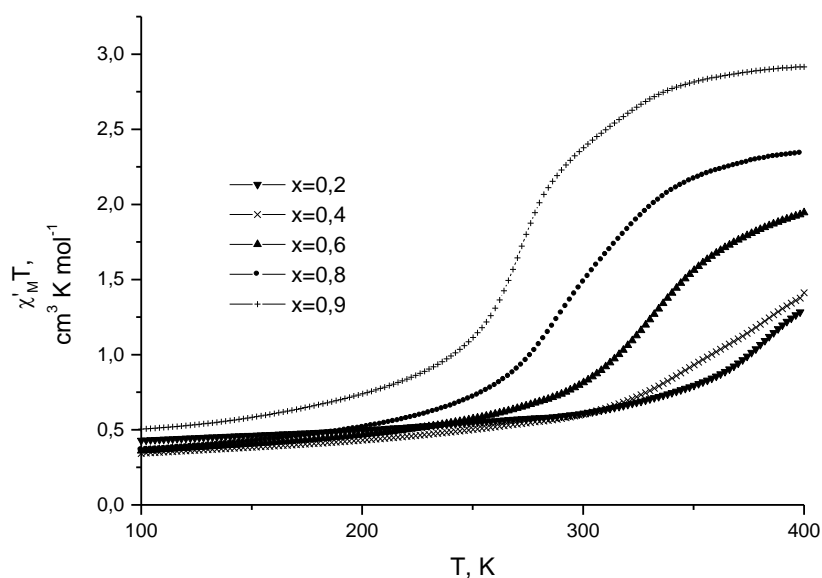
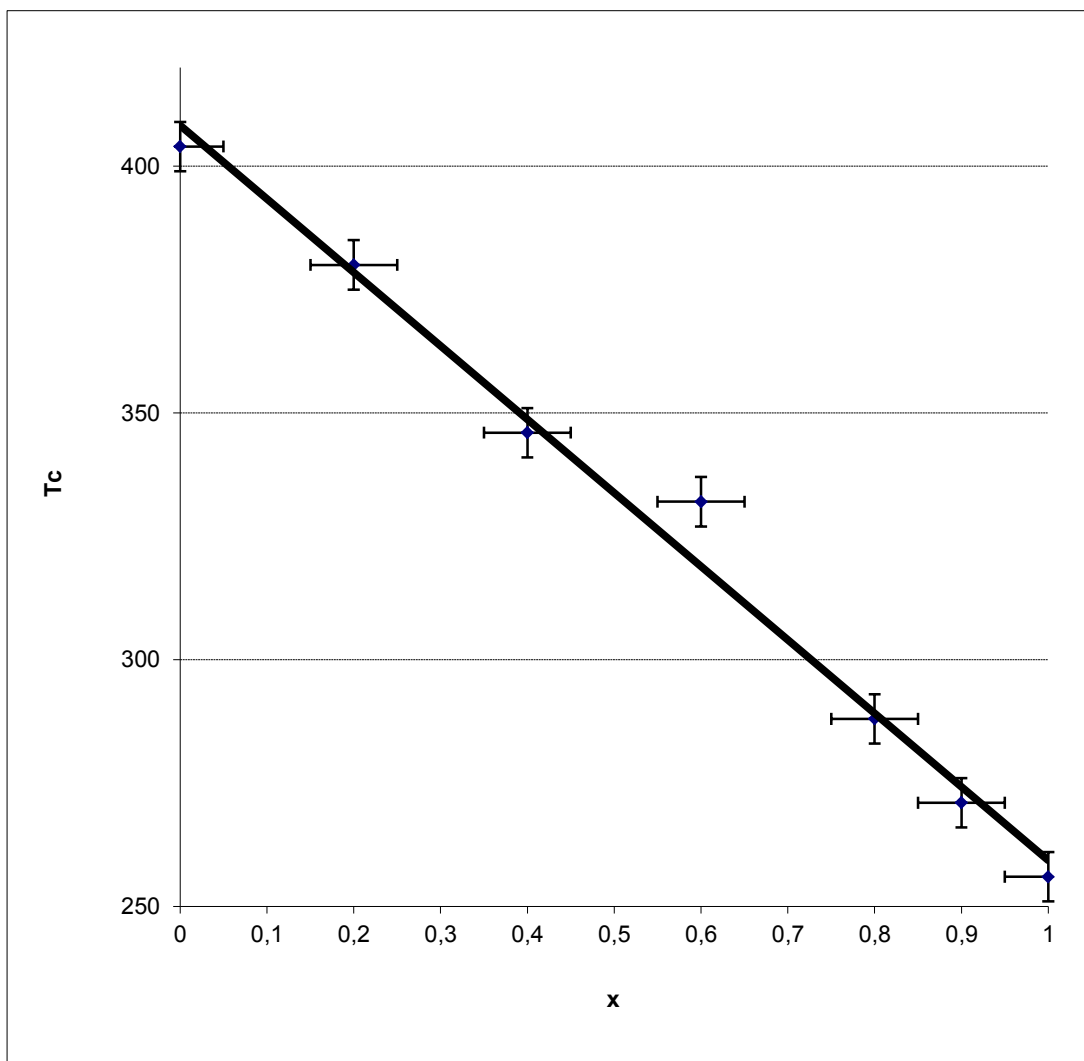


Рис. 127. Зависимость  $\chi'_M T(T)$  для  $\text{Fe}(\text{Htrz})_{3(1-x)}(\text{NH}_2\text{trz})_{3x}\text{SiF}_6$ ,  $x=0,2 \div 0,9$

На рис. 128 представлена зависимость  $T_c \uparrow$  от состава комплексов (значений  $x$ ). Видно, что для гетеролигандных комплексов эта зависимость близка к прямолинейной. То есть, характер зависимости  $T_c$  от  $x$  подобен полученной для твердых фаз состава  $\text{Fe}(\text{Htrz})_{3(1-x)}(\text{NH}_2\text{trz})_{3x}(\text{ClO}_4)_2$  [166], но существенно отличается от наблюдаемой для  $\text{Fe}(\text{Htrz})_{3(1-x)}(\text{NH}_2\text{trz})_{3x}(\text{NO}_3)_2$  [441].



**Рис.128.** Зависимость  $T_c(x)$  для  $\text{Fe}(\text{Htrz})_{3(1-x)}(\text{NH}_2\text{trz})_{3x}\text{SiF}_6$

Спектры Мессбауэра исследуемых соединений приведены на рис. 129, параметры спектров – химический сдвиг ( $\delta$ ), квадрупольное расщепление ( $\varepsilon$ ), ширина линий ( $\Gamma_{1/2}$ ) и относительные площади полос низко- и высокоспиновой форм ( $\omega$ ) – в табл. 29. Полученные данные показывают, что все параметры закономерно изменяются при переходе от исходных комплексов к гетеролигандным. Мессбауэровские спектры фаз (в отличие от зависимостей  $\chi_M' T(T)$ ) сняты для синтезированных (не дегидратированных) соединений. Вследствие этого прямое сравнение магнетохимических данных и данных Мессбауэровской спектроскопии не корректно. Вместе с тем, из рисунков видно, что тенденция к изменению соотношения ВС и НС форм в комплексах подобна для гидратированных и дегидратированных твердых фаз. Так, в комплексе  $\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{SiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $x=0$ ) железо(II) находится преимущественно в НС состоянии как при  $T=200$  К, так и при  $T=298$  К.



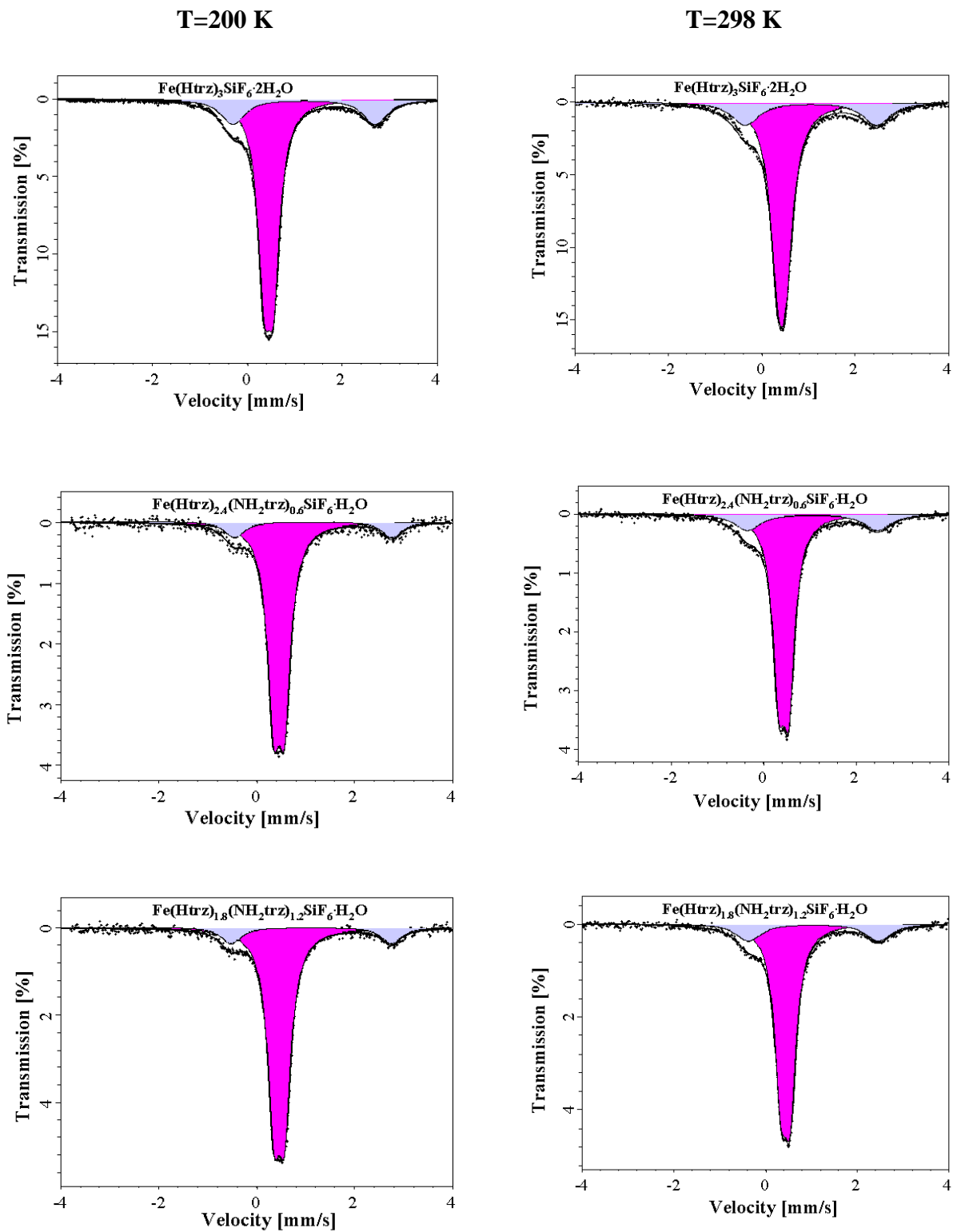
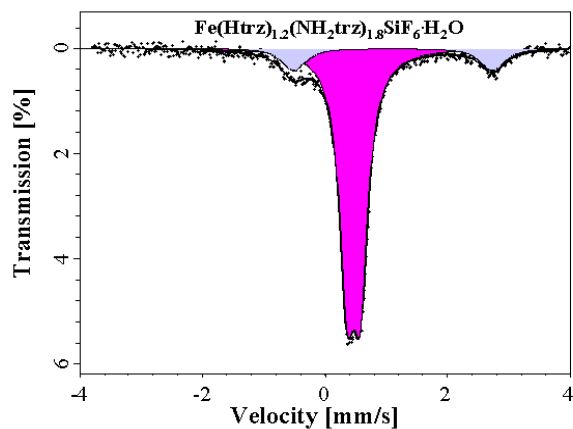
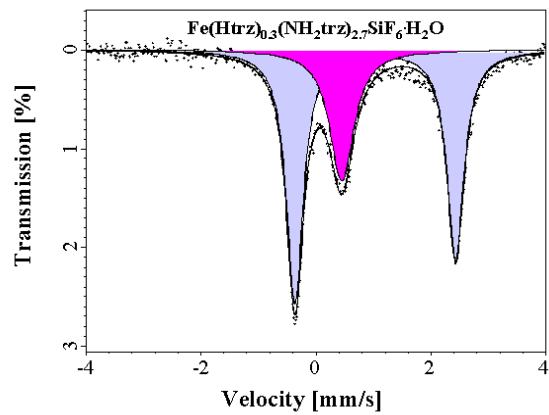
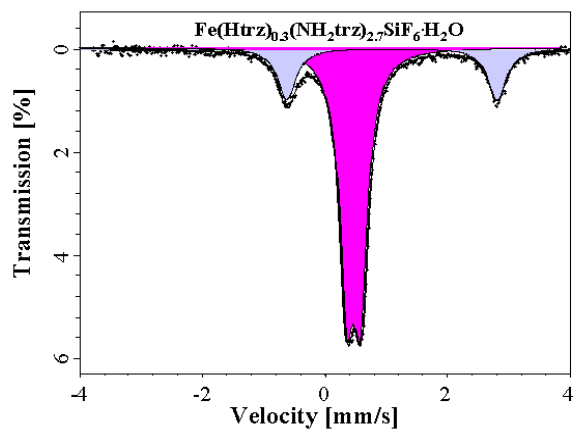
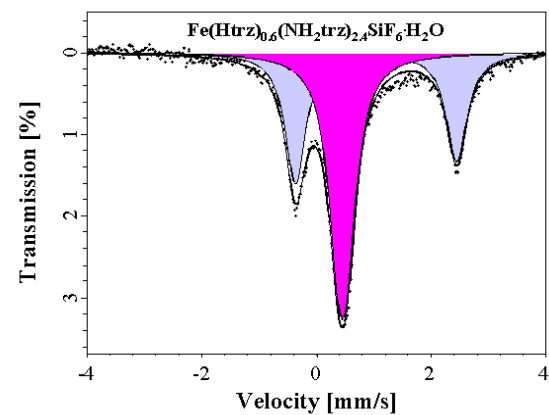
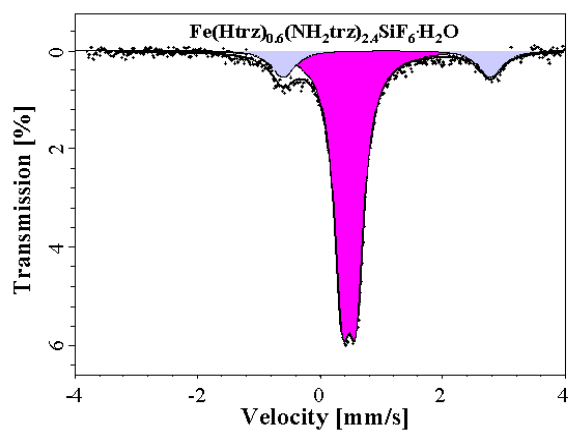
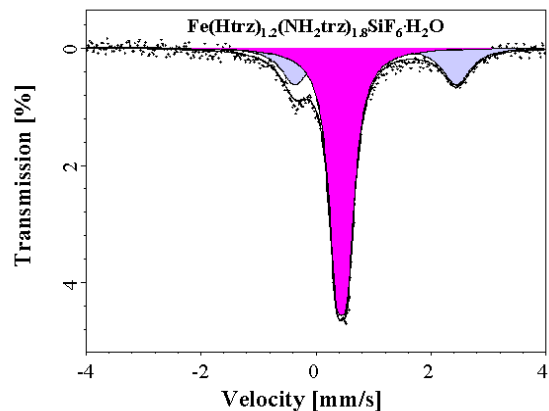


Рис. 129. Мессбауэровские спектры  $\text{Fe(Htrz)}_{3(1-x)}(\text{NH}_2\text{trz})_{3x}\text{SiF}_6 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  при 200 К и 298 К

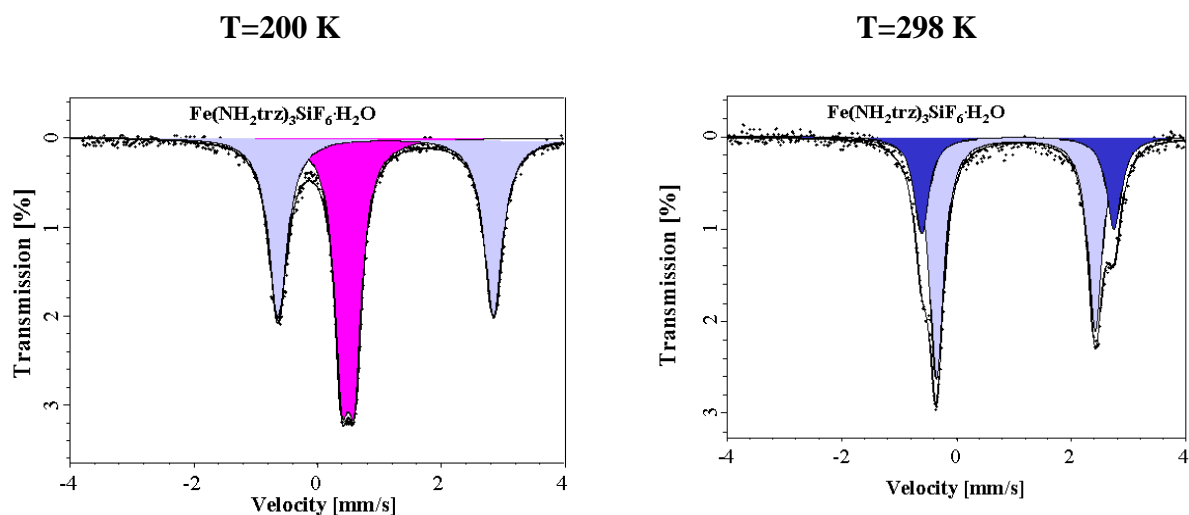
T=200 K



T=298 K



Продолжение рис. 129. Мессбауэровские спектры Fe(Htrz)<sub>3(1-x)</sub>(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3x</sub>SiF<sub>6</sub>·mH<sub>2</sub>O при 200 K и 298 K



Продолжение рис. 129. Мессбауэровские спектры  $\text{Fe}(\text{Htrz})_{3(1-x)}(\text{NH}_2\text{trz})_{3x}\text{SiF}_6 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  при 200 К и 298 К.

Т а б л и ц а 29

**Параметры мессбауэровских спектров  $\text{Fe}(\text{Htrz})_{3(1-x)}(\text{NH}_2\text{trz})_{3x}\text{SiF}_6 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  при 200 К и 298 К**

$x$	$\delta$ (мм/с)		$\varepsilon$ (мм/с)		$\Gamma_{1/2}$ (мм/с)		$\omega$ (%)	
	200 К	298 К	200 К	298 К	200 К	298 К	200 К	298 К
<b>0</b>	0.462	0.436	0.201	0.167	0.164	0.198	76.92	76.43
	1.202	1.060	2.990	2.810	0.312	0.350	23.08	23.57
<b>0,2</b>	0.466	0.444	0.226	0.219	0.156	0.157	87.50	80.99
	1.163	1.062	3.210	2.809	0.236	0.350	12.50	19.01
<b>0,4</b>	0.470	0.445	0.220	0.205	0.159	0.163	87.35	81.12
	1.123	1.055	3.271	2.831	0.238	0.326	12.65	18.92
<b>0,6</b>	0.476	0.458	0.220	0.193	0.153	0.167	86.08	73.40
	1.119	1.049	3.240	2.809	0.236	0.292	13.92	26.60
<b>0,8</b>	0.483	0.461	0.229	0.151	0.161	0.221	84.60	55.70
	1.094	1.048	3.383	2.808	0.213	0.218	15.40	44.30
<b>0,9</b>	0.489	0.459	0.233	0.080	0.146	0.248	78.49	28.70
	1.099	1.042	3.431	2.799	0.178	0.179	21.51	71.30
<b>1</b>	0.503	-	0.208	-	0.143	-	48.09	-
	1.111	1.044	3.485	2.767	0.181	0.152	51.91	69.20
		1.079		3.354		0.155		30.80

С увеличением температуры при одном и том же  $x$  доля железа(II) в ВС состоянии увеличивается, а в НС состоянии – уменьшается. В спектре комплекса  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  при 298 К регистрируются два квадрупольных дублета, относящиеся к железу(II) в ВС состоянии с несколько отличающимися параметрами. Появление двух ВС форм Fe(II) отмечали ранее в работах [109,110,446].

Таким образом, введение второго лиганда позволяет плавно изменять температуру СКО в широких пределах (от 380 К до 271 К), не изменяя существенно характер зависимости  $\chi_M' T$  от температуры.

### 3.5. ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ФАЗЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(II)

По уже хрестоматийной методике синтеза комплексов нитрата железа(II) с 1,2,4-триазолом и 4-амино-1,2,4-триазолом нами были синтезированы гетерометаллические фазы  $Fe_{1-x}Co_x(Htrz)_3(NO_3)_2 \cdot mH_2O$  ( $x = 0,11$ ;  $m = 3$ ),  $Fe_{1-x}Cd_x(Htrz)_3(NO_3)_2 \cdot mH_2O$  ( $x = 0,18, 0,32, 0,37, 0,49$ ;  $m = 2, 3$ ),  $Fe_{1-x}Co_x(NH_2trz)_3(NO_3)_2 \cdot mH_2O$  ( $x = 0,09, 0,15, 0,29, 0,55$ ;  $m = 1, 2$ ),  $Fe_{1-x}Cd_x(NH_2trz)_3(NO_3)_2 \cdot mH_2O$  ( $x = 0,40, 0,69$ ;  $m = 1, 2$ ). Суммарное молярное соотношение металлов к лиганду составляло 1:3,  $C_M \cong 0,1$  моль/л, водно-этанольная среда с добавлением азотной кислоты,  $pH \cong 1$ . Фазы были исследованы методами ААС, элементного анализа, ИК- и мессбауэровской спектроскопии, магнетохимии. Составы полученных фаз приведены в табл. 30.

Т а б л и ц а 30

Состав гетерометаллических фаз  $Fe_{1-x}M_x(Rtrz)_3(NO_3)_2 \cdot mH_2O$

№	x введено	% Fe найдено	% Fe вычислено	% M найдено	% M вычислено	x найдено	Формула
I	0,1	11,14	11,26	1,45	1,47	0,11	$Fe_{0,89}Co_{0,11}(Htrz)_3(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$
II	0,1	11,55	11,03	4,96	4,87	0,18	$Fe_{0,82}Cd_{0,18}(Htrz)_3(NO_3)_2 \cdot H_2O$
III	0,2	8,54	8,61	8,14	8,15	0,32	$Fe_{0,68}Cd_{0,32}(Htrz)_3(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$
IV	0,3	7,61	7,62	8,92	9,00	0,37	$Fe_{0,63}Cd_{0,37}(Htrz)_3(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$
V	0,4	5,68	5,64	11,02	10,91	0,49	$Fe_{0,51}Cd_{0,49}(Htrz)_3(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$
VI	0,1	11,41	10,85	1,14	1,13	0,09	$Fe_{0,91}Co_{0,09}(NH_2trz)_3(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$
VII	0,2	10,38	10,54	1,95	1,96	0,15	$Fe_{0,85}Co_{0,15}(NH_2trz)_3(NO_3)_2 \cdot H_2O$
VIII	0,3	8,91	8,79	3,82	3,79	0,29	$Fe_{0,71}Co_{0,29}(NH_2trz)_3(NO_3)_2 \cdot H_2O$
IX	0,4	5,35	5,35	6,87	6,90	0,55	$Fe_{0,45}Co_{0,55}(NH_2trz)_3(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$
X	0,2	6,93	6,83	9,13	9,16	0,40	$Fe_{0,60}Cd_{0,40}(NH_2trz)_3(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$
XI	0,4	3,58	3,54	15,83	15,86	0,69	$Fe_{0,31}Cd_{0,69}(NH_2trz)_3(NO_3)_2 \cdot H_2O$

Данные рентгеновской порошковой дифракции гетерометаллических фаз показывают, что образцы слабо окристаллизованы. Однако можно утверждать, что кристаллические структуры допированных образцов не являются суперпозицией исходных соединений; они выглядят как промежуточные структуры между ними (рис. 130).

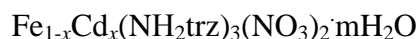
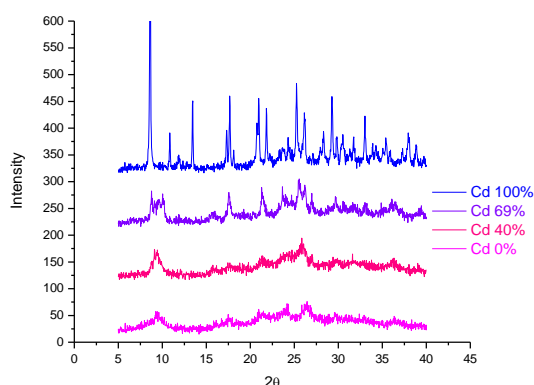
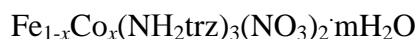
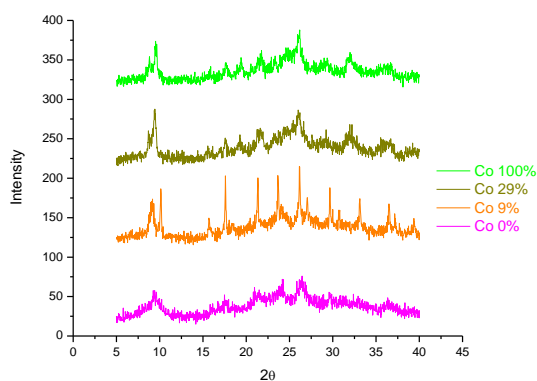
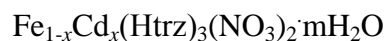
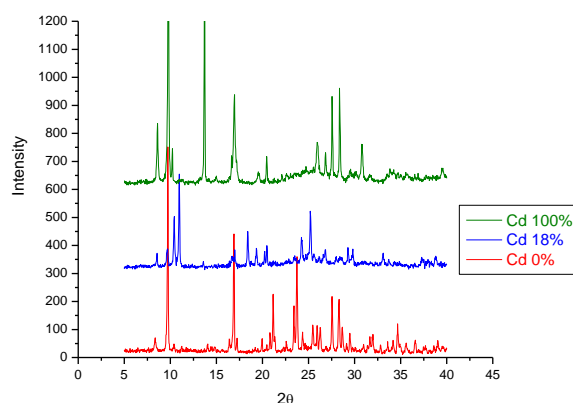
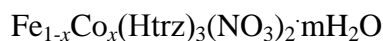
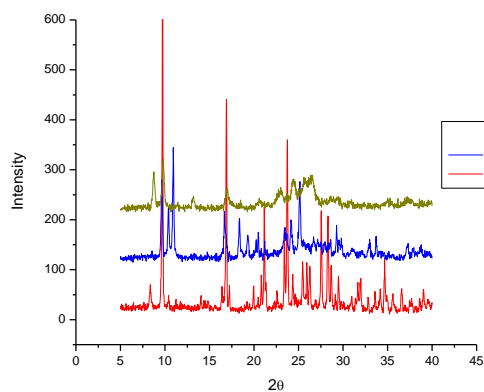


Рис. 130. РФА гетерометаллических фаз

Анализ ИК-спектров синтезированных фаз в области  $4000 - 700 \text{ см}^{-1}$  не выявил никаких отличий по сравнению со спектрами исходных комплексов нитрата железа(II) с 1,2,4-триазолом и его 4-амино-замещенным производным.

Перед измерением магнитной восприимчивости образцы дегидратировали. Значение  $\mu_{\text{эфф}} = 3,90 \text{ М.Б.}$  комплекса  $\text{Co}(\text{Htrz})_3(\text{NO}_3)_2$  соответствует высокоспиновой конфигурации  $d^7$  в октаэдрическом поле лигандов. Уменьшение значений  $\mu_{\text{эфф}}$  при понижении температуры свидетельствует о наличии антиферромагнитных обменных взаимодействий между ионами кобальта(II). Первый цикл температурных измерений магнитной восприимчивости (рис. 131) показал, что гетерометаллические фазы, в отличие от исходных комплексов железа(II), находятся в метастабильной форме. Поэтому измерения первого цикла отбрасывали, учитывали данные второго-четвертого циклов, которые хорошо воспроизводились (рис. 132).

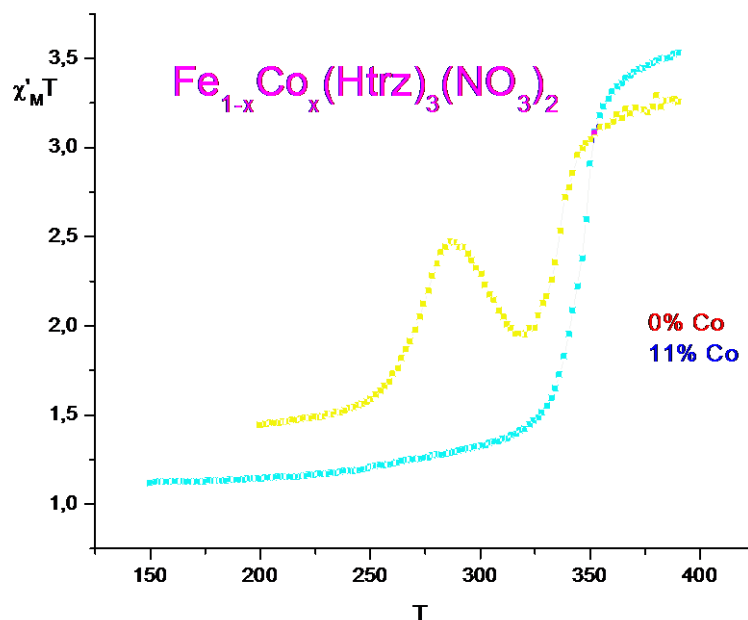


Рис. 131. Первый цикл измерений

Синтезированные фазы обладают спиновым переходом  ${}^1A_1 \leftrightarrow {}^5T_2$ , однако замещение железа на другие металлы приводит к существенному увеличению остаточного парамагнетизма при низких температурах и приводит к размыванию перехода. Как можно увидеть из табл. 31, в случае кадмий-содержащих фаз переход становится двухступенчатым (фазы II-V, X). Это можно объяснить наличием в цепочечной структуре комплекса неэквивалентных координационных полиэдров железа, поскольку ионы железа в окружении других ионов железа будут испытывать меньшую деформацию, чем те, которые находятся в окружении существенно больших по размеру ионов кадмия.

Т а б л и ц а 31

$T_c \uparrow$ ,  $T_c \downarrow$  and  $\Delta T_c$  для дегидратированных гетерометаллических фаз

Комплекс	$T_c \uparrow$	$T_c \downarrow$	$\Delta T_c$
$\text{Fe}(\text{Htrz})_3(\text{NO}_3)_2$	352	347	5
$\text{Fe}_{0.89}\text{Co}_{0.11}(\text{Htrz})_3(\text{NO}_3)_2$	344	341	3
$\text{Fe}_{0.82}\text{Cd}_{0.18}(\text{Htrz})_3(\text{NO}_3)_2$	312, 279	306, 261	6, 18
$\text{Fe}_{0.68}\text{Cd}_{0.32}(\text{Htrz})_3(\text{NO}_3)_2$	316, 274	307, 247	9, 27
$\text{Fe}_{0.63}\text{Cd}_{0.37}(\text{Htrz})_3(\text{NO}_3)_2$	313, 238	300, 225	13, 13
$\text{Fe}_{0.51}\text{Cd}_{0.49}(\text{Htrz})_3(\text{NO}_3)_2$	284, 210	275, 210	9, 0
$\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{NO}_3)_2$	330	323	7
$\text{Fe}_{0.91}\text{Co}_{0.09}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{NO}_3)_2$	325	311	14
$\text{Fe}_{0.85}\text{Co}_{0.15}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{NO}_3)_2$	316	301	15
$\text{Fe}_{0.71}\text{Co}_{0.29}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{NO}_3)_2$	308	292	16

Комплекс	$T_c \uparrow$	$T_c \downarrow$	$\Delta T_c$
$\text{Fe}_{0.45}\text{Co}_{0.55}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{NO}_3)_2$	275	271	4
$\text{Fe}_{0.60}\text{Cd}_{0.40}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{NO}_3)_2$	316, 217	306, 217	10, 0
$\text{Fe}_{0.31}\text{Cd}_{0.69}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{NO}_3)_2$	346	326	20

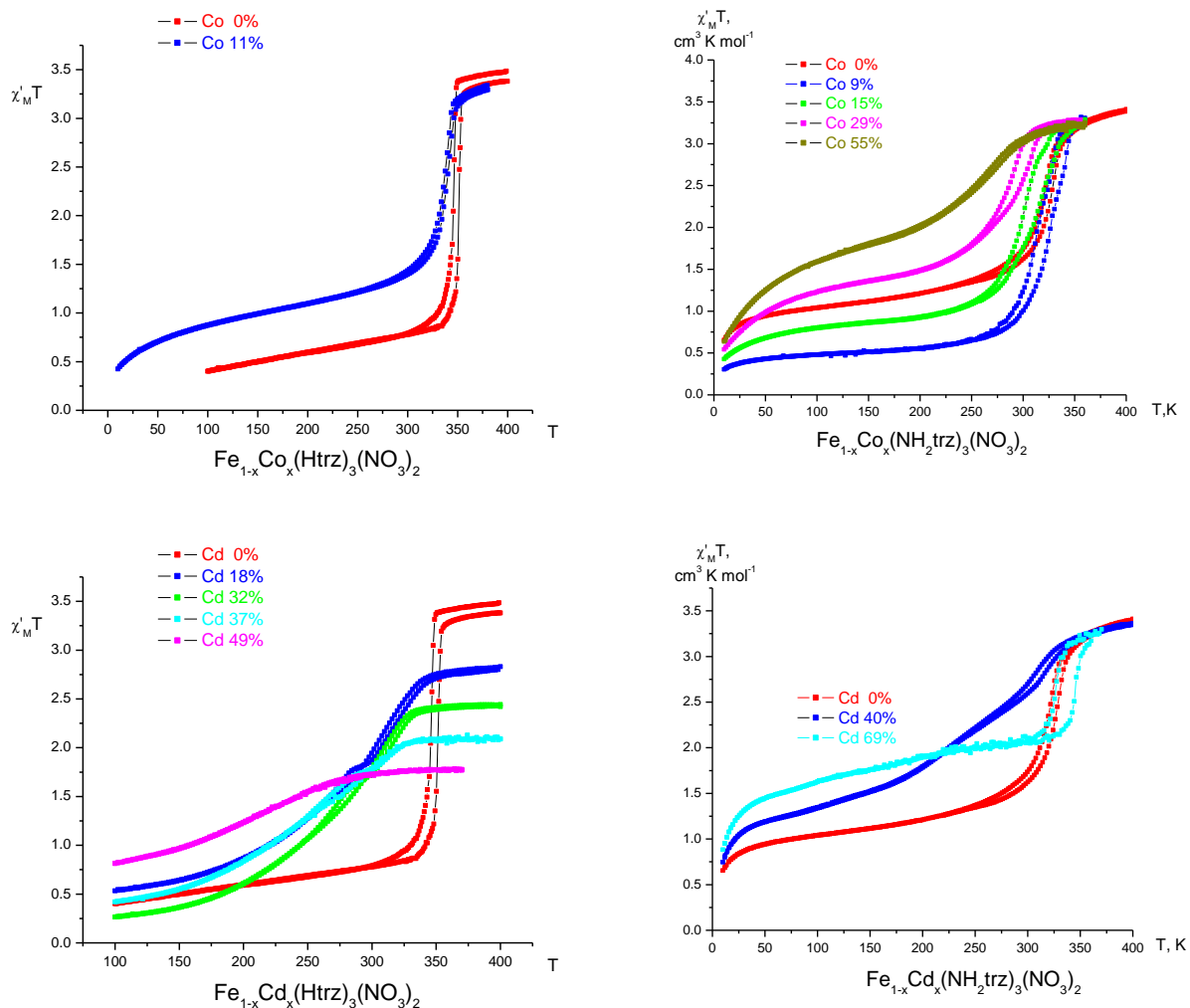


Рис. 132. Зависимости  $\chi'_M T(T)$  для гетерометаллических фаз

Следует отметить, что единой закономерности уменьшения температуры СКО от мольной доли введенного металла в состав комплекса железа не наблюдается (рис. 133). В случае большого содержания кадмия (фаза XI) структурное упорядочение приводит к увеличению температуры СКО даже выше  $T_c$  исходного комплекса  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{NO}_3)_2$ , ширина петли гистерезиса тоже растет.

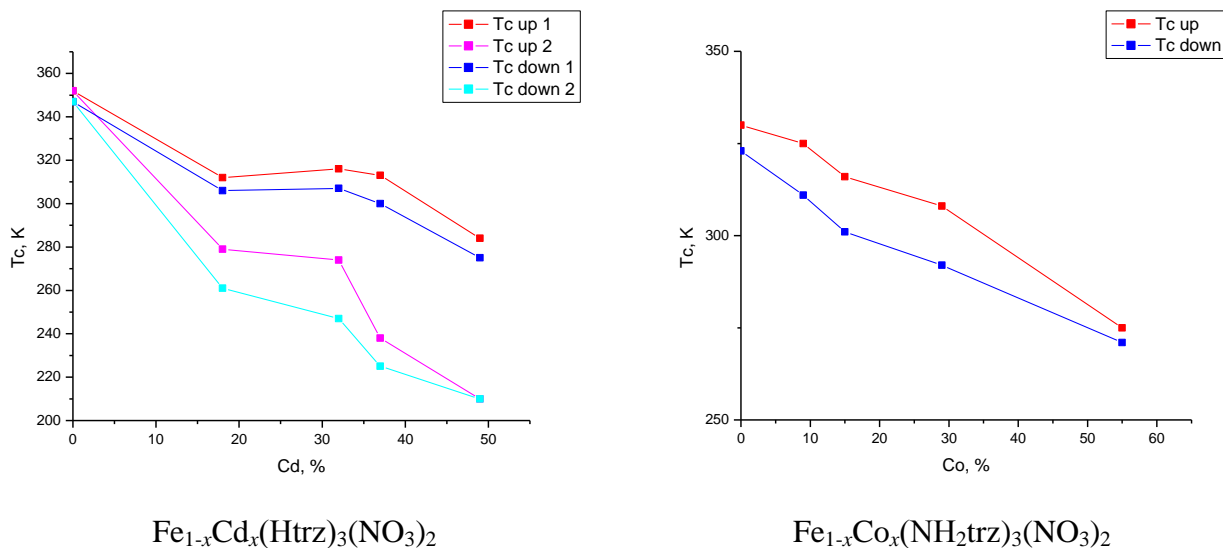


Рис. 133. Зависимость  $T_c \uparrow$  от мольной доли введенного металла

Интересно отметить, что для  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{NO}_3)_2$  зависимости тангенса угла наклона кривых  $\chi'_M T(T)$  вблизи температуры СКО от мольной доли введенного металла для процесса нагрева и охлаждения практически совпадают (рис. 134) и хорошо описываются квадратным уравнением:

$$\partial(\chi'_M T)/\partial T = -75,269x^2 - 5,2694x + 80,737 \quad (R^2 = 0,9994).$$

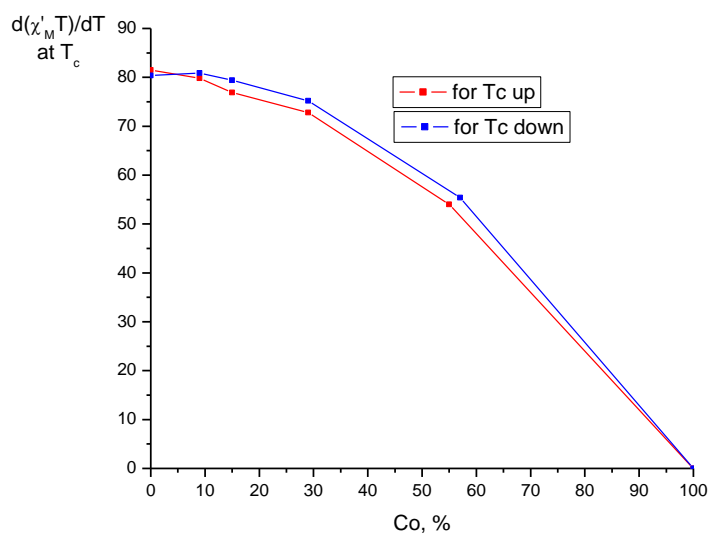


Рис. 134. Зависимость  $\partial(\chi'_M T)/\partial T$  вблизи температуры СКО от  $x$

Мессбауэровские спектры гетерометаллических фаз (и их параметры: химический сдвиг, квадрупольное расщепление, ширина линии и заселенность) представлены в табл. 32. Они представляют собой слабо разрешенные линии, характерные для ионов Fe(II) в HS и BS состояниях.



**Параметры Мессбауэра для  $\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x(\text{Rtrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$**

№	T (K)	$\delta$ (мм/с)	$\varepsilon$ (мм/с)	$\Gamma_{1/2}$ (мм/с)	$\omega$ (%)	Спектр Мессбауэра
<b>I</b>	100	0.4864(19) 1.457(19)	0.2303(34) 2.558(38)	0.1601(32) 0.170(29)	90.80(91) 9.2(14)	
	200	0.4494(27) 1.331(20)	0.2322(29) 2.207(40)	0.1461(29) 0.143(26)	91.94(84) 8.1(12)	
	300	0.4261(19) 1.291(82)	0.2490(41) 1.78(16)	0.1442(19) 0.186(25)	89.99(65) 10.0(10)	
<b>II</b>	100	0.4244(40) 0.5307(36) 1.124(15) 1.465(37)	0.2823(38) 0.2825(43) 3.203(33) 2.798(78)	0.1532(50) 0.1563(43) 0.150(25) 0.231(71)	44.10(70) 44.40(70) 6.01(100) 5.5(16)	
	200	0.397(11) 0.497(10) 1.0961(57) 1.277(15)	0.2844(24) 0.2792(32) 3.044(13) 2.201(28)	0.1389(68) 0.1414(48) 0.1882(99) 0.108(18)	43.0(98) 43.2(98) 11.11(58) 2.71(50)	

№	T (K)	$\delta$ (mm/c)	$\varepsilon$ (mm/c)	$\Gamma_{1/2}$ (mm/c)	$\omega$ (%)	Спектр Мессбауэра
	300	0.361(33) 0.454(38) 1.0416(85) 1.14(14)	0.2973(65) 0.2820(84) 2.628(21) 1.76(27)	0.142(17) 0.149(11) 0.200(17) 0.102(96)	41(35) 42(35) 16.2(14) 1.2(11)	
III	100	0.620(13) 0.405(12) 1.185(35) 1.078(54)	0.105(17) 0.081(27) 3.222(22) 3.277(58)	0.1410(52) 0.1510(58) 0.153(22) 0.115(70)	42.0(51) 44.4(51) 10.6(55) 2.9(52)	
	200	0.434(33) 0.525(24) 1.1020(35) 1.328(53)	0.2107(50) 0.2134(53) 3.0557(78) 2.186(94)	0.137(23) 0.139(12) 0.1627(60) 0.102(50)	32(25) 42(25) 25.14(91) 1.50(81)	
	300	0.459(99) 0.39(14) 1.0557(70) 0.927(41)	0.11(11) 0(75) 2.663(13) 2.449(84)	0.16(18) 0.36(25) 0.1713(74) 0.101(64)	14(39) 22(39) 60.4(40) 3.9(32)	
IV	100	0.466(21) 0.572(20) 1.389(23) 1.1703(53)	0.2207(45) 0.2304(46) 2.578(40) 3.2466(98)	0.156(14) 0.160(11) 0.165(37) 0.1723(81)	37(17) 40(17) 4.54(94) 18.91(82)	
	200	0.444(81) 0.521(65) 1.1076(31) 1.333(41)	0.217(11) 0.213(14) 3.0471(68) 2.183(73)	0.140(49) 0.146(22) 0.1550(53) 0.100(41)	26(61) 34(61) 37.0(12) 2.5(11)	
	300	0.422(51) 0.398(81) 1.0571(79) 0.892(58)	0.1(18) 0.09(19) 2.656(14) 2.43(12)	0.37(17) 0.10(42) 0.165(10) 0.132(87)	23(23) 3(21) 9.1(56) 5.8(50)	
V	100	0.628(22) 0.5123(95) 1.1718(20) 1.3586(30)	0.229(13) 0.2383(31) 3.2253(38) 2.6257(57)	0.097(38) 0.1560(41) 0.1473(33) 0.1344(52)	4.7(45) 44.4(48) 32.11(63) 18.89(68)	
	200	0.429(58) 0.524(52) 1.1057(25) 1.2995(65)	0.228(23) 0.238(13) 3.0036(51) 2.193(12)	0.108(68) 0.141(16) 0.1577(39) 0.1240(81)	9(18) 21(18) 51.2(12) 19.4(13)	

№	T (K)	$\delta$ (mm/c)	$\varepsilon$ (mm/c)	$\Gamma_{1/2}$ (mm/c)	$\omega$ (%)	Спектр Мессбауэра
	300	0.364(65) 0.53(17) 1.0734(98) 0.887(13)	0.12(14) 0.17(25) 2.585(12) 2.430(26)	0.097(47) 0.115(73) 0.193(13) 0.111(24)	8.6(60) 7.0(65) 68.7(64) 15.6(48)	
VI	200	0.47714(58) 1.098(12)	0.2072(12) 3.224(23)	0.1562(11) 0.195(20)	93.56(32) 6.44(54)	
	300	0.46152(84) 1.017(13)	0.1965(19) 2.733(27)	0.1565(17) 0.272(23)	87.15(47) 12.85(92)	
VII	200	0.48065(53) 1.0983(82)	0.1968(12) 3.271(16)	0.14987(99) 0.188(14)	91.75(30) 8.25(49)	
	300	0.4625(22) 1.031(12)	0.1773(63) 2.766(23)	0.1613(48) 0.239(20)	74.0(10) 26.0(18)	
VIII	200	0.49406(93) 1.1127(98)	0.2026(20) 3.251(20)	0.1500(17) 0.193(16)	88.19(49) 11.81(83)	

№	$T$ (K)	$\delta$ (мм/с)	$\varepsilon$ (мм/с)	$\Gamma_{1/2}$ (мм/с)	$\omega$ (%)	Спектр Мессбауэра
<b>IX</b>	200	0.49406(93) 1.1127(98)	0.2026(20) 3.251(20)	0.1500(17) 0.193(16)	88.19(49) 11.81(83)	
<b>X</b>	300	0.438(12) 0.540(14) 1.1067(18) 1.1229(38)	0.2204(25) 0.2224(34) 3.127(13) 3.451(25)	0.1374(61) 0.126(11) 0.1529(58) 0.147(12)	35.4(80) 22.2(80) 29.0(28) 13.4(27)	
<b>XI</b>	300	0.4727(16) 1.1066(27)	0.2042(32) 3.1572(55)	0.1459(28) 0.1674(45)	60.20(57) 39.80(87)	

При анализе спектральных параметров гетерометаллических фаз интересно было выяснить, наблюдаются ли корреляции между  $\delta(T_c)$ ,  $\delta(x)$  и  $\Gamma_{HC}(T_c)$ , обнаруженные ранее [112]. Нами было обнаружено, что значения  $\delta_{HC}$  для твердых фаз коррелируют с  $T_c$  и  $x$ , но для фаз с 1,2,4-триазолом и 4-амино-1,2,4-триазолом тенденции противоположные (рис. 135). В то же время разные данные для разных температур мессбауэровского эксперимента доказывают отсутствие связи  $\Gamma_{HC}$  и  $T_c$ .

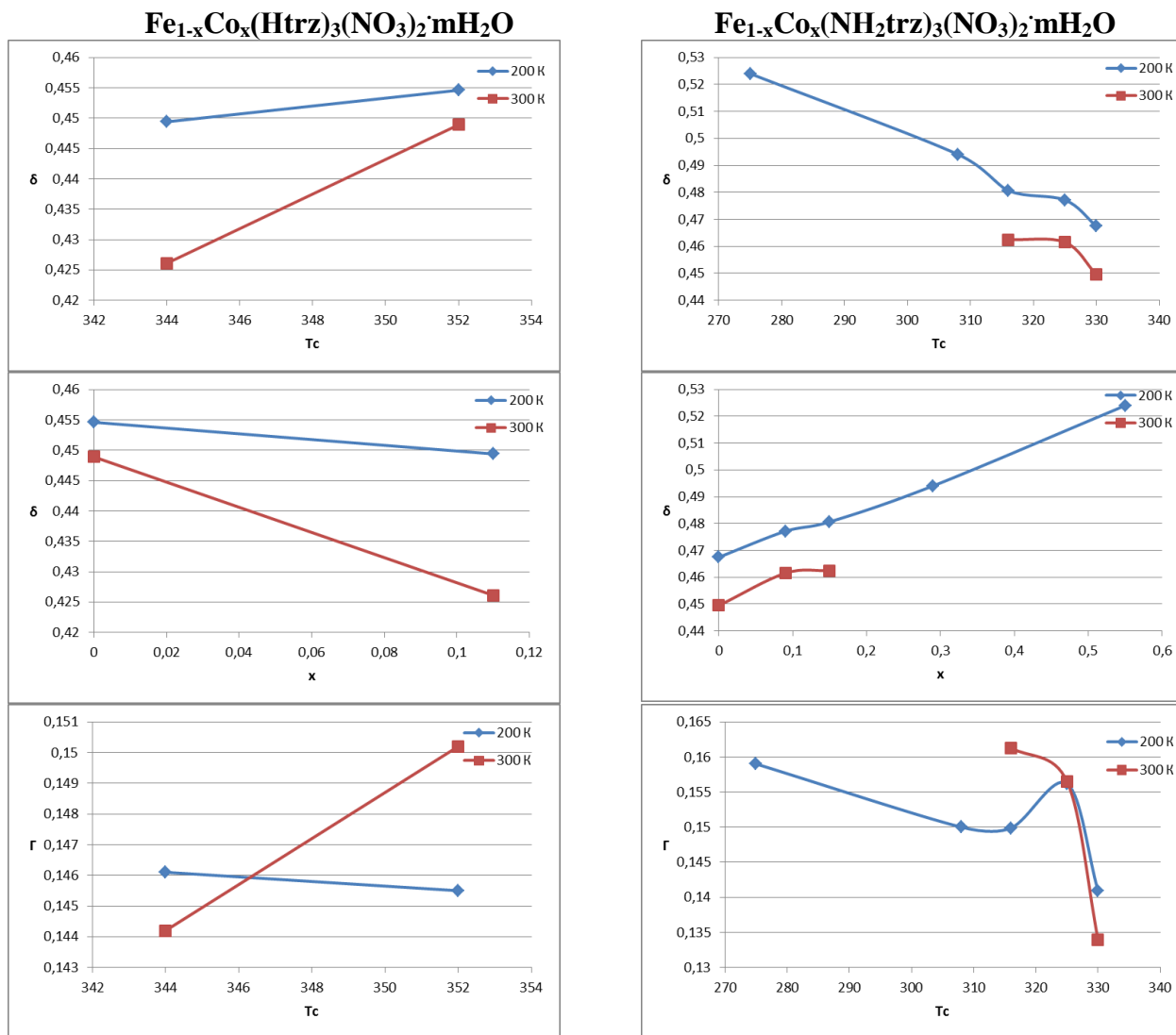


Рис. 135. Зависимость параметров Мессбауэра от  $T_c$  и  $x$  при разных температурах

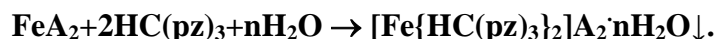
Анализ параметров мессбауэровских спектров образцов II-V и X (легирование кадмием) подтверждает наличие двух структурно-неэквивалентных координационных полиэдров железа(II).

Анализ результатов, накопленных при изучении гетерометаллических фаз  $\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x(\text{Rtrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , показывает, что они являются перспективным классом соединений с СКО и заслуживают дальнейшего исследования.

### 3.6. МОНОЯДЕРНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЖЕЛЕЗА(II) С ТРИС(ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)МЕТАНАМИ

#### 3.6.1. КОМПЛЕКСЫ С ОДНО- И ДВУХЗАРЯДНЫМИ АНИОНАМИ

Нами синтезирован представительный ряд комплексов  $\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2\text{A}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{A} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $1/2\text{SO}_4^{2-}$  [447];  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$  [448];  $\text{SiF}_6^{2-}$  [449],  $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4^-$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3^-$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-$  [450],  $\text{C}_2\text{N}_3^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $n=0-7$ ). Комплексы Fe(II) с  $\text{HC}(\text{pz})_3$  выделены из водно-этанольных или водно-ацетоновых растворов по реакции соответствующих солей и лиганда:



Для синтеза использовали сульфат железа(II) дважды перекристаллизованный из раствора 0,1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Хлорид, нитрат и перхлорат железа(II) получали путем обменной реакции соответствующей соли бария и сульфата железа(II). В остальных случаях комплекс получали по реакции обмена в растворе нитрата или сульфата бис(трис(пиразол-1-ил)метан)железа(II) и соли необходимого аниона:



Растворы солей подкисляли аскорбиновой кислотой во избежание окисления  $\text{Fe}^{2+}$ . Для синтеза использовали различные мольные соотношения металл:лиганд = 1:2; 1:2,5; 1:3. Элементный анализ полученных фаз показал, что фазы имеют состав металл:лиганд=1:2; небольшой избыток лиганда приводит к увеличению выхода соединений.

Синтезированные комплексы Fe(II) хорошо растворимы в этаноле, изопропанол, ацетоне, воде,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , не растворимы в бензоле, толуоле. На присутствие воды в составе соединений указывают данные элементного анализа и ИК-спектроскопии. Количество молекул кристаллизационной воды найдено по данным термогравиметрии.

По данным рентгенографии синтезированные соединения кристаллические. Данные РФА и РСА хорошо согласуются между собой. Комплексы изучены также методами статической магнитной восприимчивости, электронной и ИК-спектроскопии. Определены молекулярные и кристаллические структуры выделенных соединений, кроме  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2](\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4)_2$  (ввиду малой его растворимости). Кристаллографические данные и условия дифракционных экспериментов для нескольких комплексов представлены в табл. 33. По данным РСА все комплексы являются моноядерными и имеют октаэдрическое строение координационного полиэдра, узел  $\text{FeN}_6$  (рис. 136). В кристаллах комплексные катионы располагаются по закону плотной кубической упаковки с незначительными искажениями октаэдрического полиэдра. Величины отклонения координационного полиэдра от идеального октаэдра введены в [195,451] ( $F$  и  $\Sigma$ ):

$$F = \frac{1}{24} \sum_{i=1}^{24} |\alpha_i^{\text{tri}} - 60| \quad (1)$$

$$\Sigma = \sum_{i=1}^{12} |\alpha_i^{cis} - 90| \quad (2)$$

где  $\alpha_i^{tri}$  – угол в треугольной грани;  $\alpha_i^{cis}$  – координационный угол  $N_iFeN_j$  (угол пересечения диагоналей октаэдра).

По этим данным координационный полиэдр комплекса  $[Fe\{HC(pz)_3\}_2]SiF_6$ , например, в ВС-форме является более искаженным по сравнению с таковым в НС форме; значения  $F$  и  $\Sigma$  больше  $3^\circ$  и  $60^\circ$  соответственно, в то время как соответствующие значения для НС-формы меньше  $2^\circ$  и  $35^\circ$  (табл. 34). При температуре 300 К длина связей Fe-N в комплексных катионах составляет 1,9825 Å, а при температуре 400 К она увеличивается до 2,1216 Å, что по данным [58] соответствует НС и ВС формам комплекса железа(II).

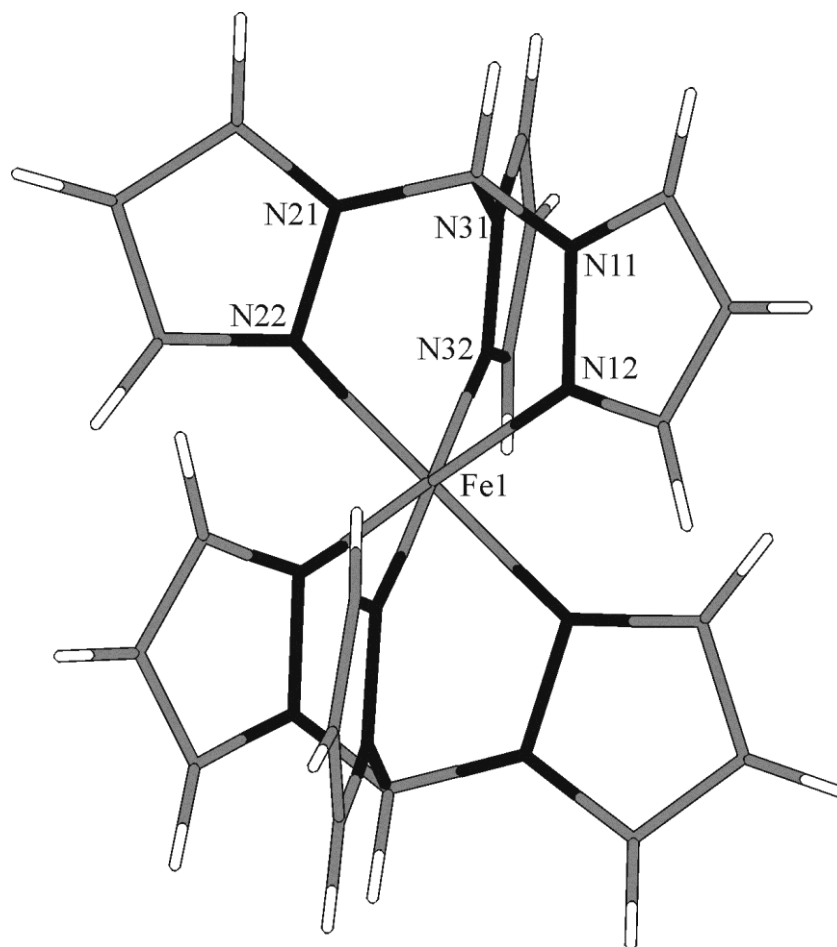


Рис. 136. Строение комплексного катиона  $[Fe\{HC(pz)_3\}_2]^{2+}$

## Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента

Комплекс	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ]Br <sub>2</sub>	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ]I <sub>2</sub>	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ]SO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O
Брутто-формула	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> FeN <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> Br <sub>2</sub> FeN <sub>12</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> FeI <sub>2</sub> N <sub>12</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> FeN <sub>12</sub> O <sub>11</sub> S
Молекулярный вес	591.26	644.15	738.13	706.50
Сингония	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
Пространственная группа	P -1	P 21/n	P 21/n	P -1
Параметры ячейки	a = 8.126(5) Å b = 8.811(5) Å c = 10.520(5) Å α = 109.590(18)° β = 92.07(2)° γ = 113.22(2)°	a = 9.9893(4) Å b = 7.5275(3) Å c = 16.1852(7) Å α = 90° β = 95.1240(10)° γ = 90°	a = 9.9358(4) Å b = 7.6062(3) Å c = 17.1803(7) Å α = 90° β = 97.489(9)° γ = 90°	a = 11.7311(7) Å b = 12.0570(8) Å c = 12.7710(9) Å α = 73.924(2)° β = 65.663(2)° γ = 82.165(2)°
Объём Å <sup>3</sup> , Z	639.7(6); 1	1212.17(9); 2	1287.30(9); 2	1580.97(18); 2
Плотность (расчетная), г/см <sup>3</sup>	1.535	1.765	1.904	1.484
Коэффициент поглощения, мм <sup>-1</sup>	0.843	3.954	3.018	0.616
F(000)	304	640	712	736
Угол сканирования θ, град.	2.09 - 26.36	2.31 - 26.37	2.25 - 27.49	1.76 - 26.37
Полнота сбора данных (θ = 25.00°)	0.94	0.99	0.99	0.96
Диапазон h,k,l	-10<=h<=9, -10<=k<=10, -10<=l<=13	-12<=h<=12, -7<=k<=9, -20<=l<=17	-9<=h<=12, -8<=k<=9, -22<=l<=21	-14<=h<=11, -14<=k<=15, -15<=l<=15
Число измеренных рефлексов	4294	8238	8502	11152
Число независимых рефлексов	2413 [R(int) = 0.0470]	2480 [R(int) = 0.0162]	2920 [R(int) = 0.0354]	6167 [R(int) = 0.0222]
Число рефлексов / огр. / параметров	2413 / 0 / 169	2480 / 0 / 160	2920 / 0 / 160	6167 / 0 / 454
S-фактор по F <sup>2</sup>	0.962	1.193	1.125	1.091
R-фактор [I>2σ(I)]	R1 = 0.0840, wR2 = 0.2059	R1 = 0.0319, wR2 = 0.0750	R1 = 0.0450, wR2 = 0.1167	R1 = 0.0719, wR2 = 0.2183
R-фактор (все данные)	R1 = 0.1106, wR2 = 0.2183	R1 = 0.0332, wR2 = 0.0754	R1 = 0.0504, wR2 = 0.1186	R1 = 0.0873, wR2 = 0.2326
Макс. и мин. остаточной эл. плотности, е/Å <sup>3</sup>	1.995 и -1.029	1.114 и -0.932	1.228 и -0.897	2.333 и -0.647



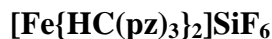
Продолжение таблицы 33.



Параметр	Значение		
	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ](CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ](ReO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ]SiF <sub>6</sub>
<i>M</i>	782.47	984.73	626,42
Сингония	моноклинная	моноклинная	гексагональная
Пространственная группа	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>R-3</i>
Параметры ячейки:			
<i>a</i> , Å	16.8507(11)	10.8406(7)	12,9311 Å
<i>b</i> , Å	11.7726(9)	7.6839(5)	12,9311 Å
<i>c</i> , Å	15.5239(11)	17.3511(11)	13,3679 Å
γ, град	100.118(2)	105.976(2)	120°
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	3031.7(4)	1389.49(15)	1935,83
<i>Z</i>	4	2	3
ρ (выч.), г/см <sup>3</sup>	1.714	2.354	1,612
μ <sub>Mo</sub> , мм <sup>-1</sup>	0.733	9.274	0,711
<i>F</i> (000)	1584	928	954
Интервал углов θ, град.	2.12–32.59	2.00–32.59	2,37 – 26,37
Полнота сбора данных (θ = 25.00°)	0.999	0.996	0,997
Диапазон индексов	-25<= <i>h</i> <=16, -17<= <i>k</i> <=17, -23<= <i>l</i> <=20	-10<= <i>h</i> <=16, -9<= <i>k</i> <=11, -26<= <i>l</i> <=19	-16<= <i>h</i> <=16, -16<= <i>k</i> <=16, -9<= <i>l</i> <=16
Число измеренных рефлексов	15658 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0184)	14070 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0262)	4680 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0159)
Число независимых рефлексов	5500	5053	880
Число уточняемых параметров	198	236	880
GOOF	1.080	1.081	1,099
<i>R</i> -фактор ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0383 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0964	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0222, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0483	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0230, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0598
<i>R</i> -фактор (все данные)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0456, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0996	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0307, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0503	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0246, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0611
Δρ <sub>max</sub> и Δρ <sub>min</sub> , e Å <sup>-3</sup>	0.775 и -0.637	1.001 и -1.142	0,280 и -0,292

## Продолжение таблицы 33.

Соединение	[Fe(HC(pz) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][Eu(dipic) <sub>2</sub> (Hdipic)]·4H <sub>2</sub> O
Стехиометрическая формула	C <sub>41</sub> H <sub>38</sub> EuFeN <sub>15</sub> O <sub>16</sub>
Молекулярный вес	1204.67
Температура	298(2) К
Длина волны	0.71073 Å
Сингония	Monoclinic
Пространственная группа	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Параметры ячейки	a = 25.2775(4) Å b = 13.3140(2) Å c = 15.3326(2) Å β = 114.857(1)°
Объём	4682.07(12) Å <sup>3</sup>
Z	4
Плотность (расчетная)	1.709 г/см <sup>3</sup>
Коэффициент поглощения	1.726 мм <sup>-1</sup>
F(000)	2424
Размер кристалла	0.22 x 0.14 x 0.14 мм <sup>3</sup>
Диапазон сбора данных по θ	от 2.52 до 27.51°.
Диапазон h,k,l	-32<=h<=32, -17<=k<=17, -19<=l<=19
Число измеренных рефлексов	20774
Число независимых рефлексов	5383 [R(int) = 0.0372]
Полнота сбора данных по θ = 25.25°	99.9 %
Макс. и мин. пропускание	0.7942 и 0.7027
Число рефлексов / огр. / параметров	5383 / 12 / 355
S-фактор по F <sup>2</sup>	1.058
R-фактор [I>2σ(I)]	R1 = 0.0250, wR2 = 0.0617
R-фактор (все данные)	R1 = 0.0289, wR2 = 0.0632
Макс. и мин. остаточной эл. плотности	0.728 и -0.601 е/Å <sup>3</sup>

## Основные геометрические характеристики окружения атома железа в комплексе



Т, К	300	400
Цвет		
$d(\text{Fe-N}), \text{Å}$	1,9825	2,1216
$F, ^\circ$	1,968	3,865
$\Sigma, ^\circ$	31,596	63,912
Форма комплекса	НС	ВС

В высокочастотной области ИК-спектров кристаллогидратов наблюдаются широкие полосы ( $3560\text{—}3400\text{ см}^{-1}$ ), которые относятся к валентным колебаниям связи О—Н кристаллизационных молекул воды. В спектрах комплексов смещение полос в области колебаний С—Н при  $\nu\sim 3100\text{ см}^{-1}$  по сравнению со спектром лиганда связано с изменением геометрии алканового фрагмента при комплексообразовании. В ИК-спектре лиганда в области  $1566\text{—}1428\text{ см}^{-1}$  расположены полосы, соответствующие валентно-деформационным колебаниям пиразольного кольца, которые чувствительны к координации. В спектрах комплексов данные полосы смещены по сравнению со спектром лиганда, что свидетельствует о координации атомов азота пиразольных колец к металлу. Основные колебательные частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) комплексов железа(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метаном представлены в сводной табл. 35. Нами была проведена оценка влияния спинового состояния металла на ИК спектры комплексов Fe(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метаном. Показано, что при нагревании образцов наблюдается резкий рост полосы при  $850\text{ см}^{-1}$  и уменьшение интенсивности полосы при  $865\text{ см}^{-1}$ , увеличивается интенсивность полосы при  $1000\text{ см}^{-1}$ , полоса  $1515\text{ см}^{-1}$  умеренно растет, интенсивность полос при  $1450$  и  $1410\text{ см}^{-1}$  уменьшается и практически все полосы претерпевают смещение в область низких частот на  $5\text{--}10\text{ см}^{-1}$  при нагревании образцов. Все эти тенденции воспроизводятся в расчетах методом B3LYP для изолированного  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2]^{2+}$  катиона [452].

**Основные колебательные частоты (см<sup>-1</sup>) комплексов железа(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метаном**

Отнесение	HC(pz) <sub>3</sub>	Соединение			
		[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ]Br <sub>2</sub>	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ]I <sub>2</sub>	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ]SO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
ν(H <sub>2</sub> O)		3474			3309
		3385			
ν(C-H)	3123	3084	3114	3101	3103
	2976		3074	3084	2947
R <sub>кольца</sub>	1566	1571	1561	1546	1574
	1547	1542	1542	1517	1512
	1513	1515	1513	1419	1443
	1428	1448	1450		
ν <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> )					1140-1050
ν <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> )					612

Продолжение таблицы 35.

Отнесение	HC(pz) <sub>3</sub>	Соединение		
		[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ](CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ](ReO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ](B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
ν(C-H)	3123	3134	3128-3101	3129, 3106
	2976	2994	2997	3050, 3010, 2992
R <sub>кольца</sub>	1566	1570	1566	1577, 1552
	1547	1517	1515	1517
	1513	1447	1446	1481, 1437
	1428			
ν(C-F)		1200		
ν(SO <sub>3</sub> )		1153		
ν(SO <sub>3</sub> )		1028		
ν <sub>3</sub> (ReO <sub>4</sub> )			903	
δ(CF)		572, 517		

Продолжение таблицы 35.

Соединение							Отнесение
$\text{HC}(\text{pz})_3$	$\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$	$\text{K}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$	$\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$	$[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$	$[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$	$[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	
						3615, 3536	$\nu(\text{OH})$
							$\nu(\text{NH})$
3123, 2976				3125, 3000, 2926	3136, 3117, 3099, 2953	3145, 3121, 2990	$\nu(\text{CH})$
		2540, 2472	2470		2467, 2437	2473	$\nu(\text{BH})$
		1603	1600	1618	1636	1610	$\nu(\text{BB})$
							R(кольца trz)
1566, 1547, 1513, 1428				1516, 1459	1513, 1449	1513, 1460	R(кольца pz)
							$\nu(\text{N-NH}_2)$
		1075	1075		1069	1062	$\delta(\text{BBH})$
							$\tau_1(\text{trz})$
							$\tau_2(\text{trz})$
657				604	609	608	$\tau(\text{pz})$
				388, 371, 350	376, 348	392, 378, 366, 353	$\nu(\text{Fe}_{\text{HC-N}})$
							$\nu(\text{Fe}_{\text{BC-N}})$

Продолжение таблицы 35.

Отнесение	HC(pz) <sub>3</sub>	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ]A	
		A =	
		SiF <sub>6</sub>	1/2 TC[4]AS
v(OH)			3374
v(C-H)	3123	3129	3125
	2976	3053	2984
R <sub>кольца</sub>	1566-1547	1573-1533	1562
	1513	1516	1516
	1428	1448	1446
v(SO <sub>3</sub> )			1280-1248
v(Si-F)		715	
д(Si-F)		478	

Продолжение таблицы 35.

Отнесение	Лиганд	Анион (2-)		[Fe{HC(3,5-dmpz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ]A·H <sub>2</sub> O, A=	
	HC(3,5-dmpz) <sub>3</sub>	B <sub>10</sub> H <sub>10</sub>	B <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	B <sub>10</sub> H <sub>10</sub>	B <sub>12</sub> H <sub>12</sub>
v(OH)				3600-3300	
v(CH)	3122, 3083, 2923, 2854			3140, 3100, 3000, 2960, 2925	3140, 3100, 3000, 2960, 2925
v(BH)		2540, 2472	2470	2540, 2470, 2410	2470
R(кольца pz)	1593, 1561			1650, 1630, 1565	1650, 1630, 1565
δ(NCH)	1080			1045	1045
δ(BBH)		1075	1075	1070	1070

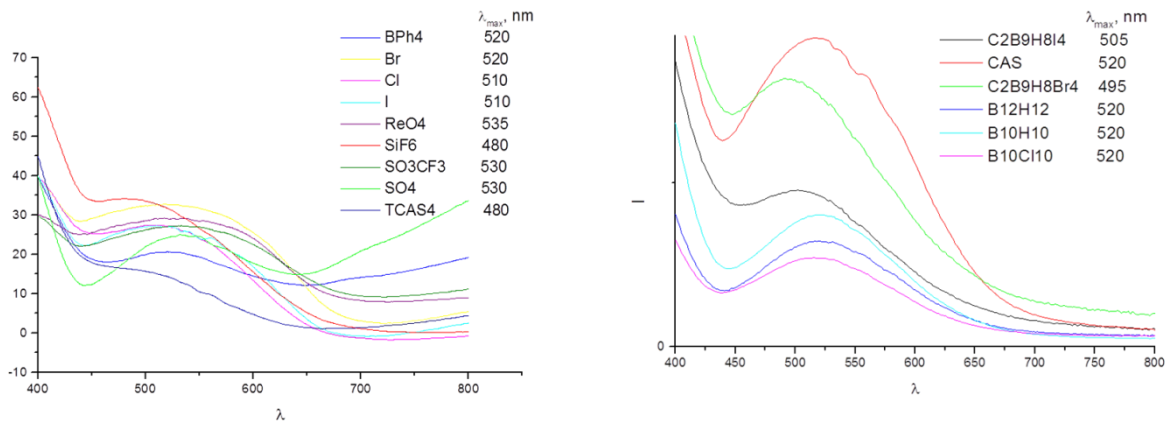
Продолжение таблицы 35.

Отнесение	HC(pz) <sub>3</sub>	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ][Mo <sub>6</sub> Cl <sub>14</sub> ]· 2H <sub>2</sub> O	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ][Mo <sub>6</sub> Br <sub>14</sub> ]· H <sub>2</sub> O	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ][Re <sub>6</sub> S <sub>8</sub> (CN) <sub>6</sub> ]· 2H <sub>2</sub> O
v(O-H)		3553	3429	3401
v(C-H)	3117	3129	3126	3118
	2983	2959	2955	2969
		2932	2930	2926
R(pz)	1604	1618	1619	1567
	1574	1520	1518	1518
	1517			
v(Fe-N)		270	296	285
v(Mo-Hal)		331	243	

Продолжение таблицы 35.

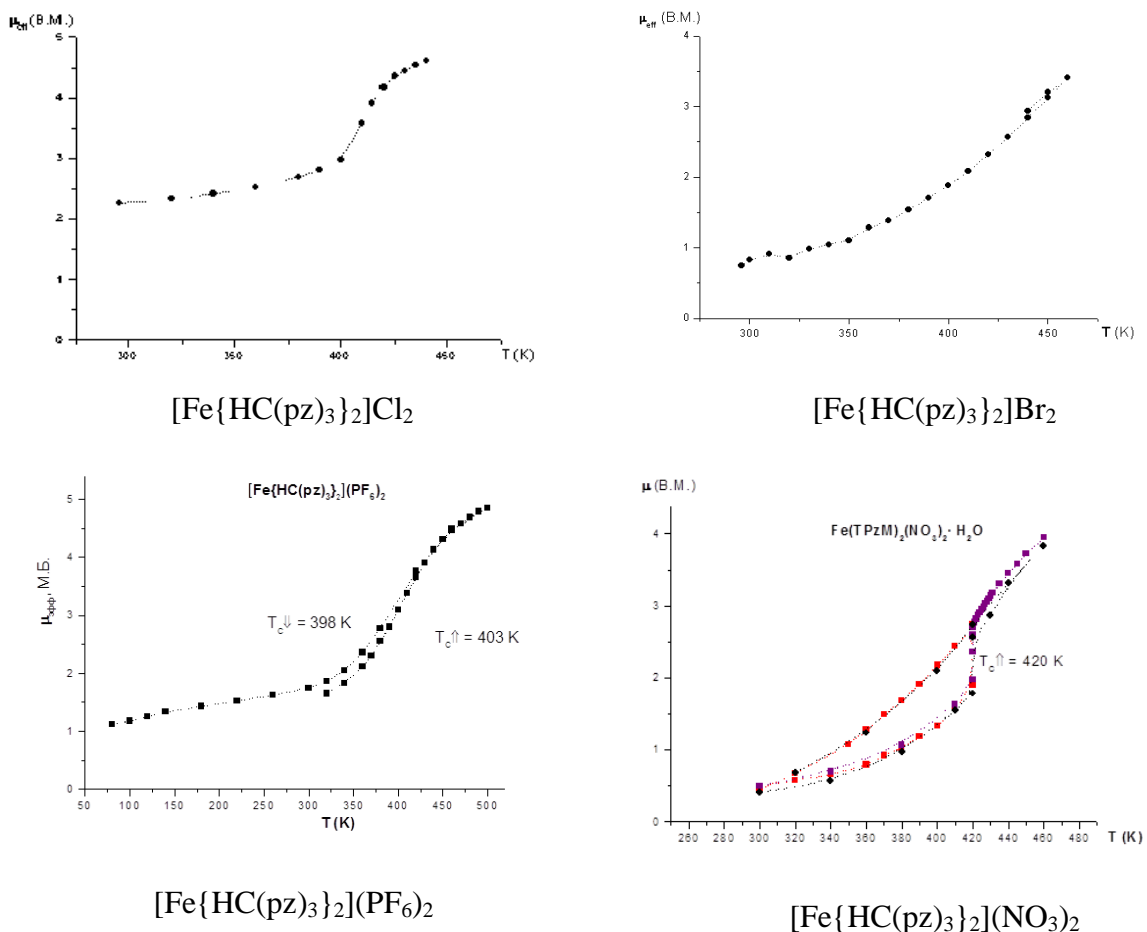
НС(pz) <sub>3</sub>	Кт <sup>+</sup> А <sup>-</sup>			Комплекс			Отнесение
	[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] (7,8-C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> )	[NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] (1,5,6,10-Br <sub>4</sub> -7,8-C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>8</sub> )	[NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] (1,5,6,10-I <sub>4</sub> -7,8-C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>8</sub> )	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ] (7,8-C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ] (1,5,6,10-Br <sub>4</sub> - 7,8-C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ] (1,5,6,10-I <sub>4</sub> -7,8-C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>2</sub>	
				3600- 3400	3600-3300		ν(O-H)
	3207	3196, 3153	3111				ν(N-H), ν(N-C)
	3030	3047	3041	2977, 2854	2983	2971, 2860	ν(C-H)
3123, 2976				3141, 3124, 3000	3122	3121	ν(C-H) апикал
	2925	2925	2924	2924	2922	2926	ν(C-H) <i>нидо</i> -карб
	2957, 2858	2960, 2854	2958, 2854				ν(C-H) метил
	2514	2541	2543	2520	2568	2559	ν(B-H)
	2138			2146			δ(B-H...B)
1748, 1612	1741, 1617	1620	1619	1710, 1616	1740, 1596	1742, 1703, 1616	ν(B-B)
1566, 1547, 1513, 1428				1514, 1445	1514, 1441	1515 1440	R <sub>кольца pz</sub>
	1481, 1416, 1313	1416, 1307	1412, 1306	1411	1408	1408	δ(C-C), δ(C-B)
1172, 1087, 1045	1194, 1168, 1092, 1026	1193, 1086, 1019	1171, 1081, 1043	1171, 1092, 1058, 1027	1165, 1092, 1059, 1019	1164, 1090, 1057, 1015	δ(B-B-H), δ(N-C-H)
					382, 348	384, 372	ν(Fe <sub>HC</sub> -N)
					292, 283, 266	298, 265	ν(Fe <sub>BC</sub> -N)

В электронных спектрах (спектры диффузного отражения) комплексов при комнатной температуре в области 500-550 нм проявляется по одной полосе, которую можно отнести к *d-d*-переходу <sup>1</sup>A<sub>1</sub> → <sup>1</sup>T<sub>1</sub> в сильном октаэдрическом поле лигандов (рис. 137). Положение этих полос согласуется с полученными нами ранее данными для НС комплексов железа(II) с 1,2,4-триазолами состава FeL<sub>3</sub>A<sub>2</sub> [110].



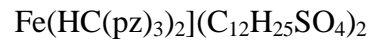
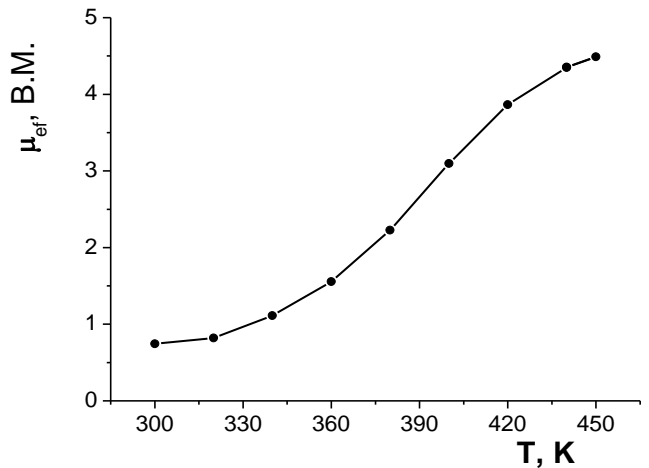
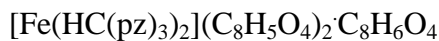
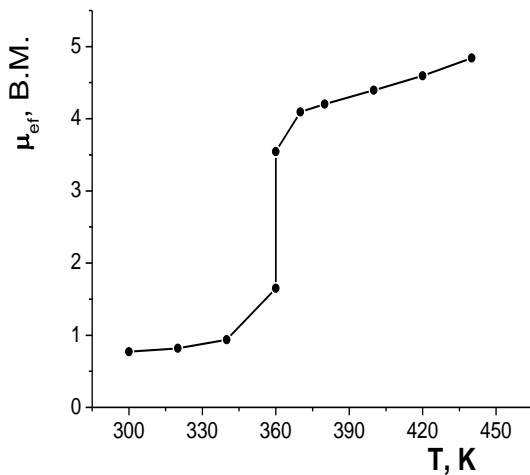
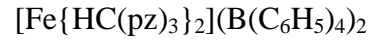
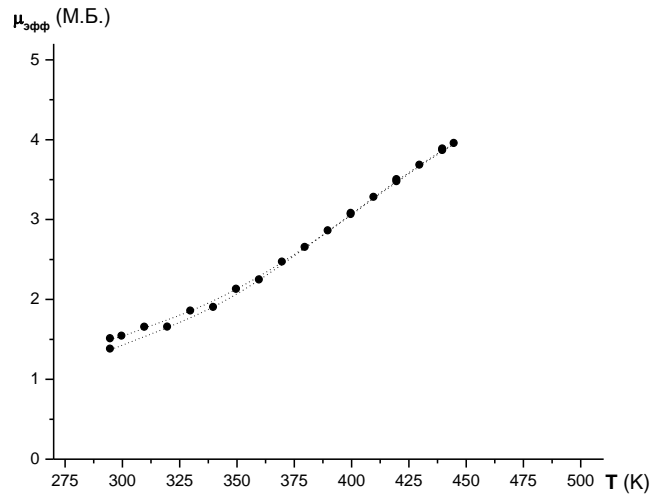
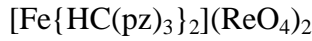
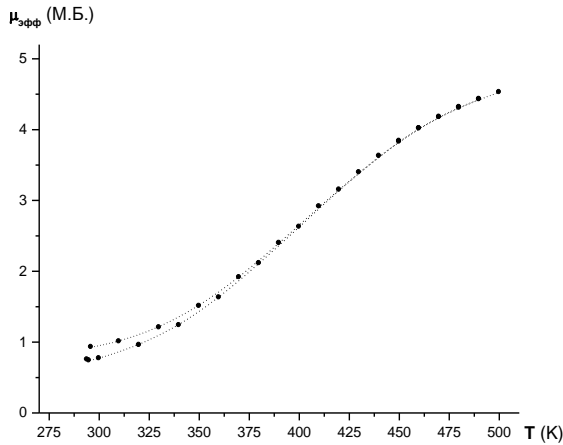
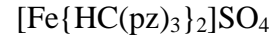
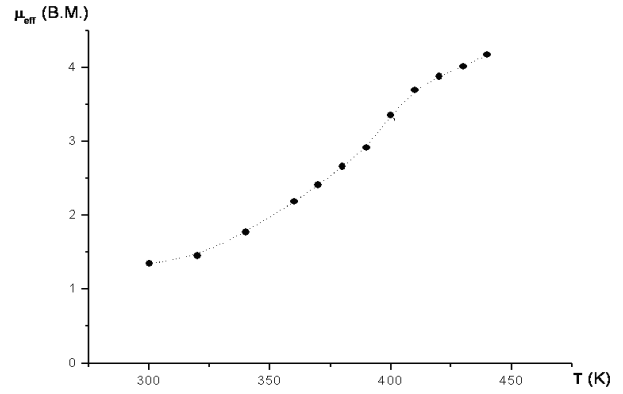
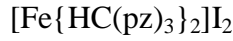
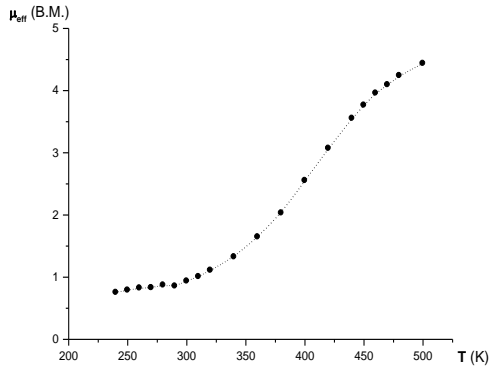
**Рис. 137.** Спектры диффузного отражения комплексов  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2]\text{A}_n$  (анионы и  $\lambda_{\text{макс}}$  указаны в подписи легенды)

Магнетохимическое исследование данного ряда полученных комплексов показало, что все они обладают обратимым СКО  $^1\text{A}_1 \leftrightarrow ^5\text{T}_2$ , чаще всего без гистерезиса на кривых зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  (рис. 138). Переход во всех случаях сопровождается термохромизмом – переход цвета пурпурный  $\leftrightarrow$  белый.



**Рис. 138.** Кривые зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$





Продолжение рис. 138. Кривые зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$

На рис. 139 приведены кривые зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для  $\text{Fe}\{\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2\}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ . Для этого комплекса было проведено три цикла измерений. Первое измерение показало, что в этом соединении наблюдается достаточно полный СКО с большим гистерезисом на кривой зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$ . Значения температур прямого ( $T_{\text{c}\uparrow}$ ) и обратного ( $T_{\text{c}\downarrow}$ ) переходов равны 375 К и 300 К соответственно. В течение второго и третьего циклов измерений наблюдается более резкий переход,  $T_{\text{c}\uparrow}$  и  $T_{\text{c}\downarrow}$  составляют 310 К и 302 К соответственно. Видно, что ши-

рина петли гистерезиса существенно уменьшается. Можно предположить, что этот эффект обусловлен устранением дефектов кристаллической структуры при термическом старении образца: увеличением размера зерен, упорядочением доменов, достижением состояния равновесия в кристаллах. Ранее этот эффект был обнаружен в комплексах железа(II) с 1,2,4-триазолами [104].

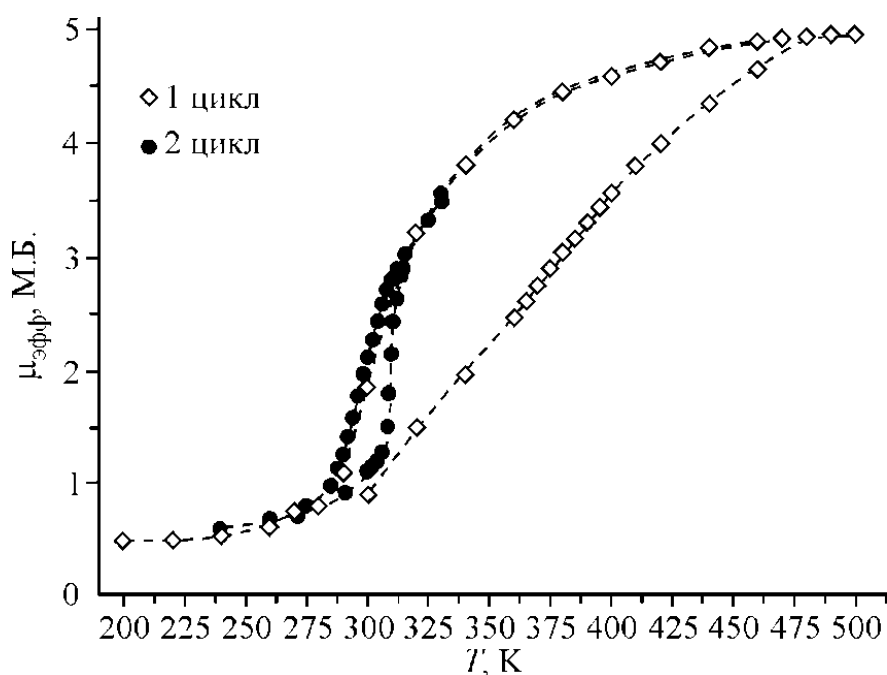


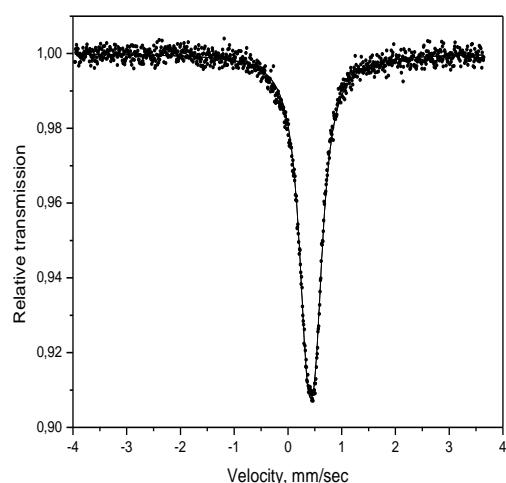
Рис. 139. Несколько циклов измерений кривых зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  комплекса  $\text{Fe}\{[\text{HC}(\text{pz})_3]_2\}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$

Мессбауэровские спектры изученных комплексов приведены на рис. 140. Параметры спектров для каждой из форм даны в табл. 36.

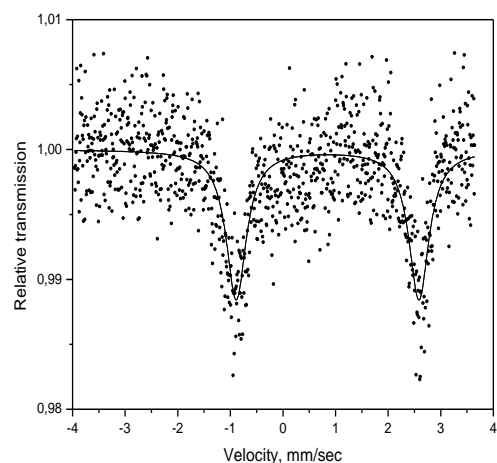
Т а б л и ц а 36

**Параметры мессбауэровских спектров при различных температурах**

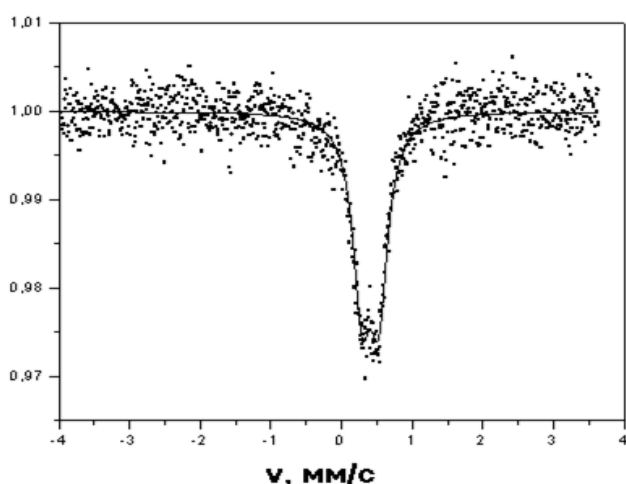
Соединение	$T$ , К	$\delta$ , мм/с	$\varepsilon$ , мм/с	$\Gamma_{1,2}$ , мм/с
$[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2]\text{I}_2$	295	0,404	0,24	0,31
$[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2]\text{Br}_2$	293	0,406	0,23	0,27
$[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$	293	0,407	0,28	0,31
$[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2](\text{ReO}_4)_2$	293	0,416	0,22	0,32
$[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	293	0,394	0,24	0,38
$[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2]\text{SiF}_6$	295	0,427	0,16	0,38
	473	0,849	3,47	0,46
Погрешность		$\pm 0,003$	$\pm 0,01$	$\pm 0,03$
Для сравнения				
$\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{SiF}_6$	293	1,04	2,78	
	(473)	(>0,90)	(<2,69)	
$\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{SiF}_6$	293	0,42	0,26	
$\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{I}_2$	295	0,42	0,25	



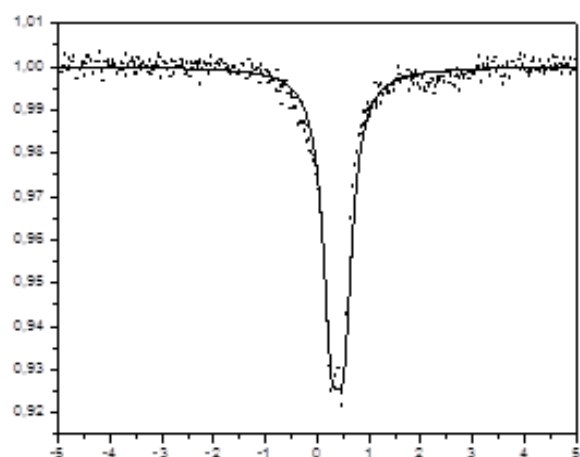
[Fe(HC(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]SiF<sub>6</sub> при 295 К



[Fe(HC(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]SiF<sub>6</sub> при 473 К



[Fe(HC(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]I<sub>2</sub> при 295 К



[Fe(HC(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O при 293 К

**Рис. 140.** Мессбауэровские спектры комплексов железа(II) с HC(pz)<sub>3</sub>

Мессбауэровские спектры комплексов железа(II) с HC(pz)<sub>3</sub> при комнатной температуре представляют собой слаборазрешенные монолинии, характерные для ионов Fe(II) в HC состоянии. При анализе параметров спектров было установлено, что значения  $\delta_{\text{HC}}$  для этих комплексов не коррелируют с  $T_c$ , а значения практически совпадают со значениями изученных ранее HC форм комплексов Fe(II) с 1,2,4-триазолами.

Следовательно, можно считать, что не наблюдается заметных изменений в строении координационных узлов  $\text{Fe}_{\text{HC}}\text{N}_6$  для соединений указанных классов. Мессбауэровский спектр комплекса [Fe(HC(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]SiF<sub>6</sub> при 200 °С представляет собой квадрупольный дублет, параметры которого значительно отличаются от параметров изученной ранее BC формы комплекса Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>SiF<sub>6</sub> (при той же температуре). Координационный узел  $\text{Fe}_{\text{BC}}\text{N}_6$  в [Fe(HC(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]SiF<sub>6</sub> претерпевает более сильное сжатие, чем в Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>SiF<sub>6</sub>, при этом ковалентность связи Fe-N выше, а значение  $\delta$  ниже.

### 3.6.2. КОМПЛЕКСЫ С *n*-СУЛЬФОНАТОКАЛИКС[4]АРЕНАМИ

В работе [449] нами сообщалось также о синтезе комплекса  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]_2(\text{TCAS})$ , где  $\text{TCAS}^{4-} = n$ -сульфонатотиакаликс[4]арен.  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]_2(\text{TCAS})$  получен из  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{SiF}_6$  путем обменной реакции между водными растворами комплекса  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{SiF}_6$  и натриевой соли *n*-сульфонатотиакаликс[4]арена  $\text{Na}_4[\text{TCAS}]$ . Заметим, что макроциклический анион впервые использован для синтеза соединения, обладающего СКО. Каликс[4]арены представляют интерес, благодаря тому, что они могут быть использованы в фармакологии в качестве носителя для доставки лекарственных биоактивных комплексов [453], как детоксикант [454] и антитромботическое средство [455], с наночастицами серебра выступают в качестве антибактериального агента [456], а также сульфonatoкаликс[*n*]ареновые производные демонстрируют антиоксидантный эффект [457].

С помощью данных  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии было показано, сигналы от протонов комплексного катиона претерпевают существенные сдвиги в область сильного поля (рис. 141) в результате частичного погружения катиона  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]^{2+}$  в полость *n*-сульфонатотиакаликс[4]арена (рис. 142). Включение комплексного катиона в полость  $\text{TCAS}^{4-}$  имеет место в твердом состоянии также.

По данным ИК-спектроскопии полосы валентных колебаний  $\text{TCAS}^{4-}$  при  $3344\text{ см}^{-1}$  в спектре твердой фазы смещены к  $3374\text{ см}^{-1}$ , а полосы ОН колебаний смещены от  $1395$  до  $1387\text{ см}^{-1}$ . Это указывает на ослабление внутримолекулярных Н-связей каликс[4]аренов, что вызвано включением  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]^{2+}$  в полость макроциклического аниона. При нагревании образцов наиболее яркие изменения их ИК-спектров наблюдаются в области  $850$ - $900\text{ см}^{-1}$  и  $950$ - $1000\text{ см}^{-1}$  (рис. 143). Так, повышение температуры от  $293\text{ К}$  до  $433\text{ К}$  ведет к повышению интенсивности полосы  $850\text{ см}^{-1}$  и уменьшению интенсивности полосы  $870\text{ см}^{-1}$ , а также к увеличению интенсивности полосы  $980\text{ см}^{-1}$ . Интенсивности полос в области  $1400$ - $1450\text{ см}^{-1}$  в этом случае также несколько уменьшаются с ростом температуры.

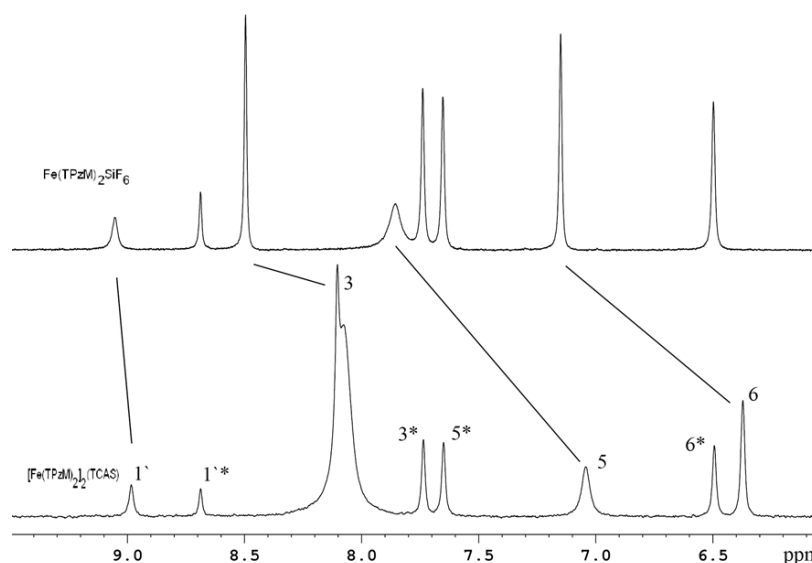


Рис. 141. Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР для водного раствора  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{SiF}_6$  ( $1,5 \cdot 10^{-3}\text{ М}$ ) и в присутствии  $\text{TCAS}$ , отношение  $\text{TCAS}:[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]^{2+}$  составляет 5:1

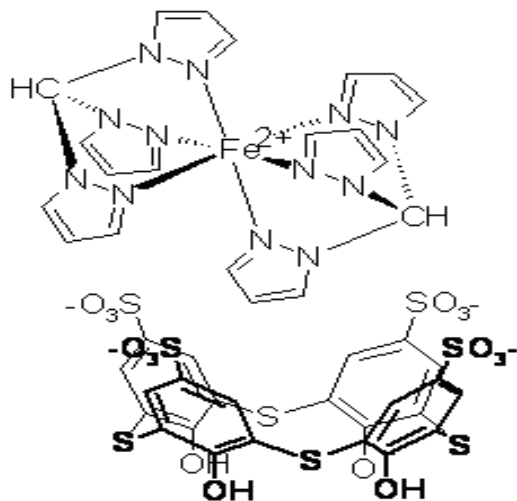


Рис. 142. Погружение катиона  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]^{2+}$  в полость аниона  $\text{TCAS}^{4-}$

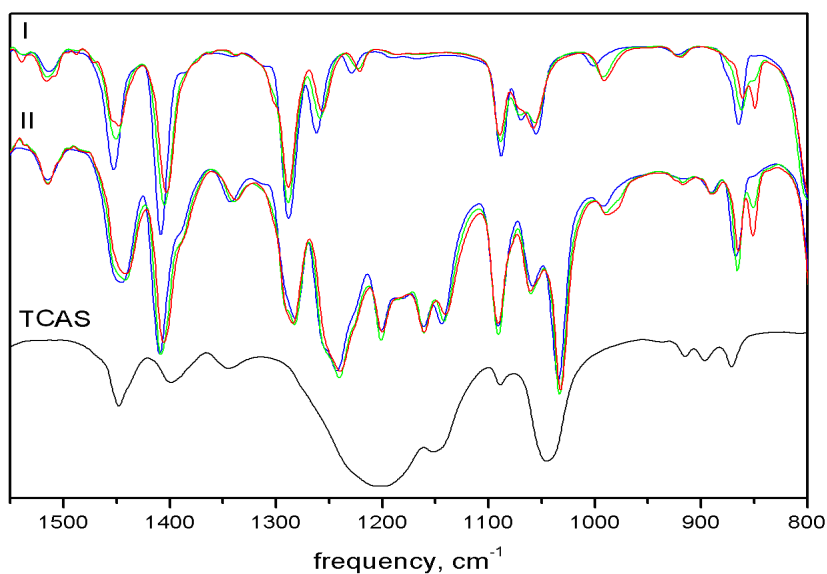


Рис. 143. ИК-спектр  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{SiF}_6$  (I) и  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]_2(\text{TC}[4]\text{AS})$  (II) при 293К – голубая, 373 К - зеленая, 433 К – красная линии; черная линия – спектр натриевой соли *n*-сульфонатоциакаликс[4]арена  $\text{Na}_4[\text{TCAS}]$

По данным магнетохимического исследования в исходном и полученном соединениях наблюдается спин-кроссовер без гистерезиса на кривых зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  (рис. 144). Значения  $T_c$  для  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{SiF}_6$  и  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]_2(\text{TCAS})$  составляют 335 К и 450 К, соответственно. В случае  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]_2(\text{TCAS})$  нам не удалось выйти на плато кривой  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  вследствие очень высокого значения  $T_c$ , которая близка к температуре начала разложения данного комплекса – 475 К. Сравнение полученных магнетохимических данных для двух комплексов показывает, что введение макроциклического внешнесферного аниона приводит к очень существенному увеличению  $T_c$  – на 115 К. В то же время СКО становится менее резким. По-видимому, это также связано с частичным погружением комплексного катиона в полость калликсарена.

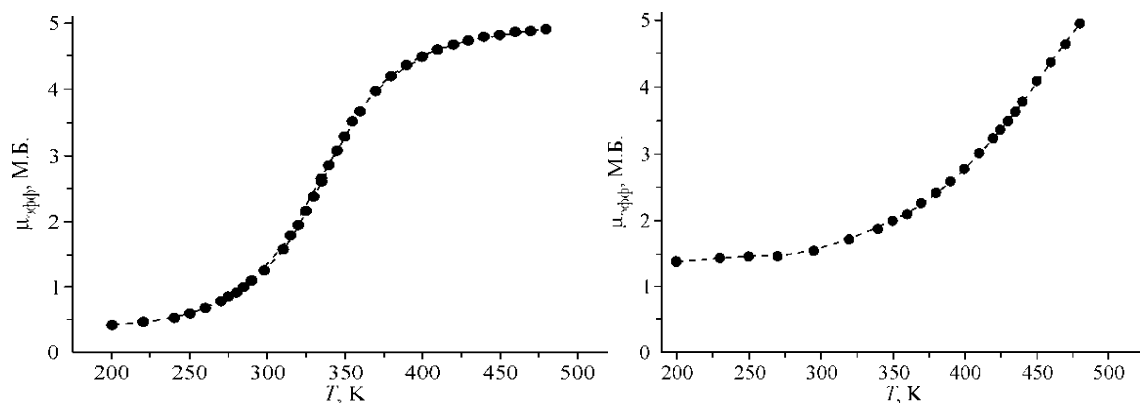


Рис. 144. Кривые зависимости  $\mu_{эфф}(T)$   $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{SiF}_6$  (слева) и  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]_2(\text{TCAS})$  (справа)

При сравнении магнитных характеристик  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]_2(\text{TCAS})$  и комплекса  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2](\text{ns})_2$  [450] с наиболее близким по природе органическим анионом 2-нафталинсульфонат ( $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3^-$ ) также показывает, что использование *n*-сульфонатоциакаликс[4]арен-аниона позволило увеличить термическую стабильность соединения на 20 К (от 460 до 480 К). По нашему мнению, дальнейшее изучение соединений включения соединений железа (II) *трис*(пиразол-1-ил)метана с производными каликс[4]аренов целесообразно с целью достижения улучшения характеристик СКО: полноты, резкости, достижения комнатной температуры.

Вследствие этого работа с макроциклическими анионами была продолжена, и нам удалось получить новые комплексы с новым анионом *n*-сульфонатокаликс[4]ареном – поликристаллическую фазу состава  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]_5(\text{CAS})_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  и монокристаллы состава  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]_5(\text{CAS}^{5-})_2 \cdot 62\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]_2(\text{CAS}^{4-}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  [458]. Наиболее важными особенностями  $\text{C}[4]\text{AS}$  в качестве противоиона с высоким сродством к положительно заряженным комплексам металлов являются повышенная по сравнению с  $\text{TCAS}$  термическая устойчивость и присутствие гидрофобной полости, декорированной четырьмя  $-\text{SO}_3^-$  и четырьмя  $-\text{OH}$  группами, которые могут легко диссоциировать в водных растворах, в результате образуются как тетра-, так и пента-анионы (схема).

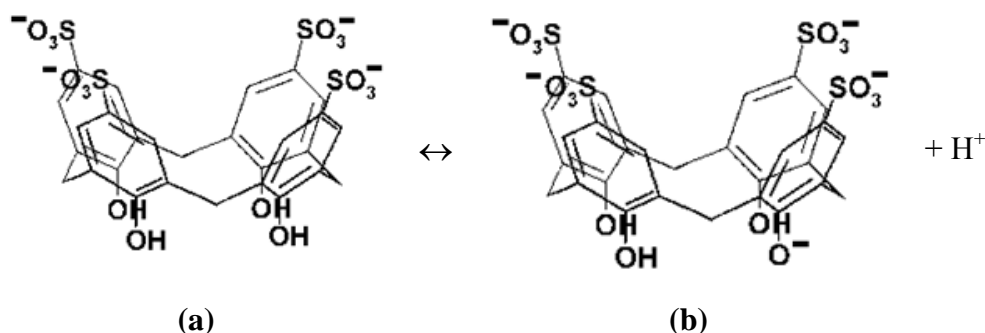
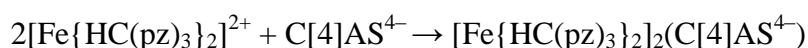
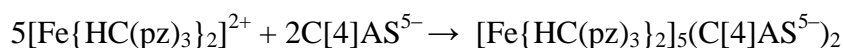


Схема. Тетра-анион ( $\text{C}[4]\text{AS}^{4-}$ ) (a) и пента-анион ( $\text{C}[4]\text{AS}^{5-}$ ) (b)

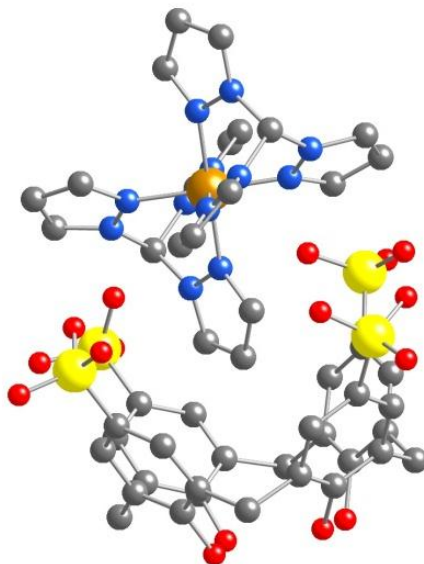
Как правило, фенолы рассматриваются как слабые кислоты, например,  $\text{pK}_a$  мономера *n*-гидроксибензолсульфоната равна 8,9 [459], но кислотные свойства значительно усиливаются при образовании *n*-сульфонатокаликс[4]арена. Этот факт объясняется тем, что циклофановая

полость позволяет осуществляться резонансно-подобному взаимодействию с  $\pi$ -орбиталью соседних ароматических колец для делокализации анионных зарядов, что приводит к усилению диссоциации кислоты. В [460,461] определены константы кислотной диссоциации фенольных гидроксидов *n*-сульфonatoкаликс[4]арена,  $pK_{a1} = 3,26$  и  $pK_{a2} = 11,8$ . Величина  $pK_{a1}$  указывает на то, что первая ступень диссоциации *n*-сульфonatoкаликс[4]арена наблюдается в кислой области pH, а вторая ступень диссоциации – в сильно щелочной области pH. Таким образом, в условиях синтеза (при pH=4) отношение  $[C[4]AS^{5-}] / [C[4]AS^{4-}]$  равно 5,5, что означает, что 85 % аниона находится в форме  $C[4]AS^{5-}$ . Это играет ключевую роль во взаимодействиях  $[Fe\{HC(pz)_3\}_2]^{2+}$  с каликс[4]аренами в соответствии с равновесиями:



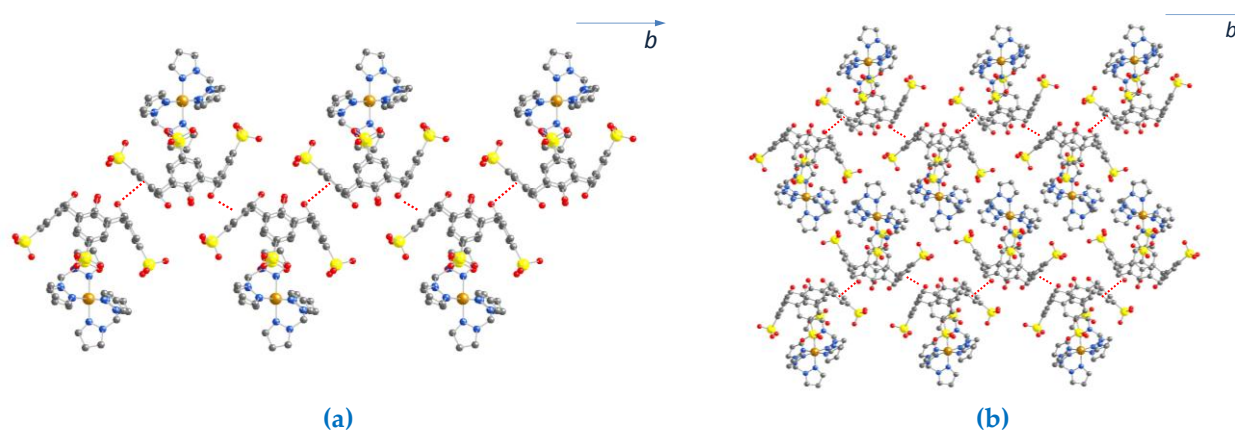
Согласно данным PCA полученных монокристаллических фаз комплексов состава  $[Fe\{HC(pz)_3\}_2]_2(C[4]AS^{4-}) \cdot 24H_2O$  (I) и  $[Fe\{HC(pz)_3\}_2]_5(C[4]AS^{5-})_2 \cdot 62H_2O$  (II), в обоих случаях наблюдались явления включения комплекса  $Fe[HC(pz)_3]_2^{2+}$  в полость депротонированных молекул *p*-сульфonatoкаликс[4]арена с отношением 1:1 (рис. 145). Катион подобен ранее изученным в  $[Fe\{HC(pz)_3\}_2]A_2$  ( $A = Cl^-, Br^-, I^-, SiF_6^{2-}, SO_3CF_3^-, ReO_4^-, 1/2 SO_4^{2-}$ ), длины связей  $d(Fe-N) = 1,95-1,99 \text{ \AA}$  в комплексном катионе соответствуют низкоспиновому состоянию Fe(II). Только один из катионов частично погружается в полость каликс[4]арена. Дальнейшая стабилизация происходит за счет сильных электростатических взаимодействий между положительно заряженным катионом и отрицательно заряженной сульфонато-группой, водородной связи между СН-группами лигандов и сульфонатными группами *n*-сульфonatoкаликса[4]арен, а также за счет слабых СН- $\pi$  взаимодействий ( $d(CH(pz)-C_{b\text{centroid}}) = 3,751 \text{ \AA}$  и  $3,722 \text{ \AA}$ ).

Таким образом, анион-хозяин и катион-гость образуют стабильный супрамолекулярный анионный комплекс «хозяин-гость»  $\{[Fe\{HC(pz)_3\}_2] \cdot CAS\}^{2-}$ . Следует также отметить, что в обеих структурах явления включения приводят к небольшому искажению геометрии молекул каликс[4]арена, которые принимают согласованную конусообразную конформацию. Кроме того, глубина проникновения ароматического фрагмента в полость может быть измерена расстоянием центроида включенного пиразолильного кольца от плоскости, установленной через четыре мостиковых  $CH_2$ . Для I и II этот параметр равен 4,364 и 4,405  $\text{ \AA}$  соответственно, что соответствует значениям, наблюдаемым для ранее описанных соединений включения на основе *p*-сульфонатаксика[4]арена. Можно сравнить также угол, создаваемый плоскостью ароматического гостя с плоскостью атомов углерода  $CH_2$ . Эти плоскости почти перпендикулярны (угол  $85,05^\circ$  для I и  $81,39^\circ$  для II), что вызвано усиленным гидрофобным взаимодействием каликсареновой полости с включенными пиразолильными фрагментами.



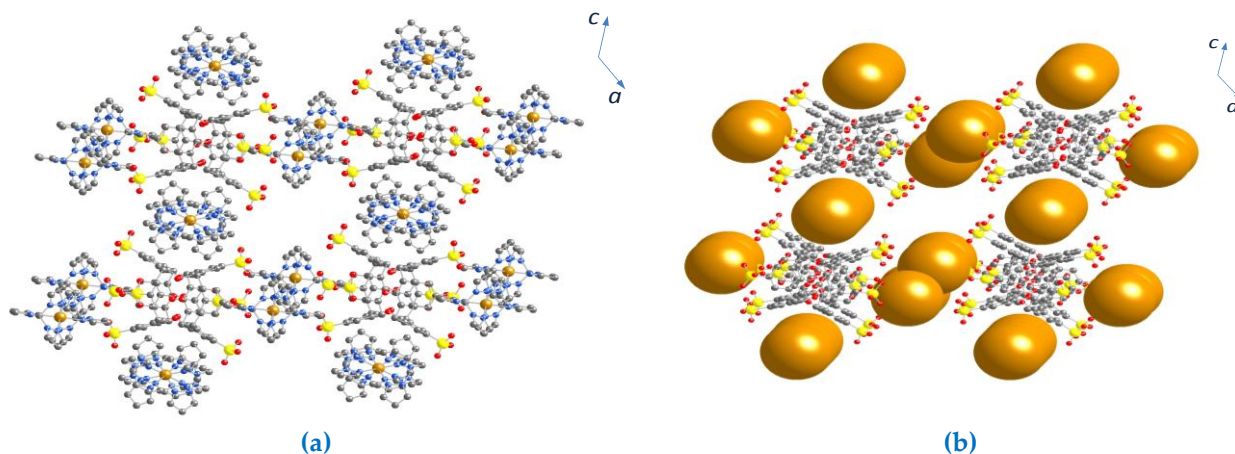
**Рис. 145.** Явление включения комплекса  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]^{2+}$  в полость *p*-сульфонатокаликс[4]арена. Н-атомы опущены для ясности

Структуры I и II в кристаллической фазе имеют разные супрамолекулярные мотивы. В кристалле I комплексы включения расположены поочередно, что приводит к образованию 1D супрамолекулярных цепей вдоль оси *b*, обеспечиваемой слабым взаимодействием ОН-π между одной фенольной (гидроксильной) группой и одной арильной единицей соседнего каликсарена (3.089 Å) (рис. 146а). В кристалле эти отрицательно заряженные цепи укладываются антипараллельно вдоль оси *b* и образуют антипараллельные слои, перпендикулярные кристаллографической плоскости [010] (рис. 146б). Упаковка 3D-кристалла завершается путем укладки последних вдоль оси *c* через электростатическое взаимодействие с оставшимися катионами  $\text{Fe}[\text{HC}(\text{pz})_3]_2^{2+}$ , что приводит к пористой структуре, поры заполнены молекулами воды (рис. 147).



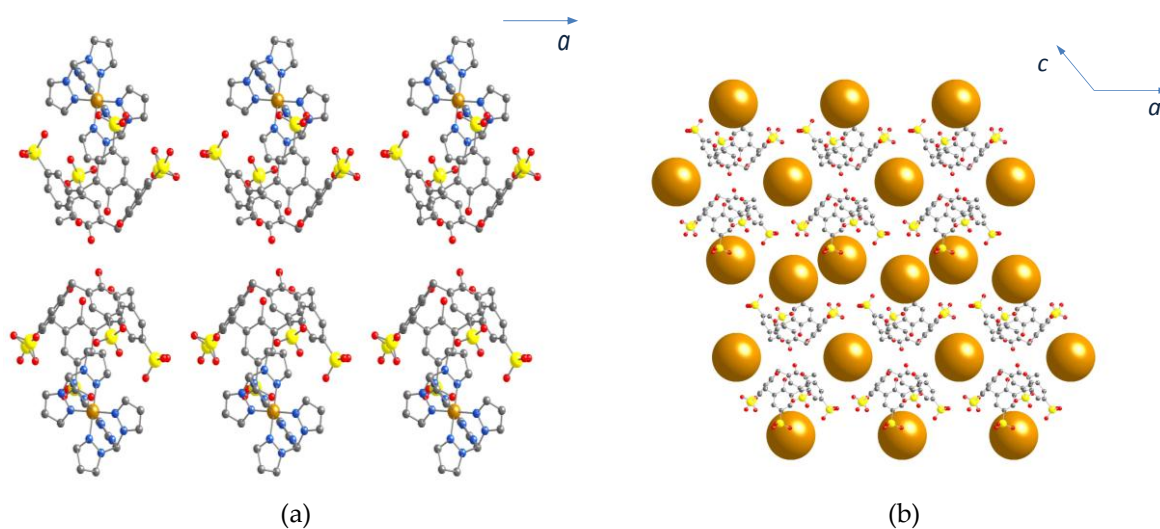
**Рис. 146.** Кристаллическая структура I, показывающая расположение комплексов включения каликс[4]арена, приводящих к образованию 1D цепей через ОН - π взаимодействия вдоль оси *b* (а) и их антипараллельную укладку в слоях, перпендикулярных плоскости [010] (б). Н-атомы и молекулы воды опущены для ясности.





**Рис.147.** 3D-упаковка кристалла I (a) и ее схематическое представление (b).  
Н-атомы и молекулы воды опущены для ясности

В случае II депротонизация одной фенольной группы каликс[4]арена значительно изменяет супрамолекулярный мотив комплексов в кристаллической фазе. В кристалле II они расположены поочередно относительно оси *a* без каких-либо конкретных контактов между ними, что приводит к образованию 2D отрицательных заряженных слоев вдоль плоскости *ac* (рис. 148a). Не погруженные в полость каликс[4]арена  $\text{Fe}[\text{HC}(\text{pz})_3]_2^{2+}$  лежат в междузлиях между комплексами включения, уменьшая их отрицательный заряд от -3 до -1 (рис. 148b). Наконец, электронейтральность общей трехмерной кристаллической структуры достигается за счет соединения отрицательно заряженных слоев с оставшимися катионами  $\text{Fe}[\text{HC}(\text{pz})_3]_2^{2+}$  через электростатическое взаимодействие вдоль оси *b* (рис. 149). Из-за большого размера катионов Fe(II), как и в случае I, трехмерное кристаллическое строение II также обеспечивает образование полостей вдоль кристаллографической оси, которые заполняются молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ . Установлено, что один атом серы из четырех  $\text{SO}_3^-$  групп каликс[4]арена в II является неупорядоченным.



**Рис. 148.** Кристаллическая структура II, показывающая альтернативное расположение комплексов включения на основе молекул *n*-сульфонатокаликс[4]арена вдоль кристаллографической оси *a* (a), схематическое изображение слоя в плоскости *ac* (b).

Золотистые сферы представляют собой катионы  $\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2^{2+}$

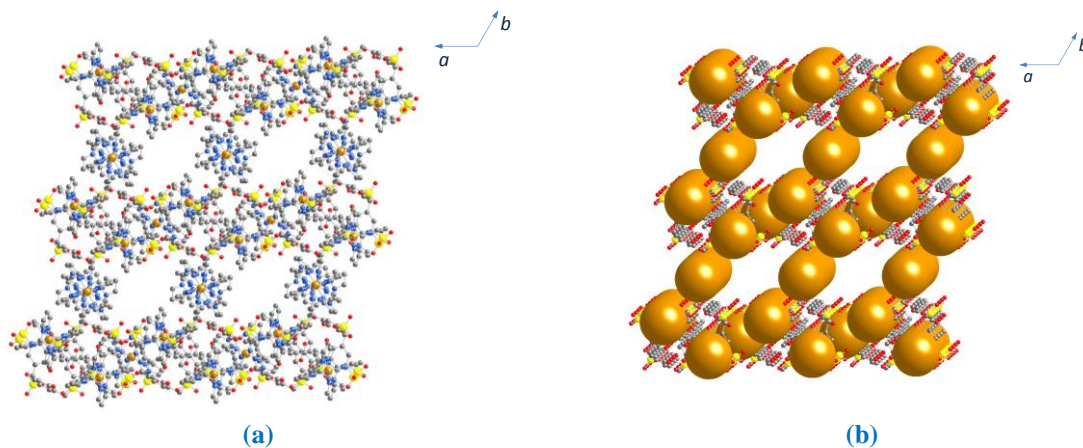


Рис. 149. 3D кристаллическая упаковка II (а) и ее представление (б)

Таким образом, включение комплекса железа(II) в полость каликс[4]арена, предсказанное в [449], доказано в случае C[4]AS.

По данным ИК-спектроскопии для комплекса  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]_5(\text{CAS}^{5-})_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  (рис. 150) наиболее значимые изменения наблюдаются в области  $850 - 860 \text{ см}^{-1}$  и  $980 - 1000 \text{ см}^{-1}$ . Повышение температуры до  $160^\circ \text{C}$  ведет к повышению интенсивности полосы  $853 \text{ см}^{-1}$  и уменьшению интенсивности полосы  $866 \text{ см}^{-1}$ , а также к увеличению интенсивности полосы  $980 \text{ см}^{-1}$  относительно соседней ( $990 \text{ см}^{-1}$ ). Интенсивности полос  $1452$  и  $1412 \text{ см}^{-1}$  в этом случае также несколько уменьшаются с ростом температуры, однако, поскольку здесь нет надежного «репера», они могут служить только как дополнительный признак спинового перехода. Такие же изменения в ИК-спектрах мы наблюдали и для ряда комплексов  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2]^{+2}$  с другими противоионами.

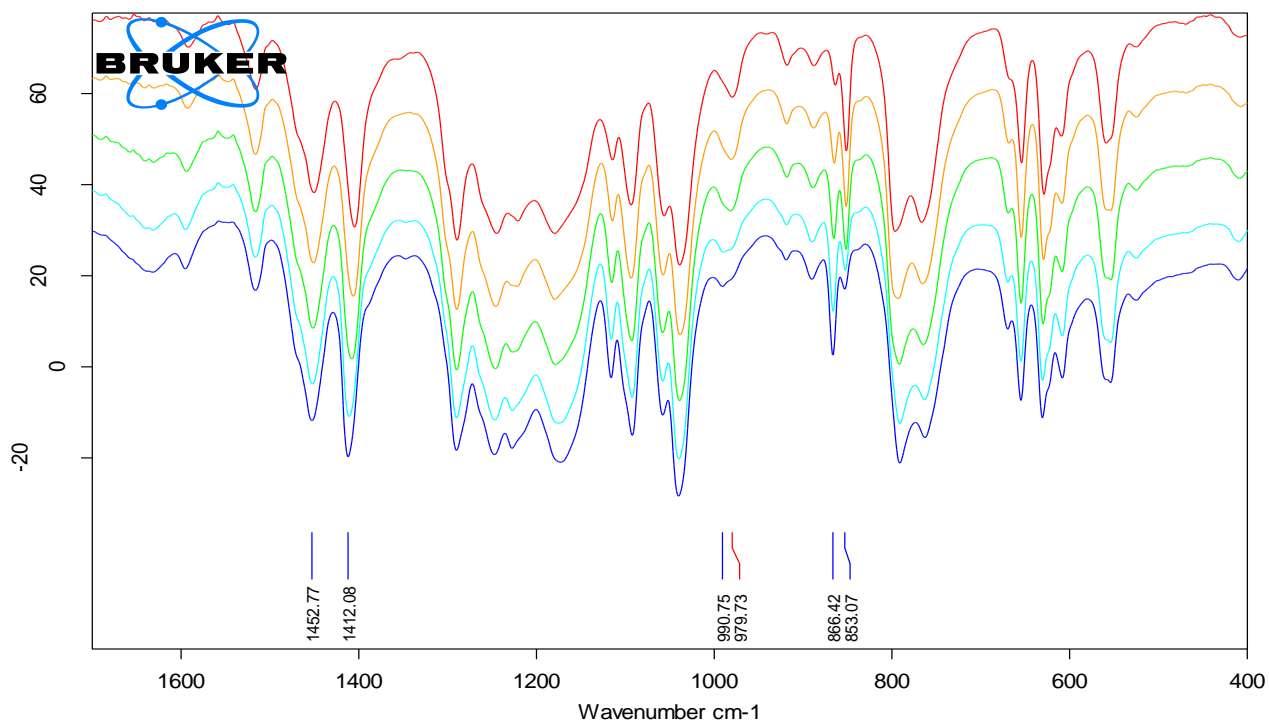
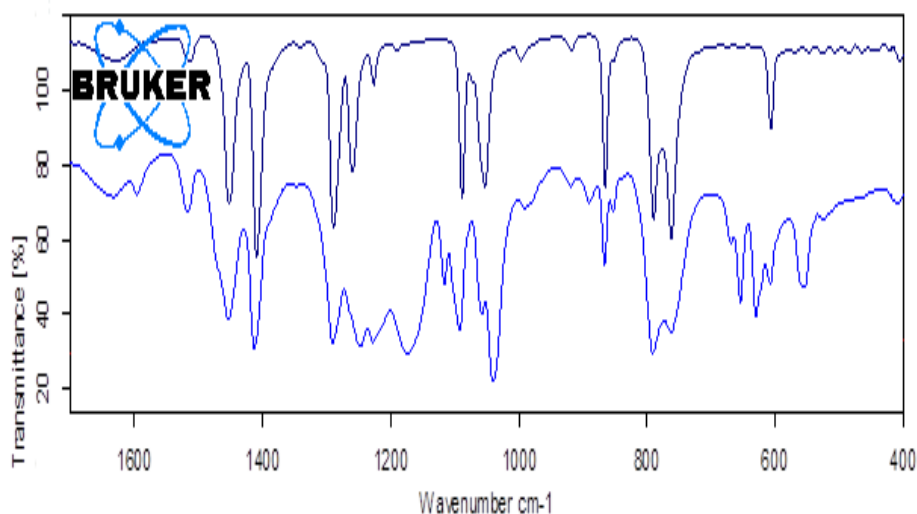


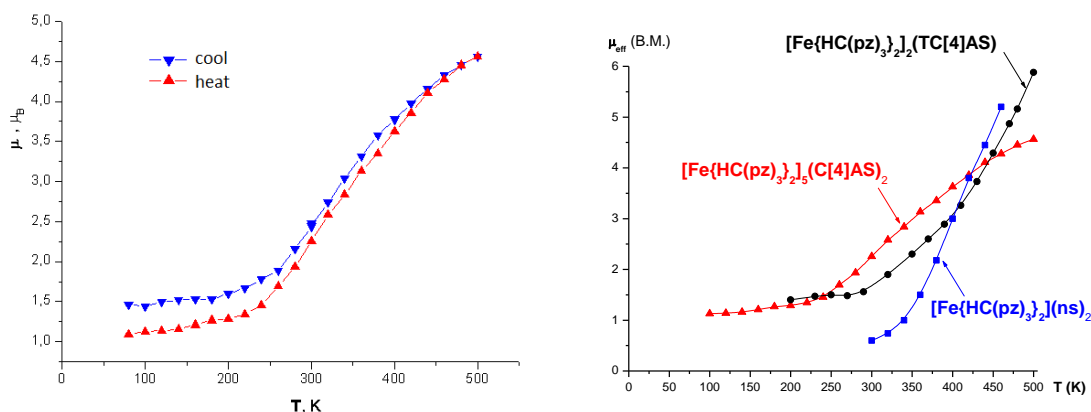
Рис. 150. ИК-спектры  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]_5(\text{CAS}^{5-})_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  в зависимости от температуры (снизу вверх 25, 50, 90, 120, 160 °C)

Полосы поглощения каликс[4]арена наблюдаются достаточно четко (рис. 151): 1209, 1175, 1116, 1040  $\text{cm}^{-1}$  – колебания сульфонатных групп, смешанных с колебаниями фенильных фрагментов; 795  $\text{cm}^{-1}$  – неплоские колебания водородов в фенильных фрагментах; 670, 655, 630  $\text{cm}^{-1}$  – деформационные колебания фенильных фрагментов (плоские и неплоские).



**Рис. 151.** Сравнение ИК-спектров комплексов (сверху вниз)  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{I}_2$  и  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]_5(\text{CAS}^{5-})_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$

Магнетохимическое исследование проводилось для дегидратированного поликристаллического образца, комплекса  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]_5(\text{C}[4]\text{AS})_2$ , в интервале температур 78-500 К. Очевидно, что включение  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]^{2+}$  в полость *n*-сульфатокаликса[4]арена приводит к повышению термической стабильности комплекса железа(II). Показано, что в комплексе наблюдается высокотемпературный спиновый кроссовер  $^1\text{A}_1 \rightarrow ^5\text{T}_2$ , а кривая  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  не достигает плато (**рис. 152**). Величина эффективного магнитного момента при 80 К равна 1,09 М.Б., что хорошо согласуется со значениями для температурно-независимого парамагнетизма Ван-Флека. Значения температуры СКО для нагрева ( $T_c \uparrow$ ) и охлаждения ( $T_c \downarrow$ ) равны 390 К и 380 К соответственно. Переход сопровождается термохромизмом, цвет меняется от фиолетового к розовому, что можно объяснить остаточными количествами НС формы комплекса из-за неполного СКО.



**Рис. 152.** Кривая  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]_5(\text{C}[4]\text{AS})_2$  (слева) и для сравнения (справа) кривые  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]_5(\text{C}[4]\text{AS})_2$ ,  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]_2(\text{TC}[4]\text{AS})$  и  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2](\text{ns})_2$

### 3.6.3. КОМПЛЕКСЫ С БОРСОДЕРЖАЩИМИ АНИОНАМИ

Следующим перспективным направлением являлось получение и исследование комплексов Fe(II) с HC(pz)<sub>3</sub>, содержащих двухзарядные *клозо*-бораты B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>, B<sub>10</sub>H<sub>10</sub><sup>2-</sup>, B<sub>12</sub>H<sub>12</sub><sup>2-</sup>. Соли кластерных анионов бора применяются во взрывном деле в качестве инициаторов и перспективны для создания препаратов бор нейтрон-захватной терапии (БНЗТ) злокачественных опухолей [462,463], поэтому синтез новых соединений, содержащих *клозо*-бораты(-2), является важной задачей.

Нами были разработаны методики синтеза соединений железа(II) состава [Fe{HC(pz)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>]B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>, [Fe{HC(pz)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>]B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> и [Fe{HC(pz)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>]B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>·2H<sub>2</sub>O [430]. Комплексные катионы получали путем взаимодействия водного раствора нитрата железа(II) с этанольным раствором лиганда при стехиометрическом соотношении (Fe : HC(pz)<sub>3</sub> = 1 : 2). Осадки комплексов выпадали после прибавления водного раствора 1,5-кратного мольного избытка соли соответствующего кластерного аниона. На присутствие молекул воды в составе последнего указывают полосы в области 3536-3615 см<sup>-1</sup>. Соединения изучены методами статической магнитной восприимчивости (78 – 500 К), электронной, ИК- и EXAFS спектроскопии.

В ИК-спектрах комплексов кроме полос поглощения, свидетельствующих о координации атомов азота азольных циклов к металлу (и подробно описанных выше, табл. 35), наблюдаются полосы колебаний внешнесферного B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub><sup>2-</sup>, которые в спектре комплекса не смещаются,  $\nu(\text{B-Cl})=1073 \text{ см}^{-1}$ . Полосы колебаний ВН-связей внешнесферных анионов B<sub>10</sub>H<sub>10</sub><sup>2-</sup> и B<sub>12</sub>H<sub>12</sub><sup>2-</sup> при 2470 ( $\nu(\text{ВН})$ ) и 1075 см<sup>-1</sup> ( $\delta(\text{ВВН})$ ) смещаются в низкочастотную область по сравнению с таковыми в спектрах исходных солей, что указывает на взаимодействия В-Н...Н-С(pz)<sub>3</sub>. Значительное смещение полосы  $\delta(\text{ВВН})$  при 1075 см<sup>-1</sup> в комплексе [Fe{HC(pz)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>]B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>·2H<sub>2</sub>O в низкочастотную область, по-видимому, обусловлено образованием В-Н<sup>δ+</sup>...<sup>δ-</sup>НО-Н связей. В области валентных колебаний металл-лиганд (348-392 см<sup>-1</sup>) спектры комплексов *клозо*-боратов содержат сложные полосы, которые можно отнести к валентным колебаниям  $\nu(\text{Fe}_{\text{nc}}-\text{N})$ .

В СДО спектрах комплексов *клозо*-боратов наблюдается типичная широкая полоса поглощения в области 450-550 нм с максимумом при 520 нм ( $\nu=19230 \text{ см}^{-1}$ ), что позволяет отнести эти полосы к d-d - переходу <sup>1</sup>A<sub>1</sub>→<sup>1</sup>T<sub>1</sub> в сильном искаженно-октаэдрическом поле лигандов, хромофор FeN<sub>6</sub> [447,448].

Полученные данные позволяют сделать вывод, что комплексы *клозо*-боратов железа(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метаном имеют такое же строение, как и синтезированные ранее.

Магнетохимическое исследование показало, что комплексы *клозо*-боратов при комнатной температуре являются низкоспиновыми и обладают высокотемпературным СКО <sup>1</sup>A<sub>1</sub>↔<sup>5</sup>T<sub>2</sub>. Соединение [Fe{HC(pz)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>]B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub> разлагается при нагревании выше 440 К,

вследствие чего значение  $T_c$  определить не удалось (рис. 153). Комплексы  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ ,  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{B}_{12}\text{H}_{12}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  обладают достаточно полным обратимым спин-кроссовером  $^1\text{A}_1 \leftrightarrow ^5\text{T}_2$  и термохромизмом (изменение цвета – розовый  $\leftrightarrow$  белый).  $T_c$  для  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  составляет 375 К. Для комплекса  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  измерения были проведены после дегидратации. На кривой зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  наблюдается резкий и полный высокотемпературный СКО без гистерезиса (рис. 154). Значение  $T_c$  равно 405 К.

Известно, что в комплексах с СКО изменения геометрического строения касаются в основном локального окружения атомов железа – межатомные расстояния меняются на значительные величины, достигающие 0,2 Å, а углы связей – на величины порядка  $10^\circ$  [5]. Метод EXAFS-спектроскопии дает возможность изучать геометрию локально окружения атомов как в кристаллических объектах, так и в системах без дальнего порядка упорядочения. Для комплексов *клозо*-боратов было проведено исследование пространственной структуры в ВС и HC состояниях комплексов с различными внешнесферными анионами.

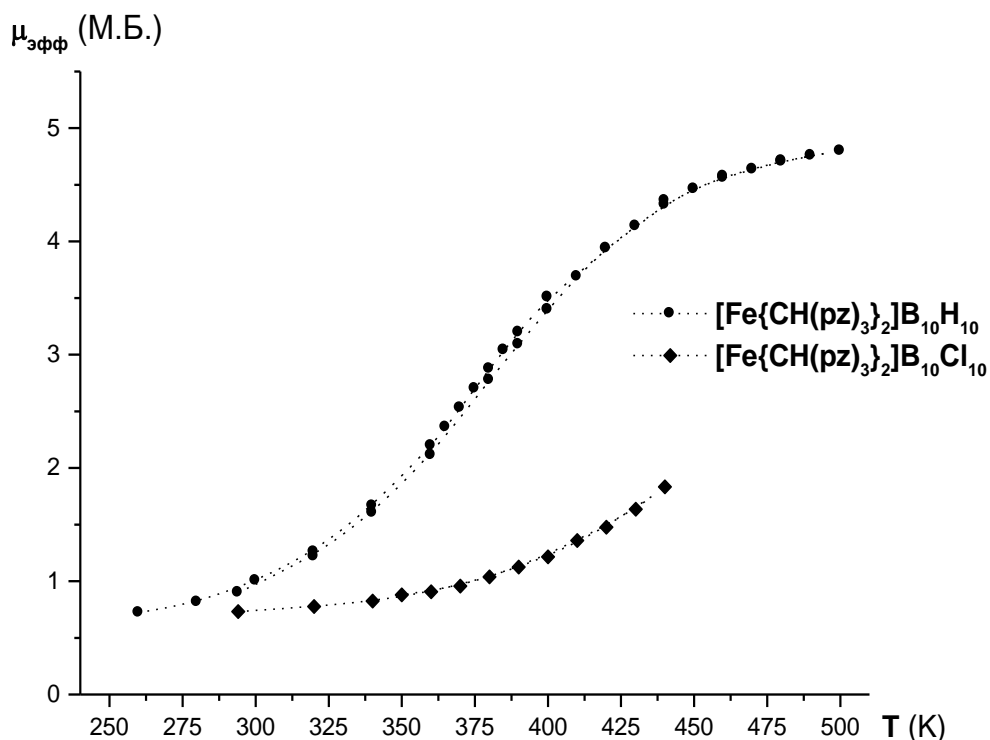


Рис. 153. Зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$  и  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{B}_{10}\text{H}_{10}$

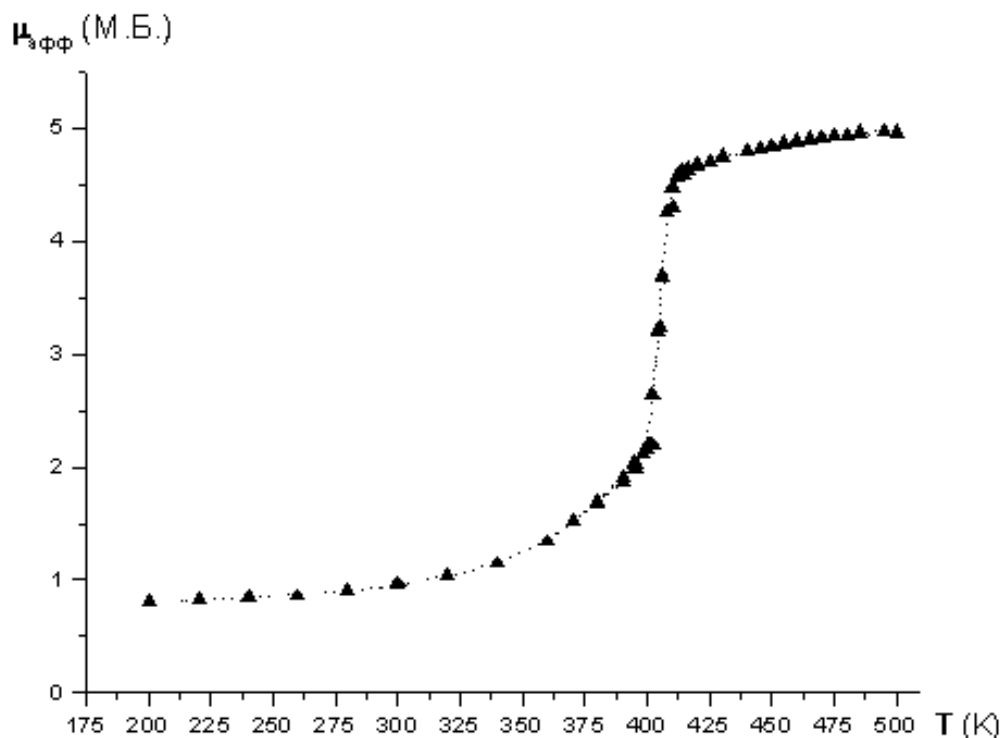


Рис. 154. Зависимость  $\mu_{эфф}(T)$  для  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{B}_{12}\text{H}_{12}$

На рис. 155 показаны модули Фурье преобразования экспериментальных EXAFS спектров без учета поправки на фазовый сдвиг. Первый максимум соответствует рассеянию электронной волны на атомах азота первой сферы окружения, второй максимум – на атомах азота второй сферы окружения атома железа. При переходе комплексов из НС состояния в ВС наблюдается сдвиг максимумов функции Фурье в сторону увеличения  $R$ , а также значительное уменьшение интенсивности максимумов функции. Функции Фурье для образцов до и после нагрева практически не отличаются, что указывает на обратимость СКО. Величины межатомных расстояний и факторы Дебая-Валлера, полученные в процессе моделирования EXAFS спектров приведены в табл. 37 (Fe-N(1) и Fe-N(2) – средние межатомные расстояния до атомов азота, находящихся в окружении атома железа;  $2\sigma^2$  – фактор Дебая-Валлера, характеризующий температурную и статистическую разупорядоченность) для исследованных комплексов при спиновом переходе НС – ВС наблюдается значительное увеличение межатомных расстояний Fe-N, а также факторов Дебая-Валлера, как и для исследованных нами ранее комплексов железа со спиновыми переходами [115,464]. При замене анионов для комплексов  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ ,  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ ,  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{B}_{12}\text{H}_{12}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  межатомные расстояния Fe-N(1) составляют в ВС состоянии 2,09; 2,13; 2,15 Å, соответственно. Следует отметить, что для комплекса  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$  удалось получить EXAFS спектры для ВС состояния комплекса при температуре 475 К без разложения образца, что, по-видимому, невозможно для чистого соединения без добавления целлюлозы (см. выше).

## Моделирование экспериментальных спектров Fe K-EXAFS

Комплекс	300 К (НС) до нагрева			475 К (ВС)			300 К (НС) после остывания		
	$R$ , $\text{\AA}\pm 0.01$ Fe-N(1)	$R$ , $\text{\AA}\pm 0.01$ Fe-N(2)	$2\sigma^2$ $\text{\AA}^2$	$R$ , $\text{\AA}\pm 0.01$ Fe-N(1)	$R$ , $\text{\AA}\pm 0.01$ Fe-N(2)	$2\sigma^2$ $\text{\AA}^2$	$R$ , $\text{\AA}\pm 0.01$ Fe-N(1)	$R$ , $\text{\AA}\pm 0.01$ Fe-N(2)	$2\sigma^2$ $\text{\AA}^2$
$[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$	1.96	2.89	0.006	2.09	2.98	0.02	1.96	2.89	0.008
$[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{B}_{10}\text{H}_{10}$	1.96	2.89	0.007	2.13	3.01	0.016	1.96	2.89	0.009
$[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{B}_{12}\text{H}_{12}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.96	2.91	0.008	2.15	3.03	0.02	1.96	2.91	0.008

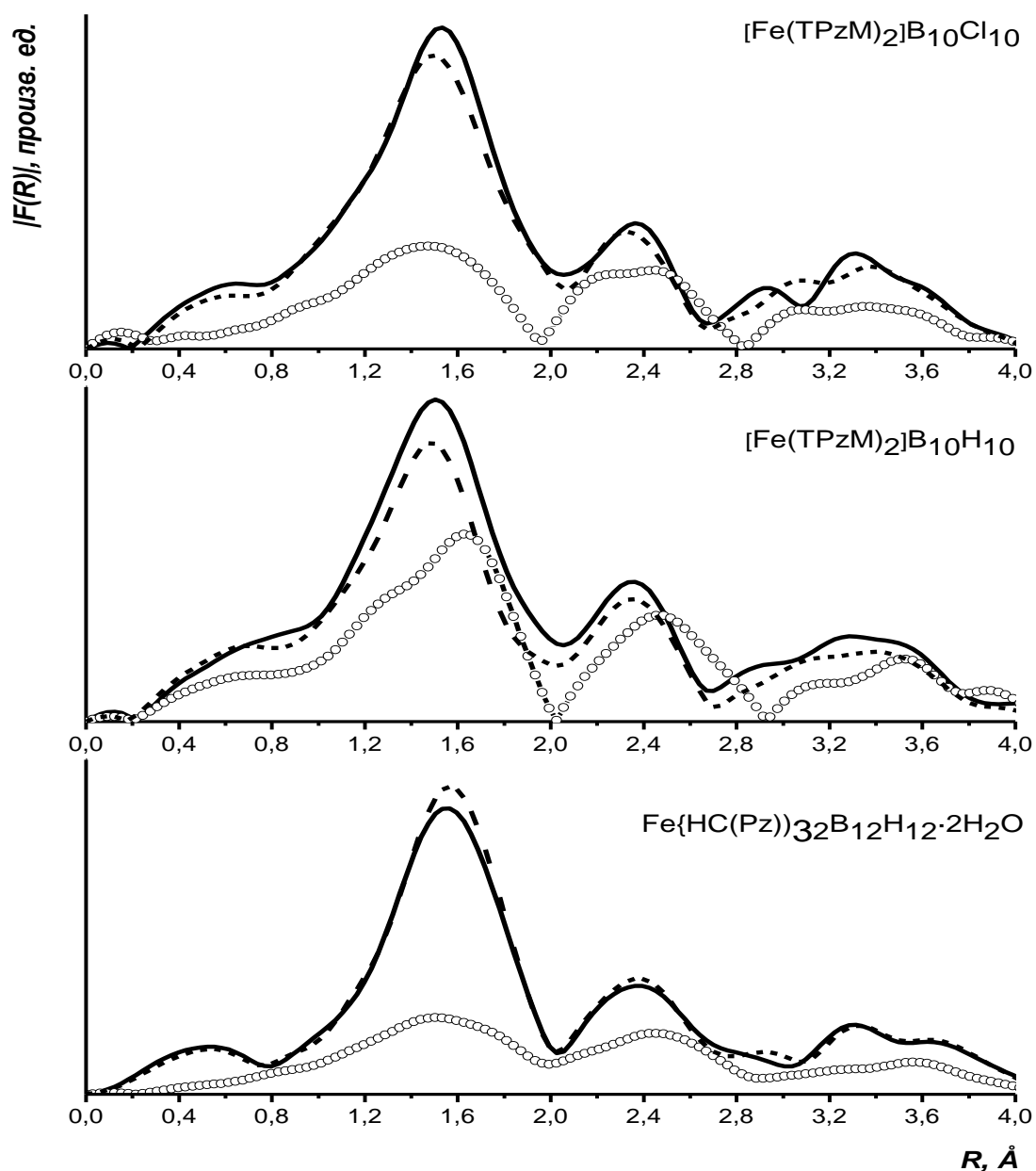


Рис. 155. Модули Фурье-преобразования  $k^2\chi(k)$ , полученные обработкой FeK EXAFS данных для комплексов клозо-боратов: в НС состоянии - до нагрева ( $T=300$  К – сплошная линия), - после нагрева ( $T=300$  К – пунктирная линия); в ВС состоянии ( $T=475$  К – кружочки)

С целью расширения класса комплексов Fe(II), содержащих двухзарядные кластерные борат-анионы, и для приближения  $T_c$  к комнатным температурам были разработаны методики синтеза координационных соединений железа(II) с *трис*(3,5-диметилпиразол-1-ил)метаном  $\{HC(3,5-dmpz)_3\}$  и *клозо*-борат(2-)-ионами состава  $[Fe\{HC(3,5-dmpz)_3\}_2]B_{10}H_{10} \cdot H_2O$  и  $[Fe\{HC(3,5-dmpz)_3\}_2]B_{12}H_{12} \cdot H_2O$  [465]. Комплексные катионы соединений получали путем взаимодействия водного раствора *клозо*-бората железа(II) с раствором лиганда в ацетоне при соотношении  $(Fe : HC(3,5-dmpz)_3 = 1 : 4)$ . Соединения изучены методами статической магнитной восприимчивости (2 – 325 К), электронной (спектры диффузного отражения, СДО) и ИК-спектроскопии.

В табл. 38 приведены основные колебательные частоты комплексов *клозо*-боратов железа(II) с *трис*(3,5-диметилпиразол-1-ил)метаном. В высокочастотной области ИК-спектра комплексов (3600–3300  $cm^{-1}$ ) наблюдается широкая полоса, которая соответствует  $\nu(OH)$  кристаллизационной воды. Спектры полученных комплексов Fe(II) с  $HC(3,5-dmpz)_3$  в указанной области очень похожи на спектры соединений  $[Fe\{HC(3,5-dmpz)_3\}_2](ClO_4)_2$ ,  $[Fe\{HC(3,5-dmpz)_3\}_2](NO_3)_2$  и  $[Fe\{HC(3,5-dmpz)_3\}_2]I_2 \cdot H_2O$ , структуры которых определены методом РСА [189,190,198,199].

Т а б л и ц а 38

**Основные колебательные частоты ( $cm^{-1}$ ) комплексов *клозо*-боратов железа(II) с *трис*(3,5-диметилпиразол-1-ил)метаном**

Лиганд	Анион (2-)		Комплексы $[Fe\{HC(3,5-dmpz)_3\}_2]A \cdot H_2O$ , где A (2-) =			Отнесение
	$B_{10}H_{10}$	$B_{12}H_{12}$	2I (для сравнения)	$B_{10}H_{10}$	$B_{12}H_{12}$	
			3600-3300			$\nu(OH)$
3122, 3083, 2923, 2854			3130, 3070, 3000, 2960, 3925	3140, 3100, 3000, 2960, 3925	3140, 3100, 3000, 2960, 3925	$\nu(CH)$
	2540, 2472	2470		2540, 2470, 2410	2470	$\nu(BH)$
1593, 1561			1650, 1630, 1565	1650, 1630, 1565	1650, 1630, 1565	R(кольца pz)
1080	1075	1075	1050	1070, 1045	1070, 1045	$\delta(BBH)$ , $\delta(NCH)$

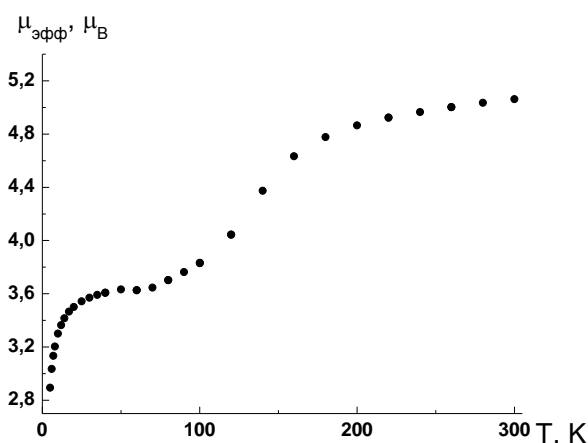
Полосы колебаний ВН-связей  $B_{10}H_{10}^{2-}$  и  $B_{12}H_{12}^{2-}$  при 2470  $cm^{-1}$  ( $\nu(BH)$ ) в спектрах комплексов практически не смещаются по сравнению с таковыми в спектрах исходных солей, что указывает на внешнесферное положение данных анионов. Смещение полосы  $\delta(BBH)$  при 1075  $cm^{-1}$  в комплексах в низкочастотную область на 5  $cm^{-1}$  обусловлено слабым В-Н...Н-ОН взаимодействием.



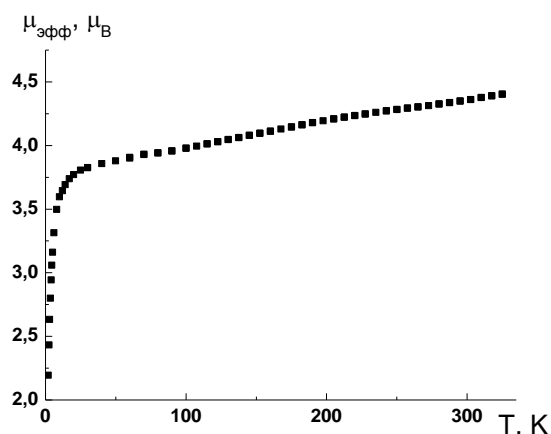
В СДО комплексов наблюдается по одной широкой полосе с максимумами при 802 нм (первый) и 825 нм(второй). Эти полосы можно отнести к переходу  $^5T_2 \rightarrow ^5E$  в слабом искаженно-октаэдрическом поле лигандов. Положение этих полос типично для спектров высокоспиновых октаэдрических комплексов железа(II) [466]. Значения параметров расщепления указывают на то, что в комплексах теоретически возможен СКО при охлаждении, т.к.  $\Delta BC \leq 12500 \text{ см}^{-1}$  [58].

Сравнение СДО и ИК-спектров полученных комплексов со спектрами ранее синтезированных комплексов Fe(II) с  $\text{HC}(3,5\text{-dmpz})_3$  позволяет сделать вывод, что новые комплексы также имеют искаженно-октаэдрическое строение координационного полиэдра, узел  $\text{FeN}_6$ .

Изучение зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  показало, что в  $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-dmpz})_3\}_2]\text{B}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$  проявляется неполный низкотемпературный спин-кроссовер (рис. 156). При 300 К значение  $\mu_{\text{эфф}}$  равно 5,06 М.Б. и при понижении температуры понижается, выходя на небольшое плато  $\sim 3,5$  М.Б в интервале температуры 80-30 К, после чего уменьшается до 2,89 М.Б. при 5 К. Высокотемпературное значение  $\mu_{\text{эфф}}$  хорошо согласуется с теоретическим чисто спиновым значением 4.90 М.Б. для Fe(II) в высокоспиновом состоянии ( $S = 2$ ) при  $g$ -факторе равном 2. Резкое уменьшение  $\mu_{\text{эфф}}$  в температурном интервале 300-80 К обусловлено СКО. Значение  $\mu_{\text{эфф}}$  на плато соответствует переходу лишь половины ионов Fe(II) из высокоспинового в низкоспиновое состояние. В  $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-dmpz})_3\}_2]\text{B}_{12}\text{H}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}$  при температурах ниже 90 К между неспаренными электронами железа(II) проявляются обменные взаимодействия антиферромагнитного характера (рис. 157). Значение  $\mu_{\text{эфф}}$  при 325 К равно 4,40 М.Б. и при понижении температуры сначала постепенно, а ниже 30 К более резко уменьшается, достигая 2,20 М.Б. при 2 К.



**Рис. 156.** Зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для  $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-dmpz})_3\}_2]\text{B}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$



**Рис. 157.** Зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для  $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-dmpz})_3\}_2]\text{B}_{12}\text{H}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}$

Следующим этапом был синтез новых соединений железа(II), содержащих в своем составе другие кластерные анионы, в частности, карбораны. 7,8-Дикарба-*нидо*-ундекаборат-ионы (как и *клозо*-бораты) также являются перспективными соединениями для БНЗТ рака, поэтому синтез новых соединений, содержащих функционализированные карборановые кластеры, представляется важной задачей. Нами были разработаны методики синтеза координационных соединений 1,5,6,10-тетра(R)-7,8-дикарба-*нидо*-ундекаборатов(-1) (карборанов) железа(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метаном (НС(pz)<sub>3</sub>) состава [Fe{НС(pz)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>]A<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O (где А = (7,8-С<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>12</sub>)<sup>-</sup>, (1,5,6,10-Вr<sub>4</sub>-7,8-С<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>8</sub>)<sup>-</sup>, (1,5,6,10-І<sub>4</sub>-7,8-С<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>8</sub>)<sup>-</sup>, n=0-2) [467]. Соединения изучены методами статической магнитной восприимчивости в диапазоне температур 160 – 500 К, электронной (спектры диффузного отражения, СДО) и ИК спектроскопии.

Координационные соединения карборанов получали путем обменной реакции между водно-спиртовым раствором [Fe{НС(pz)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub> (С ≈ 0,005 моль/л) и водным раствором калиевой соли соответствующего карборана при соотношении комплекс:соль = 1:2 с применением аскорбиновой кислоты. Синтезированные соединения нерастворимы в воде, ацетоне, бензоле, гексане; растворимы в изопропанолe и этаноле. Следует отметить, что комплекс І<sub>4</sub>-карборана при растворении в этаноле постепенно разлагается – раствор приобретает бурю окраску вследствие выделения І<sub>2</sub> (положительная крахмальная проба). Соединения, как и большинство синтезированных ранее комплексов железа(II) с НС(pz)<sub>3</sub>, при хранении на воздухе при комнатной температуре устойчивы в течение длительного времени, не гигроскопичны. Они обладают термохромизмом: при нагревании до 150 °С на воздухе цвет розовых комплексов становится белым, при охлаждении розовый цвет возвращается.

Сравнивая ИК-спектры комплексов карборанов (табл. 35) и ранее синтезированных комплексов состава [Fe{НС(pz)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>]A<sub>2</sub>, мы можем сделать вывод, что и в данных соединениях НС(pz)<sub>3</sub> является тридентатно-циклическим лигандом, который координируется к ионам железа(II) тремя атомами азота N(2) пиразольных циклов.

В ИК-спектре исходной соли [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](7,8-С<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>12</sub>) можно выделить полосу валентных колебаний кластерного карборана ν(CH) при 3030 см<sup>-1</sup> [468,469]. В спектрах [NH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>](1,5,6,10-Вr<sub>4</sub>-7,8-С<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>8</sub>) и [NH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>](1,5,6,10-І<sub>4</sub>-7,8-С<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>8</sub>) эти полосы находятся при 3047 см<sup>-1</sup> и 3041 см<sup>-1</sup> соответственно. Указанные полосы ν(CH) в спектрах комплексов смещаются в низкочастотную область (2983 см<sup>-1</sup> для Вr<sub>4</sub>-карборана) и расщепляются (2854 см<sup>-1</sup> и 2977 см<sup>-1</sup> для карборана, 2860 см<sup>-1</sup> и 2971 см<sup>-1</sup> для І<sub>4</sub>-карборана) по сравнению со спектрами исходных солей, что указывает на значительную деформацию аниона в составе комплекса. Полосы колебаний ВН-связей внешнесферных анионов при 2514-2543 см<sup>-1</sup> (ν(ВН)), 2138 см<sup>-1</sup> (ν(ВНВ)) и 1019-1194 см<sup>-1</sup> (δ(ВВН)) в спектрах комплексов смещаются

и расщепляются по сравнению с таковыми в спектрах исходных солей. Это указывает на образование  $B-H^{\delta+} \cdots \delta^-HO-N$  связей, а также на вторичные взаимодействия  $B-Hal \cdots N(HC(pz)_3)$ . Такой вывод был нами сделан и для *клозо*-боратных комплексов железа(II) с  $HC(pz)_3$  [430].

Анализ ИК-спектров комплексов карборанов в области валентных колебаний металл-лиганд ( $200-400\text{ см}^{-1}$ ) и сравнение с литературными данными [466] показали, что при комнатной температуре в комплексе содержится железо(II) как в низкоспиновом ( $Fe_{нс}$ ), так и в высокоспиновом ( $Fe_{вс}$ ) состояниях. Сложные полосы в области  $348-382\text{ см}^{-1}$  можно отнести к валентным колебаниям  $\nu(Fe_{нс}-N)$ , а полосы при  $265-298\text{ см}^{-1}$  – к  $\nu(Fe_{вс}-N)$ .

Используя данные СДО (рис. 137) при комнатной температуре, мы оценили изменение силы поля лиганда *tris*(пиразол-1-ил)метана в комплексах карборанов – величины  $\Delta_{НС}$  составили  $20250\text{ см}^{-1}$ ,  $21320\text{ см}^{-1}$ ,  $20880\text{ см}^{-1}$ , соответственно аниону. Видно, что природа и размер аниона существенно влияет на силу поля лиганда. Так, введение в состав аниона заместителя (Br, I), повышающего электронную плотность по системе сопряженных трехцентровых двухэлектронных связей, привело к увеличению силы поля *tris*(пиразол-1-ил)метана. Условие:  $19000\text{ см}^{-1} \leq \Delta_{НС} \leq 23000\text{ см}^{-1}$  [58], обуславливающее появление СКО, выполняется.

Магнетохимическое исследование показало, что эти соединения обладают высокотемпературным СКО  $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$  (рис. 158). Для корректного сравнения магнетохимических данных комплексы изучали после дегидратации. Значения  $T_c$  определяли как точку перегиба кривой  $\mu_{эфф}(T)$  по максимуму первой производной  $d\mu_{эфф}/dT$ . Нам не удалось выйти на плато, соответствующее ВС форме комплексов, вследствие высоких температур СКО.

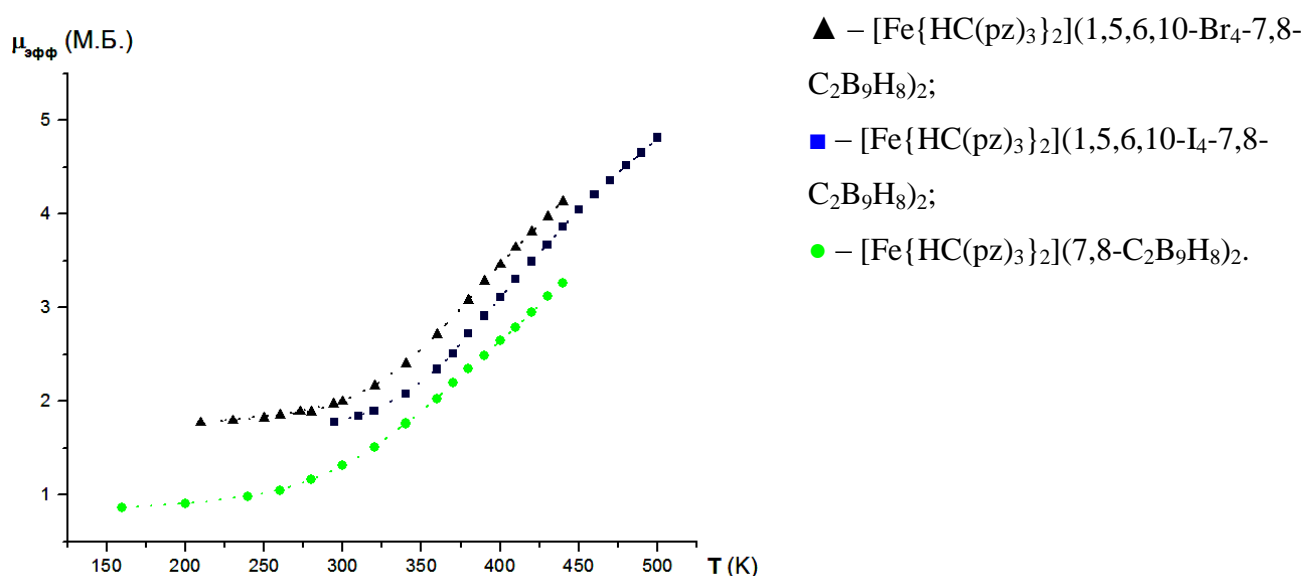


Рис. 158. Кривые зависимости  $\mu_{эфф}(T)$

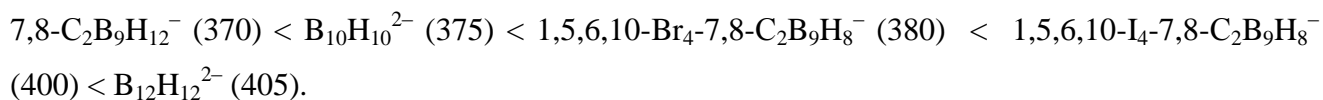
Сравнение данных для полученных комплексов показывает, что с увеличением размера кластерного аниона наблюдается увеличение  $T_c$  и термической стабильности соединения. При этом существенных изменений в характере СКО не наблюдается. Для соединений галоген-замещенных анионов на кривых зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  при 200 К наблюдается значительный остаточный парамагнетизм. Мы оценили вклад температурно-независимого парамагнетизма, используя формулы:  $\mu_{\text{эфф}}(\text{ТНП}) = (8\chi_{\text{ТНП}}T)^{1/2}$ ,  $\chi_{\text{ТНП}} = 4/\Delta_{\text{НС}}$  [417]. При  $T=200$  К значение  $\mu_{\text{эфф}}(\text{ТНП})$  не должно превышать 0,6 М.Б. Примем для расчета, что для изученного класса соединений  $\mu_{\text{эфф}}(\text{ВС}) \approx 5,1$  М.Б. [470]. Тогда величины доли ВС формы комплексов, рассчитанные по формуле  $\alpha_{\text{ВС}} = (\mu_{\text{эфф}}^2 - \mu_{\text{эфф}}^2(\text{ТНП})) / \mu_{\text{эфф}}^2(\text{ВС}) \cdot 100$  %, составляют  $\sim 10$  % при 200 К; следовательно, каждый десятый из атомов железа(II) не переходит в НС состояние. Возможной причиной большой величины  $\alpha_{\text{ВС}}$  может быть существование структурно-неэквивалентных форм комплексов, одна из которых не принимает участия в процессе СКО. У комплекса с незамещенным анионом доля остаточной ВС формы, рассчитанная аналогичным образом, составляет менее 0,5 %.

Мессбауэровские спектры полученных карборановых комплексов железа(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метаном представляют собой слабо разрешенные линии с параметрами (химическим сдвигом  $\delta = 0,39; 0,37; 0,37$  мм/с и квадрупольным расщеплением  $\varepsilon = 0,28; 0,25; 0,38$  мм/с соответственно). Значения  $\delta$  находятся в области сдвигов, характерных для низкоспиновых комплексов Fe(II), при этом они являются более низкими, чем для изученных нами ранее комплексов Fe(II) с 1, 2,4-триазолами (0,416 – 0,427) [112], что свидетельствует о том, что химические связи Fe–N в новых комплексах являются более ковалентными. Малые квадрупольные расщепления свидетельствуют о слабом искажении октаэдрического окружения атомов железа в них (как и в комплексах Fe(II) с 1,2,4-триазолами). При этом более высокое значение  $\varepsilon$  в иодированном аналоге указывает на то, что полиэдр  $\text{FeN}_6$  в данном комплексе искажен несколько сильнее двух других. Причина может быть связана с тем, что анион, имеющий большие размеры, становится еще более объемным при вхождении в него атомов иода, что создает стерические напряжения в его кристаллической решетке.

Предварительные измерения спектров Мессбауэра при 78 К показали, что вероятность эффекта Мессбауэра ( $f'$ ) в них при повышении температуры до 295 К понижается примерно в три раза, что заметно сильнее, чем для комплексов Fe(II) с 1,2,4-триазолами, для которых  $f'$  понижается не более, чем в 1,7 раза [112]. Этот факт можно связать с островной структурой комплексов железа(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метаном и более слабым катион-анионным взаимодействием по сравнению с комплексами Fe(II) с 1,2,4-триазолами, имеющими полимерную цепочечную структуру. Следствием этого является ослабление кооперативных взаимодействий в кристаллических решетках, что уменьшает резкость СКО  ${}^1A_1 \leftrightarrow {}^5T_2$ .

При сопоставлении полученных магнетохимических результатов с данными ИК спектроскопии и магнетохимии обнаруживается некоторое расхождение – в мессбауэровских спектрах мы не выявили линий, относящихся к ионам Fe(II) в ВС-состоянии. Причину этого расхождения предстоит выяснить в дальнейшей работе.

Учитывая ранее полученные данные [430] для комплексов с *клозо*-боратами состава  $[\text{FeL}_2]\text{A}$ , можно построить ряд зависимости  $T_c$  (К) от внешнесферного кластерного бор-содержащего аниона:



Приведенный ряд показывает, что с увеличением размеров как *клозо*-бората, так и карборана (за счет введения заместителя) наблюдается увеличение  $T_c$  и термической стабильности соединения, при этом существенных изменений в характере СКО не происходит. Этот вывод не является тривиальным, т.к. ранее на примере комплексов Fe(II) с 1,2,4-триазолами состава  $\text{FeL}_3\text{A}_2$ , где  $\text{A} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ , нами было показано, что в ряду анионов одной природы с увеличением размера внешнесферного аниона  $T_c$  уменьшается [428].

#### 3.6.4. КОМПЛЕКСЫ С КЛАСТЕРНЫМИ АНИОНАМИ $\{\text{M}_6(\mu_3\text{-X})_8\}^{n+}$

Спин-кроссовер в комплексах железа(II) с  $\text{HC}(\text{pz})_3$  наблюдается, как правило, при высоких температурах в диапазоне 310-470 К. В ряде случаев это приводит к термической деградации комплекса в процессе СКО, что препятствует выходу на плато кривой зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$ . Получение комплексов Fe(II) с  $\text{HC}(\text{pz})_3$  и кластерными анионами позволяет понизить температуру СКО и избежать подобных проблем. В связи с этим нам представлялось целесообразным продолжить исследования соединений железа(II) с  $\text{HC}(\text{pz})_3$ , путем введения во внешнюю сферу новых кластерных анионов [471], в частности,  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ ,  $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$  и  $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ . Данные анионы являются типичными представителями семейства кластерных комплексов  $[\{\text{M}_6(\mu_3\text{-X})_8\}\text{L}_6]$  с октаэдрическим кластерным ядром  $\{\text{M}_6(\mu_3\text{-X})_8\}^{n+}$ , где в данном случае  $\text{M} = \text{Mo}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ,  $n = 4+$  или  $\text{M} = \text{Re}$ ,  $\text{X} = \text{S}$ ,  $n = 2+$ . Такие комплексы представляют собой октаэдр из шести атомов металла, вписанный в куб из восьми атомов X таким образом, что каждый атом X находится над треугольными гранями октаэдра  $\text{M}_6$ . Каждый атом металла дополнительно координирован терминальным лигандом L — атомом Cl или Br для  $\text{M} = \text{Mo}$ , или CN лигандом в случае  $\text{M} = \text{Re}$  (табл. 10).

Данные РФА указывают на хорошую окристаллизованность полученных соединений, однако нам не удалось вырастить монокристалл, пригодный для РСА. Дифрактограммы  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{Mo}_6\text{Br}_{14}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  практически совпадают, что свидетельствует об изоструктурности этих комплексов.

В табл. 35 представлены основные колебательные частоты ( $\text{cm}^{-1}$ ) в ИК спектрах  $\text{HC}(\text{pz})_3$  и комплексов  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{Mo}_6\text{Br}_{14}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

и  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . В спектрах комплексов полосы заметно смещены по сравнению со спектром лиганда, что свидетельствует о координации атомов азота пиразольных циклов лиганда к иону железа(II). Этот вывод подтверждается характером ИК-спектров комплексов в низкочастотной области (600—100  $\text{см}^{-1}$ ). В их спектрах при 270, 296, 285  $\text{см}^{-1}$  соответственно проявляются полосы, которые можно отнести к валентным колебаниям  $\text{Fe}_{\text{BC}}-\text{N}$ . Полосы при 331 и 243  $\text{см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям  $\text{Mo}-\text{Cl}$  и  $\text{Mo}-\text{Br}$  в соответствующих спектрах.

В СДО комплексов наблюдается по две широких полосы поглощения в видимой и ближней инфракрасной области. Полосы с максимумами при 835 нм, 840 нм и 860 нм (соответственно для  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{Mo}_6\text{Br}_{14}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) можно отнести к  $d-d$ -переходу  ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$  в слабом искаженно-октаэдрическом поле лигандов. Положение этих полос типично для спектров ВС октаэдрических комплексов железа(II) с азотсодержащими лигандами [465]. Из этих данных легко рассчитать значения  $\nu = \Delta_{\text{BC}}$ , где  $\Delta_{\text{BC}}$  — параметр расщепления в кристаллическом поле ВС комплексов Fe(II) (табл. 39). Значения параметров расщепления указывают на то, что в исследуемых комплексах теоретически возможен СКО при охлаждении, так как  $11000 \leq \Delta_{\text{BC}} \leq 12500 \text{ см}^{-1}$  [58].

В области 450–550 нм в СДО наблюдается полоса поглощения с максимумами при 570 нм (для  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{Mo}_6\text{Br}_{14}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) или 560 нм (для  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), которые можно отнести к  $d-d$ -переходу  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$  в сильном искаженно-октаэдрическом поле лигандов, хромофор  $\text{FeN}_6$ . Используя следующие приближения:  $\nu = \Delta_{\text{HC}} - C + 86B^2/\Delta_{\text{HC}}$  [466];  $\Delta_{\text{BC}} \approx 19B$  [472];  $C = 4,41B$  [473], мы рассчитали их значения параметров расщепления. Отметим, что условие появления СКО при нагревании:  $19000 \leq \Delta_{\text{HC}} \leq 22000 \text{ см}^{-1}$  [58], не является, по-видимому, строгим, в нашем случае оно выполняется в рамках 3% относительной погрешности. Отношение  $\Delta_{\text{HC}}/\Delta_{\text{BC}} = (r_{\text{BC}}/r_{\text{HC}})^{5/6} \cong 1,6 \div 1,8$  [473] в нашем случае составляет  $1,54 \div 1,59$ . Это указывает на 8–10%-ное относительное удлинение связи  $\text{Fe}-\text{N}$  при СКО и хорошо согласуется с экспериментальными данными для серии комплексов железа(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метаном [193].

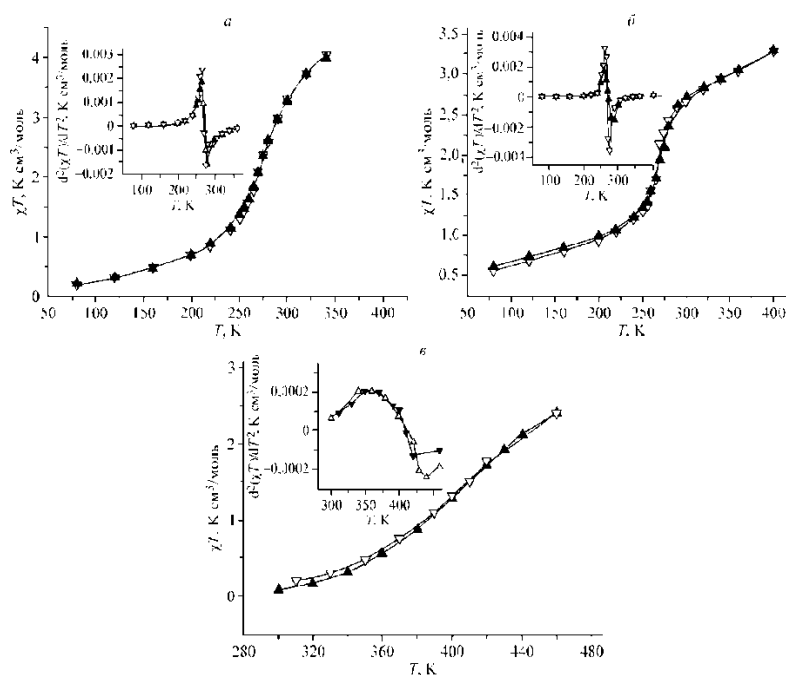
Т а б л и ц а 39

Параметры СДО и рассчитанные значения  $\Delta_{\text{BC}}$ ,  $\Delta_{\text{HC}}$  и  $B$

Комплекс	$\lambda({}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1)$ , нм	$\lambda({}^5T_2 \rightarrow {}^5E)$ , нм	$\Delta_{\text{BC}}, \text{см}^{-1}$	$B, \text{см}^{-1}$	$\Delta_{\text{HC}}, \text{см}^{-1}$	$\Delta_{\text{HC}}/\Delta_{\text{BC}}$
$[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	570	835	11976	630	18475	1,54
$[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{Mo}_6\text{Br}_{14}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	570	840	11905	627	18480	1,55
$[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	560	860	11628	612	18847	1,59

Обнаружено, что в этих комплексах наблюдается спин-кроссовер  $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$  с небольшим гистерезисом (рис. 159 *a-в*). Исследование зависимостей  $d^2(\chi T)/dT^2$  (вставки на рис. 159, *a-в*) позволило оценить температуры переходов. В комплексе  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  прямой переход, при нагревании, происходит при  $T_c \uparrow = 271$  К, обратный, при охлаждении, при  $T_c \downarrow = 268$  К. Для комплекса  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]$   $T_c \uparrow = 270$  К,  $T_c \downarrow = 268$  К, для комплекса  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $T_c \uparrow = 383$  К,  $T_c \downarrow = 379$  К. СКО сопровождается термохромизмом, изменения цвета: желтый  $\leftrightarrow$  розовый, желтый  $\leftrightarrow$  оранжевый, бежевый  $\leftrightarrow$  оранжевый (соответственно).

Мессбауэровские спектры изученных комплексов приведены на рис. 160, на котором изображены также парциальные спектры HS- и VS-форм. Параметры спектров и доля атомов железа для каждой из этих форм даны в табл. 40. Важной особенностью этих комплексов явилось то, что все они содержат большую долю атомов железа в VS состоянии. Доля VS-состояния представляется явно завышенной в сравнении с оценкой, полученной из анализа кривых  $\chi T(T)$ . Причину такого несоответствия мы связываем предварительно с тем, что под воздействием высокоэнергетического излучения с энергией 122 кЭв во время длительной съемки мессбауэровских спектров комплексов наблюдаются необратимые переходы из HS в VS состояние. Такую гипотезу подтверждает то, что в комплексах  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{Mo}_6\text{Br}_{14}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , которые длительное время находились под пучком излучения при получении их спектров при 295 К, доля VS форм существенно выше, чем в комплексе  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , с которым подобных предварительных опытов не проводили.



**Рис. 159.** Температурная зависимость  $\chi T$  для комплексов  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (*a*),  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]$  (*б*) и  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (*в*);  $\blacktriangle$  — нагрев,  $\nabla$  — охлаждение

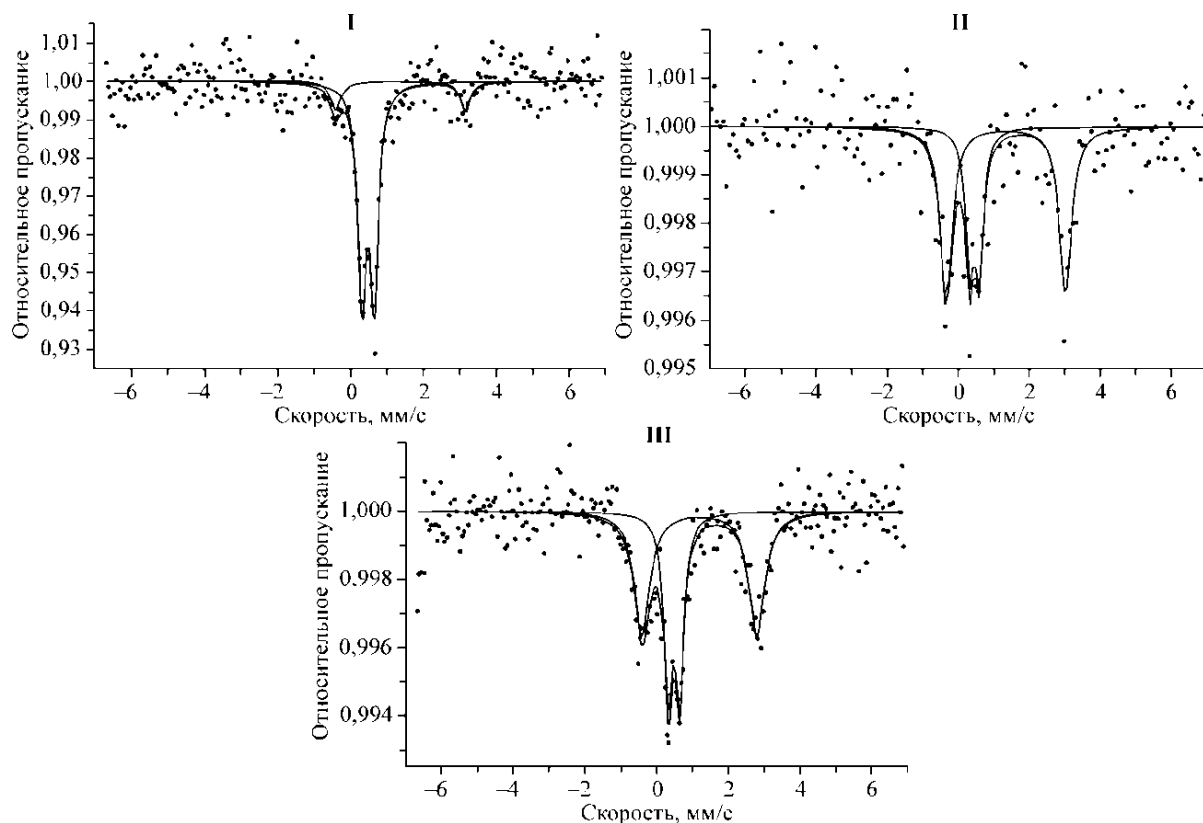


Рис. 160. Мессбауэровские спектры комплексов

Т а б л и ц а 40

### Параметры мессбауэровских спектров комплексов

Комплекс	Форм	Доля формы, %	$\delta$ , мм/с	$\varepsilon$ , мм/с	$\Gamma_{1,2}$ , мм/с
[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ][Mo <sub>6</sub> Cl <sub>14</sub> ]·2H <sub>2</sub> O	HC	85	0,500	0,341	0,275
	BC	15	1,395	3,570	0,340
[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ][Mo <sub>6</sub> Br <sub>14</sub> ]·H <sub>2</sub> O	HC	44	0,476	0,279	0,226
	BC	56	1,363	3,383	0,365
[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ][Re <sub>6</sub> S <sub>8</sub> (CN) <sub>6</sub> ]·2H <sub>2</sub> O	HC	43	0,486	0,323	0,285
	BC	57	1,197	3,201	0,523
Погрешность определения		±5	±0,010	±0,020	±0,030

Для изучения влияния металла, входящего в кластерный анион, нами были синтезированы комплексы железа(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метаном, содержащие во внешней сфере кластерные анионы  $[\{W_6(\mu_3\text{-Hal})_8\}Hal_6]^{2-}$  (Hal = Cl, Br, I) состава  $[Fe\{HC(pz)_3\}_2][\{W_6(\mu_3\text{-Hal})_8\}Hal_6]\cdot 2H_2O$ . Соединения изучены с помощью методов статической магнитной восприимчивости, электронной (спектр диффузного отражения, СДО) и ИК спектроскопии.

В ИК-спектрах этих комплексов в области  $1400\text{-}1600\text{ см}^{-1}$  наблюдается картина, позволяющая сделать вывод о координации атомов азота пиразольных циклов к иону Fe(II). Характер ИК спектров в низкочастотной области ( $600\text{-}100\text{ см}^{-1}$ ), в которой проявляются полосы валентных колебаний металл – лиганд, подтверждает этот вывод. Так, например, в спектре ком-



плекса  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\{\text{W}_6(\mu_3\text{-Cl})_8\}\text{Cl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  присутствует полоса  $282 \text{ см}^{-1}$ , обусловленная колебанием  $\nu(\text{Fe}_{\text{BC}}\text{-N})$ . Полоса при  $309 \text{ см}^{-1}$ , может соответствовать колебаниям  $\nu(\text{Fe}_{\text{HC}}\text{-N})$  и  $\nu(\text{W-Cl})$  (в спектре аниона наблюдается при  $307 \text{ см}^{-1}$ ).

В СДО комплексов наблюдается широкая полоса поглощения в видимой и очень слабая полоса поглощения в ближней инфракрасной областях спектра. Полосу с максимумом при 838, 836, 848 нм (для  $\text{Hal}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) можно отнести к  $d-d$ -переходу  ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$  в слабом искаженно-октаэдрическом поле лигандов. Рассчитанное значение параметра расщепления в кристаллическом поле BC комплексов Fe(II)  $\Delta_{\text{BC}}=11790\text{-}11930 \text{ см}^{-1}$  указывает на то, что в нем теоретически возможен СКО при охлаждении, так как  $11000 \leq \Delta_{\text{BC}} \leq 12500 \text{ см}^{-1}$ . В области 450—550 нм наблюдается полоса поглощения с максимумом при 517, 527, 553 нм (для  $\text{Hal}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), которую можно отнести к  $d-d$ -переходу  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$  в сильном искаженно-октаэдрическом поле лигандов, хромофор  $\text{FeN}_6$ . Рассчитанное значение параметра расщепления в кристаллическом поле HC комплексов Fe(II)  $\Delta_{\text{HC}}$  равно 20420-19080  $\text{см}^{-1}$ . Отметим, что условие появления СКО при нагревании:  $19000 \leq \Delta_{\text{HC}} \leq 22000 \text{ см}^{-1}$  в этом случае также выполняется. Величина отношения  $\Delta_{\text{HC}}/\Delta_{\text{BC}} = (r_{\text{BC}}/r_{\text{HC}})^{5+6} = 1,7$  указывает на  $\sim 10 \%$  относительное удлинение связи Fe—N при СКО.

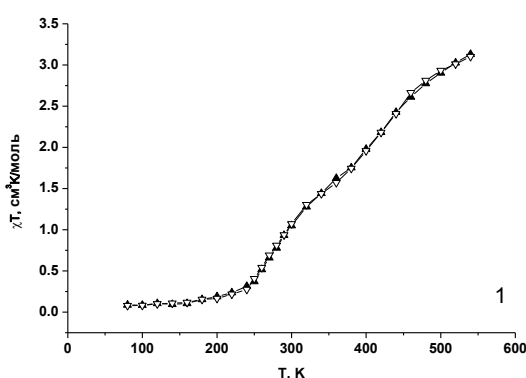
Поскольку полученные соединения содержат две молекулы воды, мы провели исследование влияния дегидратации комплексов на температуру и характер спин-кроссовера. Изучение зависимости  $\chi^{\prime}T(T)$  комплексов проведено в диапазоне температур 80—540 К в двух вариантах – в запаянной ампуле для  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\{\text{W}_6(\mu_3\text{-Hal})_8\}\text{Hal}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и открытой ампуле (после откачивания) для дегидратированного  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\{\text{W}_6(\mu_3\text{-Hal})_8\}\text{Hal}_6]$ . При высоких температурах значение  $\mu_{\text{эфф}}$  выходит на плато 4,9-5,4 М.Б., что практически совпадает с теоретическим значением для чисто спиновых моментов  $\text{Fe}^{2+}$ . Проведенные эксперименты показали, что в гидратах и дегидратированных комплексах наблюдается двухступенчатый спин-кроссовер  ${}^1A_1 \leftrightarrow {}^5T_2$  с гистерезисом (рис. 161). Температуры прямого ( $T_c \uparrow$ ) и обратного ( $T_c \downarrow$ ) спин-кроссовера приведены в табл. 41. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в данном случае дегидратация соединений приводит к изменению температуры СКО – в случае  $\text{Hal}=\text{Cl}$  температуры обеих ступеней возрастают;  $\text{Hal}=\text{Br}$  температура первой ступени сильно снижается, а второй – повышается;  $\text{Hal}=\text{I}$  температуры обеих ступеней практически не изменяются. Анализ как литературных, так и полученных нами ранее данных показывает, что влияние молекул кристаллизационной воды на температуру и характер СКО имеет сложный характер. Как уже было отмечено, удаление молекул воды из состава соединения может приводить как к повышению, так и к понижению температуры СКО, при этом характер перехода может значительно измениться. Важно отметить, что в нашем случае при переходе от исходных комплексов к дегидратированным не изменяется ни резкость, ни характер спин-кроссовера, он остается двухступенчатым.

В поликристаллических фазах комплексов  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\{\text{W}_6(\mu_3\text{-Hal})_8\}\text{Hal}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и их дегидратированных аналогах СКО  ${}^1A_1 \leftrightarrow {}^5T_2$  сопровождается термохромизмом. Изменение цвета при нагревании: бежевый  $\leftrightarrow$  светло-желтый (I); желтый  $\leftrightarrow$  светло-желтый (II), светло-оранжевый без изменений (III); при охлаждении в жидком азоте: бежевый  $\leftrightarrow$  розовый (I); желтый без изменений (II), светло-оранжевый  $\leftrightarrow$  оранжевый (III).

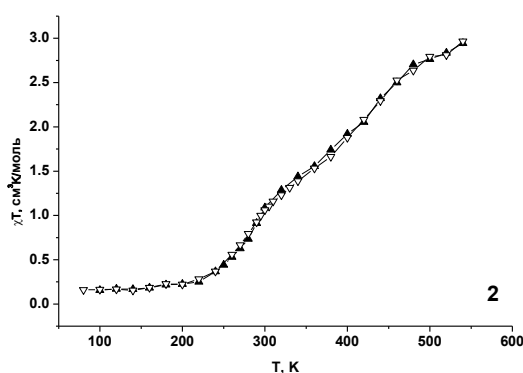
Т а б л и ц а 41

**Значения температур СКО комплексов**

$[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\{\text{W}_6(\mu_3\text{-Cl})_8\}\text{Cl}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\{\text{W}_6(\mu_3\text{-Cl})_8\}\text{Cl}_6]$	
$T_{c1}\uparrow = 261 \text{ K}$	$T_{c2}\uparrow = 418 \text{ K}$	$T_{c1}\uparrow = 287 \text{ K}$	$T_{c2}\uparrow = 433 \text{ K}$
$T_{c1}\downarrow = 255 \text{ K}$	$T_{c2}\downarrow = 411 \text{ K}$	$T_{c1}\downarrow = 280 \text{ K}$	$T_{c2}\downarrow = 413 \text{ K}$
$\Delta T_{c1} = 6 \text{ K}$	$\Delta T_{c2} = 7 \text{ K}$	$\Delta T_{c1} = 7 \text{ K}$	$\Delta T_{c2} = 20 \text{ K}$
$[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\{\text{W}_6(\mu_3\text{-Br})_8\}\text{Br}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\{\text{W}_6(\mu_3\text{-Br})_8\}\text{Br}_6]$	
$T_{c1}\uparrow = 340 \text{ K}$	$T_{c2}\uparrow = 464 \text{ K}$	$T_{c1}\uparrow = 240 \text{ K}$	$T_{c2}\uparrow = 478 \text{ K}$
$T_{c1}\downarrow = 325 \text{ K}$	$T_{c2}\downarrow = 464 \text{ K}$	$T_{c1}\downarrow = 220 \text{ K}$	$T_{c2}\downarrow = 475 \text{ K}$
$\Delta T_{c1} = 15 \text{ K}$	$\Delta T_{c2} = 0 \text{ K}$	$\Delta T_{c1} = 20 \text{ K}$	$\Delta T_{c2} = 3 \text{ K}$
$[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\{\text{W}_6(\mu_3\text{-I})_8\}\text{I}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\{\text{W}_6(\mu_3\text{-I})_8\}\text{I}_6]$	
$T_{c1}\uparrow = 248 \text{ K}$	$T_{c2}\uparrow = 290 \text{ K}$	$T_{c1}\uparrow = 248 \text{ K}$	$T_{c2}\uparrow = 295 \text{ K}$
$T_{c1}\downarrow = 247 \text{ K}$	$T_{c2}\downarrow = 290 \text{ K}$	$T_{c1}\downarrow = 236 \text{ K}$	$T_{c2}\downarrow = 290 \text{ K}$
$\Delta T_{c1} = 1 \text{ K}$	$\Delta T_{c2} = 0 \text{ K}$	$\Delta T_{c1} = 12 \text{ K}$	$\Delta T_{c2} = 5 \text{ K}$



$[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\{\text{W}_6(\mu_3\text{-Cl})_8\}\text{Cl}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

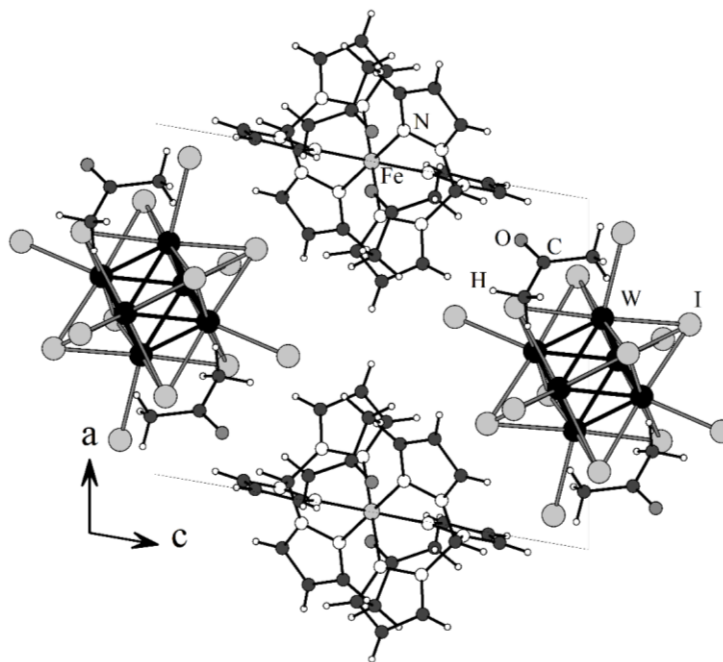


$[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\{\text{W}_6(\mu_3\text{-Cl})_8\}\text{Cl}_6]$

**Рис. 161.** Температурные зависимости  $\chi'T(T)$ :  $\blacktriangle$  — нагрев,  $\nabla$  — охлаждение

В процессе кристаллизации получены монокристаллы комплексов  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\{\text{W}_6(\mu_3\text{-Cl})_8\}\text{Cl}_6]$ ,  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\{\text{W}_6(\mu_3\text{-Br})_8\}\text{Br}_6]\cdot 3(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ,  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\{\text{W}_6(\mu_3\text{-I})_8\}\text{I}_6]\cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ . Согласно данным РСА кристаллическая структура состоит из комплексного катиона  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]^{2+}$  и кластерного аниона  $[\{\text{W}_6(\mu_3\text{-Hal})_8\}\text{Hal}_6]^{2-}$  (рис. 162). В кристаллической структуре имеется один независимый атом Fe (в центре инвер-

сии  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ). Все остальные атомы находятся в общих позициях. Кроме того, центр кластерного аниона совпадает с центром инверсии  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ . В кристаллической структуре отсутствуют какие-либо значимые специфические взаимодействия между комплексными катионами, кластерными анионами и сольватными молекулами растворителя, кроме Ван-дер-ваальсовых контактов. Межатомные расстояния Fe–N в комплексном катионе  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]^{2+}$  лежат в интервале 1,9502(1)–1,9770(1) Å для хлоридного кластера, в интервале 1,9686(3)–1,9840(3) Å для бромидного кластера и в интервале 1,959(4)–1,969(4) Å для иодидного кластера, что хорошо согласуется с литературными данными для низкоспиновых форм комплексов. Для кластерного аниона  $[\{\text{W}_6(\mu_3\text{-Cl})_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$  длины связей W–W лежат в интервале 2,6110(1)–2,6186(1) Å, W– $(\mu_3\text{-Cl})$  в интервале 2,4910(1)–2,5091(1) Å и W–Cl в интервале 2,4170(1)–2,4358(0) Å. Для кластерного аниона  $[\{\text{W}_6(\mu_3\text{-Br})_8\}\text{Br}_6]^{2-}$  длины связей W–W лежат в интервале 2,6294(5)–2,6405(5) Å, W– $(\mu_3\text{-Br})$  в интервале 2,6065(5)–2,6311(6) Å и W–Br в интервале 2,5791(6)–2,6070(5) Å. Для кластерного аниона  $[\{\text{W}_6(\mu_3\text{-I})_8\}\text{I}_6]^{2-}$  длины связей W–W лежат в интервале 2,6597(5)–2,6786(5) Å, W– $(\mu_3\text{-I})$  в интервале 2,7861(5)–2,8065(6) Å и W–I в интервале 2,8265(6)–2,8443(5) Å. Данные хорошо согласуются с таковыми в других известных соединениях, содержащих анионные кластеры  $[\{\text{W}_6(\mu_3\text{-Hal})_8\}\text{Hal}_6]^{2-}$  [474,475].



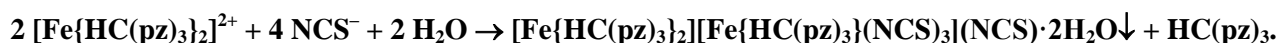
**Рис. 162.** Фрагмент кристаллической структуры соединения  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\{\text{W}_6(\mu_3\text{-I})_8\}\text{I}_6]\cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , молекулы ацетона опущены для ясности

Сравнение характера и температур СКО для комплексов  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\{\text{Mo}_6(\mu_3\text{-Cl})_8\}\text{Cl}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\{\text{W}_6(\mu_3\text{-Cl})_8\}\text{Cl}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  показывает, что при замене Mo на W в составе соединения изменяется как характер перехода, так и его температура. В комплексе, содержащем молибденовый кластер, СКО происходит в одну ступень, а в вольфрамовом аналоге (и его дегидрате) – в две ступени. Температуры перехода в  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\{\text{Mo}_6(\mu_3\text{-Cl})_8\}\text{Cl}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $T_c\uparrow = 271$  К,  $T_c\downarrow = 268$  К) ниже,

чем в  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\{\text{W}_6(\mu_3\text{-Cl})_8\}\text{Cl}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (для второй ступени) при практически равных ковалентных радиусах (145 и 146 нм, соответственно). Эти различия могут объясняться их разными кристаллическими структурами.

### 3.6.5. ДВОЙНЫЕ КОМПЛЕКСЫ С $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]^{2+}$

При попытке синтеза соединения роданида железа(II) с  $\text{HC}(\text{pz})_3$  нами получен двойной комплекс железа(II) состава  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}(\text{NCS})_3](\text{NCS})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [470]. Соединение содержит комплексный катион  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]^{2+}$  и комплексный анион  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}(\text{NCS})_3]^-$ , причем в анионе один из тридентатных лигандов  $\text{HC}(\text{pz})_3$  замещен на три роданид-иона. Таким образом, в водно-этанольном растворе протекает реакция:



Строение продукта установлено методом PCA (рис. 163). Комплексный катион Fe(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метаном  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]^{2+}$  и комплексный анион  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}(\text{NCS})_3]^-$  содержат искаженно октаэдрические координационные полиэдры  $\text{FeN}_6$ . Длины связей Fe-N типичны для низкоспиновых (в катионе) и высокоспиновых (в анионных) состояний Fe(II). Изотиоцианатные ионы комплексного аниона связаны с комплексным катионом слабыми водородными связями  $\text{N1}(\text{SCN})\cdots\text{H}(\text{C34})$  ( $d = 2,59 \text{ \AA}$ ), что приводит к образованию супрамолекулярного аддукта  $\{[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}(\text{NCS})_3]\}^+$ . Анионы внутри слоев поддерживаются сетью слабых водородных связей, таких как  $\text{S1}\cdots\text{H}(\text{C13})$  ( $d = 2,91 \text{ \AA}$ ).

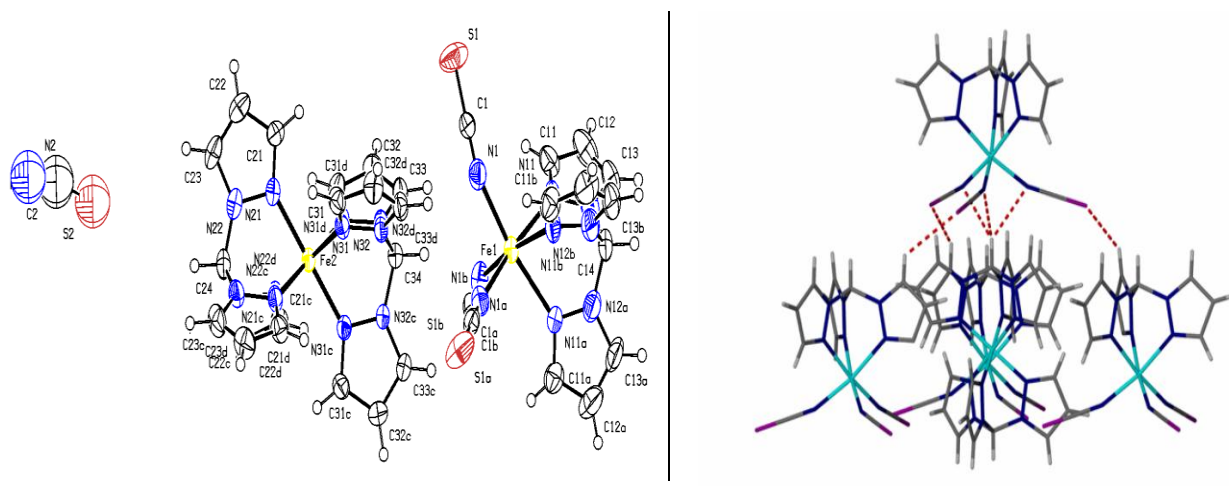
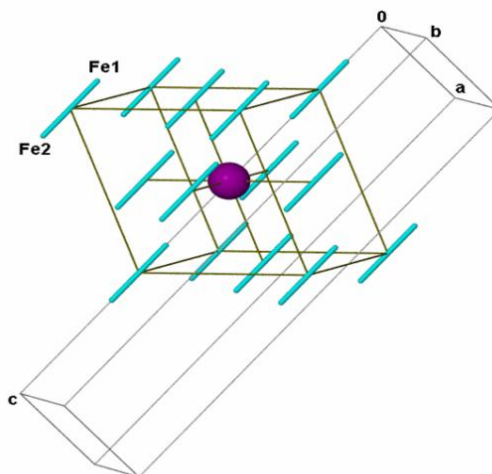


Рис. 163. Структура соединения  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}(\text{NCS})_3](\text{NCS})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , справа указаны водородные связи

Супрамолекулярные аддукты расположены внутри кристалла по закону кубической ближайшей упаковки, сплюснутой перпендикулярно к упаковке слоев (рис.164). Расстояние  $\text{Fe1}\text{-Fe2}$  в аддукте составляет  $7,022 \text{ \AA}$ , кратчайшее расстояние между слоями аддуктов равно  $7,834 \text{ \AA}$ , расстояние между центрами соседних аддуктов внутри слоя равно  $13,213 \text{ \AA}$ , расстояние между центрами соседних аддуктов в соседних слоях составляет  $10,935 \text{ \AA}$ . Длины пространственных диагоналей составляют  $23,5 \text{ \AA}$  и  $31,5 \text{ \AA}$ , объем октаэдрической полости составляет  $\sim 103 \text{ \AA}^3$ . Ион изотиоцианата внешней сферы находится в пределах октаэдрической поло-

сти неупорядоченным образом по трем позициям, тогда как по отношению к линейному аддукту  $\text{NCS}^-$  находится на стороне атома железа, принадлежащей катиону.



**Рис. 164.** Расположение супрамолекулярных аддуктов  $\{[\text{Fe}^2\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{Fe}^1\{\text{HC}(\text{pz})_3\}(\text{NCS})_3]\}^+$  в кристалле. Шаром показан центр полости

На рис. 165 приведена зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для предварительно дегидратированного комплекса. Видно, что в комплекс претерпевает высокотемпературный спиновый кроссовер  $^1\text{A}_1 \leftrightarrow ^5\text{T}_2$ , температура перехода составляет 380 К. Высокое значение  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  при низких температурах объясняется тем, что СКО претерпевает только комплексный катион  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]^{2+}$ , комплексный анион  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}(\text{NCS})_3]^-$  остается высокоспиновым во всем исследованном интервале температур. Это подтверждает расчет ожидаемого значения  $\mu_{\text{эфф}}(T)$ , который мы провели с учетом работ [58,472] для комплекса, содержащего НС форму  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]^{2+}$  и ВС форму  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}(\text{NCS})_3]^-$ .

Для расчета приняли:

$\mu_{\text{эфф}}(\text{НС})$  катиона = 0 М.Б.,  $\mu_{\text{эфф}}(\text{ВС})$  катиона  $\approx \mu_{\text{эфф}}(\text{ВС})$  аниона  $\approx 5,1$  Б.М.;  
 $\mu_{\text{эфф}}(\text{ТНП}) = (8\chi_{\text{ТНП}}T)^{1/2}$  and  $\chi_{\text{ТНП}} = 4/\Delta_{\text{НС}} = 1,9 \cdot 10^{-4}$  см<sup>3</sup>/моль.

Так,  $\mu_{\text{эфф}}(\text{расчет для } T=100 \text{ К}) = (\mu_{\text{эфф}}(\text{ТНП})^2 + 0,5 \mu_{\text{эфф}}(\text{ВС катиона})^2)^{1/2} = 3,6$  В.М.

Рассчитанное значение  $\mu_{\text{эфф}}(T) = 3,6$  М.Б. хорошо совпадает с полученным в эксперименте. Мы также оценили долю ВС и НС состояний Fe(II) при  $T_c$  из формулы:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{эфф}} &= [\mu_{\text{эфф}}(\text{ТНП})^2 + 0,5 \alpha^* \mu_{\text{эфф}}(\text{ВС катиона})^2 + 0,5 \mu_{\text{эфф}}(\text{ВС аниона})^2]^{1/2} \\ &= [15,2 \cdot 10^{-4} T + 13,0 (\alpha + 1)]^{1/2} = 4,3 \text{ В.М.} \end{aligned}$$

Получили следующие значения:  $\alpha(\text{ВС катиона при } T_c) \approx 0,4$  или 40 % и  $\alpha(\text{НС катиона при } T_c) \approx 0,6$  или 60 %. Прецизионные измерения  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  при высоких температурах не возможны из-за того, что температура СКО близка к температуре разложения комплекса, поэтому кривая не достигает плато.

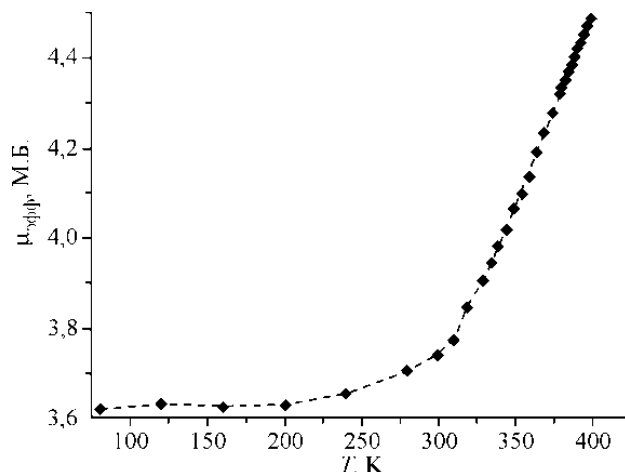


Рис. 165. Зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}(\text{NCS})_3](\text{NCS})$

Для изучения взаимного влияния магнитной и электропроводящей подсистем нами были получены и исследованы комплексы  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2](\text{TCNQ})_3$  [476] и  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , где для синтеза взяты электропроводящие анионы-радикалы  $\text{TCNQ}^{\delta-}$  (7,7,8,8-тетрацианохинодиметан,  $0 < \delta < 1$ ) и  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{\pm}$  (dmit = 4,5-дителилато-1,3-дителиол-2-тион).

Синтезированное нами соединение  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2](\text{TCNQ})_3$  проявляет квази-двухмерную проводимость (рис. 166, 167). Выраженное отклонение удельного сопротивления в плоскости от экспоненциального закона вызывается обратимым СКО.

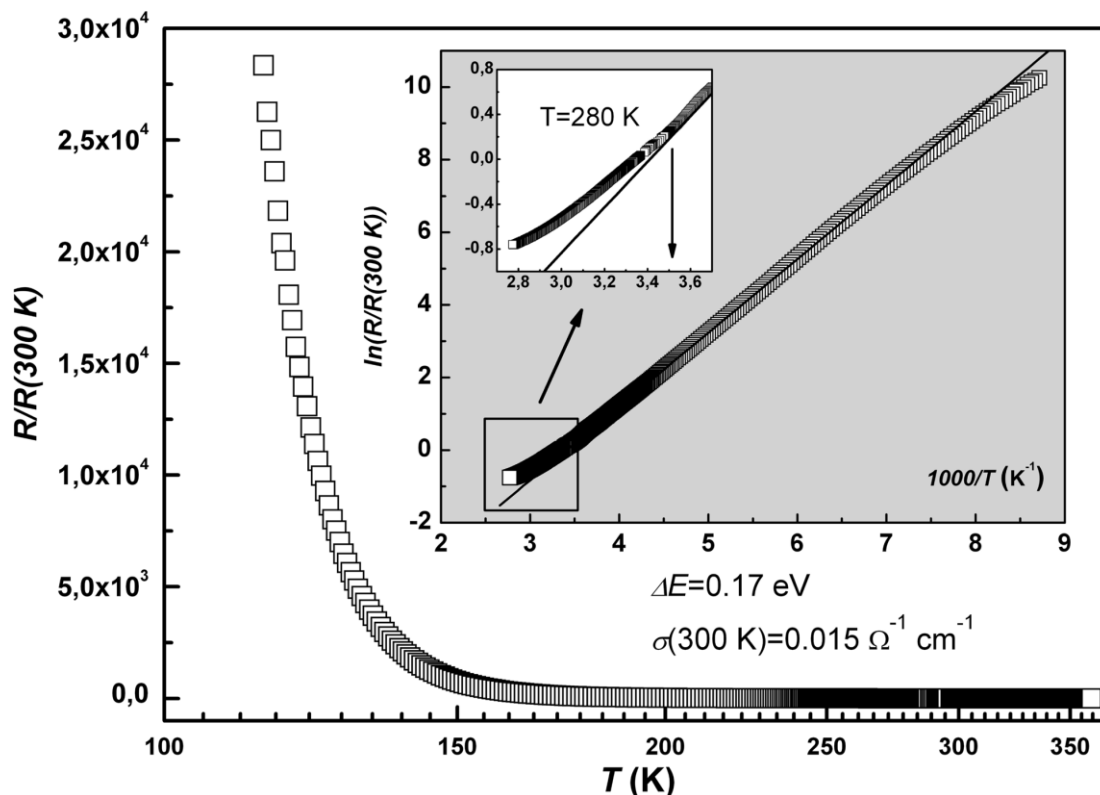


Рис. 166. Температурная зависимость нормализованного сопротивления образца  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2](\text{TCNQ})_3$

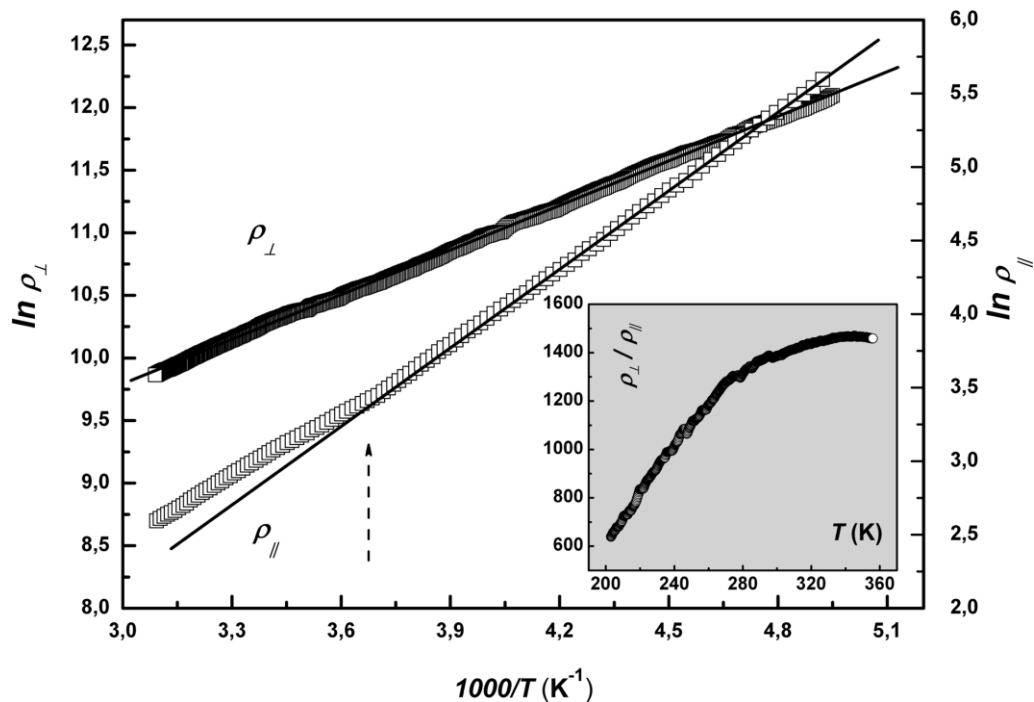


Рис. 167. Температурная зависимость сопротивления и анизотропии сопротивления (на вставке) образца  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2](\text{TCNQ})_3$ , измеренные методом Монтомгери

Электропроводность соединения обусловлена образованием тримерной дианионной под-решетки (рис. 168, 169). Рассчитано распределение заряда  $\delta$  неэквивалентных анион-радикалов  $\text{TCNQ}^{\delta-}$ : А  $-0,5$  и В  $-0,89$ . При 100 К расстояние между неэквивалентными анио-нами А...В составляет  $3,04(2)$  Å (контакты С...С лежат в пределах  $3.101(4)$ – $3.328(2)$  Å), между триадами расстояния А...А составляет  $3,36(1)$  Å (рис. 170).

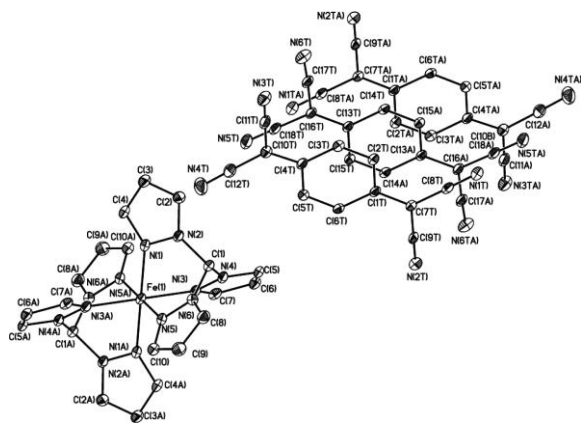


Рис. 168. Формульная единица комплекса  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2](\text{TCNQ})_3$

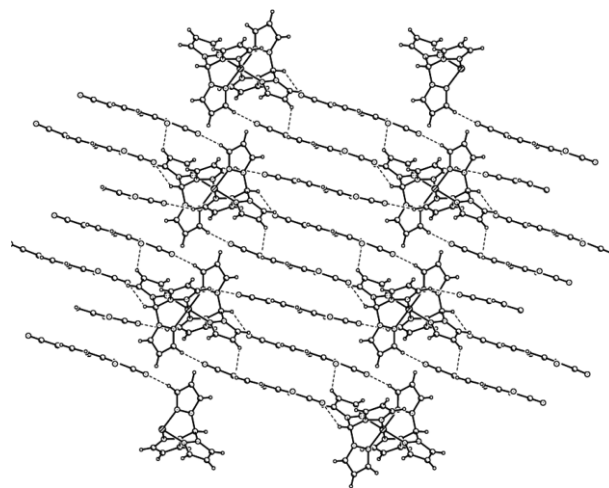


Рис. 169. Фрагмент кристаллической упаковки, показывающий катионные и анионные слои, с сильными водородными взаимодействиями между слоями ( $2,41$ – $2,70$  Å)

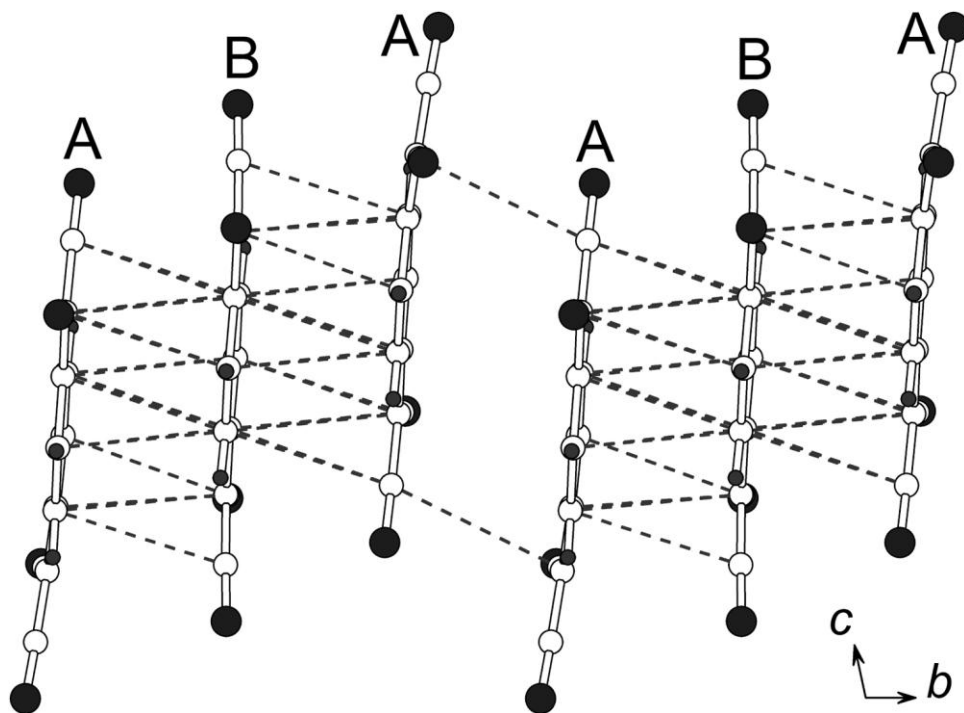


Рис. 170. Стекинг-взаимодействия в анионных слоях

По данным SQUID-магнитометрии соединение обладает высокотемпературным СКО, рассчитанное значение  $T_c = 445\text{K}$  (рис. 171).

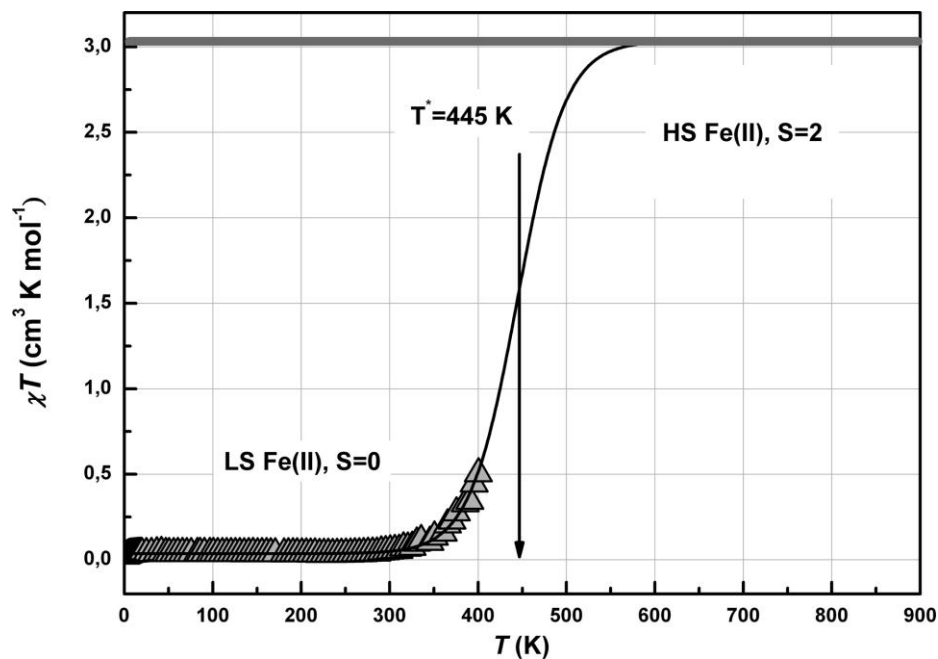


Рис. 171. СКО в  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2](\text{TCNQ})_3$ .  $\Delta$ -экспериментальные данные, линией отмечена симуляция бoльцмановского распределения при  $\chi T(100\text{ K}) = 0,035\text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $\chi T(800\text{ K}) = 3,035\text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{моль}^{-1}$

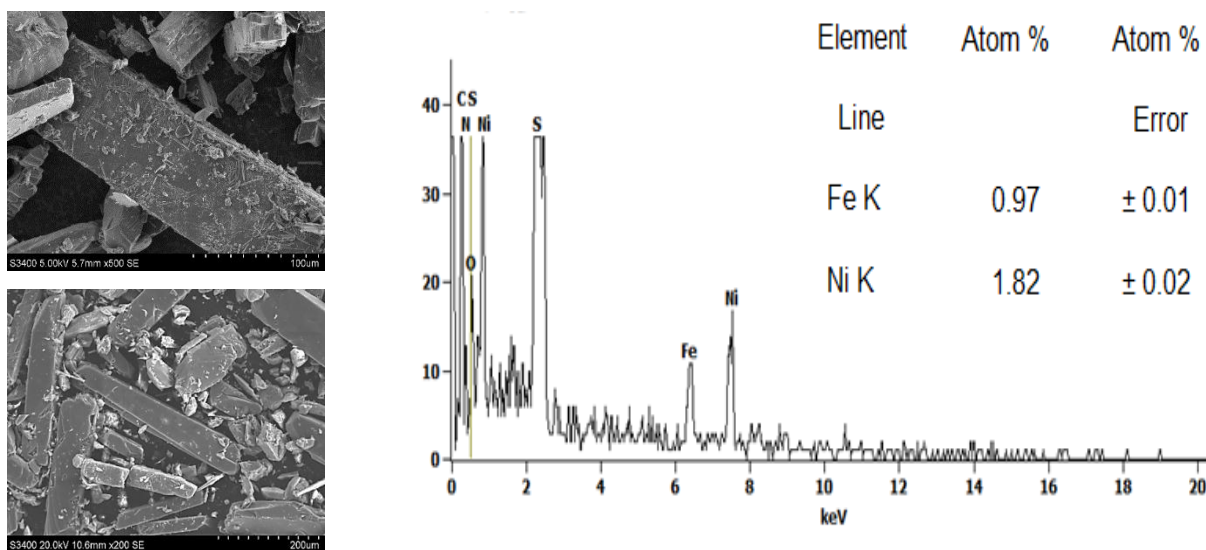
Важным выводом из исследования соединения  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2](\text{TCNQ})_3$  является вывод, что локальные магнитные моменты в комплексе Fe(II) не только сосуществуют, но и влияют на спиновые степени свободы в проводящих слоях TCNQ, в определенном смысле, СКО запускает синергию двух подсистем.

Это соединение является вторым примером проводящих систем с СКО, которые объединяют катионные СКО-комплексы Fe(II) с частично заряженными анионами радикалов в одной



кристаллической решетке. Исходя из стратегии синтеза, используемой в данной работе, можно ожидать, что множество электропроводящих соединений, содержащих комплексы Fe(II) с СКО, может быть расширено.

Для недавно синтезированного нами  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  удельная электрическая проводимость при 300 К составила  $2 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , что в миллионы раз выше типичных значений для изучаемых комплексов (например,  $2 \cdot 10^{-12} \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$  для  $\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})\text{BF}_4$ ), но меньше электропроводности обыкновенной дистиллированной воды ( $\sim 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ). Однако даже невысокая электропроводность приповерхностных слоев кристалла позволяет при помощи растрового электронного микроскопа (без дополнительного напыления золота) получить изображения поверхности кристалла с высоким пространственным разрешением, а также информацию о составе (рис. 172). По данным РСА (рис. 173) кристаллизационные молекулы ацетона не позволяют слоям аниона осуществлять электронный транспорт эффективно. При температуре 150(2) К средняя длина связей Fe-N в комплексных катионах составляет 1,9629 Å, величины отклонения координационного полиэдра от идеального октаэдра  $F = 1,531^\circ$  и  $\Sigma = 29,308^\circ$ , что соответствует низкоспиновой ( $S=0$ ) форме комплекса железа(II).



**Рис. 172.** Микрофотография кристаллов  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  и их рентгеноспектральный (энергодисперсионный) микроанализ в приповерхностном слое

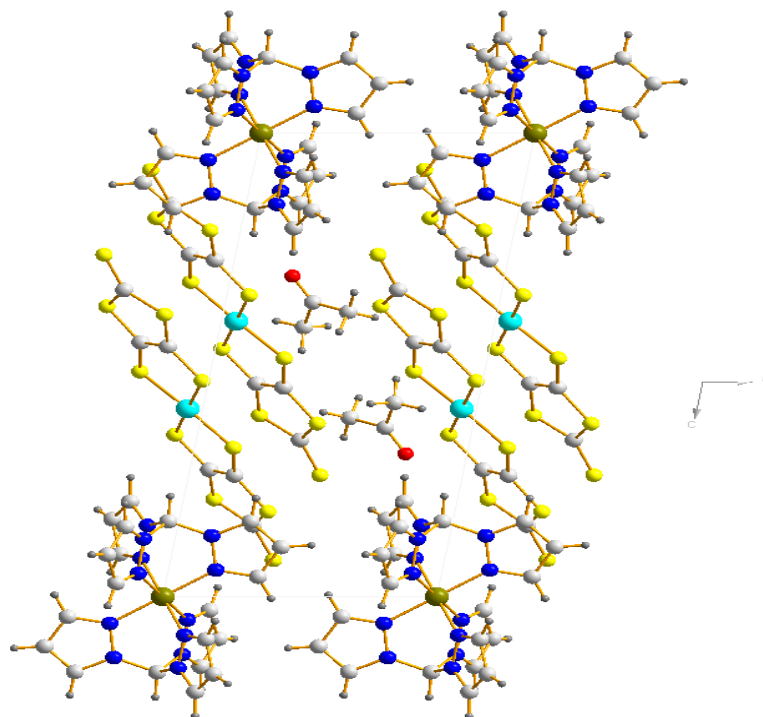


Рис. 173. Фрагмент кристаллической упаковки  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$

Изучение зависимостей  $\chi(T)$ ,  $\chi^{-1}(T)$  (рис. 174) и  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  (рис. 175) показало, что в интервале температур 4-50 К наблюдаются обменные взаимодействия, в которых участвует неспаренный электрон, локализованный на атоме серы комплексного аниона  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$  ( $S=1/2$ ). В диапазоне 50-230К обнаружена сложная температурная зависимость  $\mu_{\text{эфф}}$ , связанная с обменным взаимодействием между парамагнитными комплексными анионами. Увеличение магнитного момента от 230 К может отвечать началу спинового перехода  $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$  комплексного катиона  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]^{2+}$ .

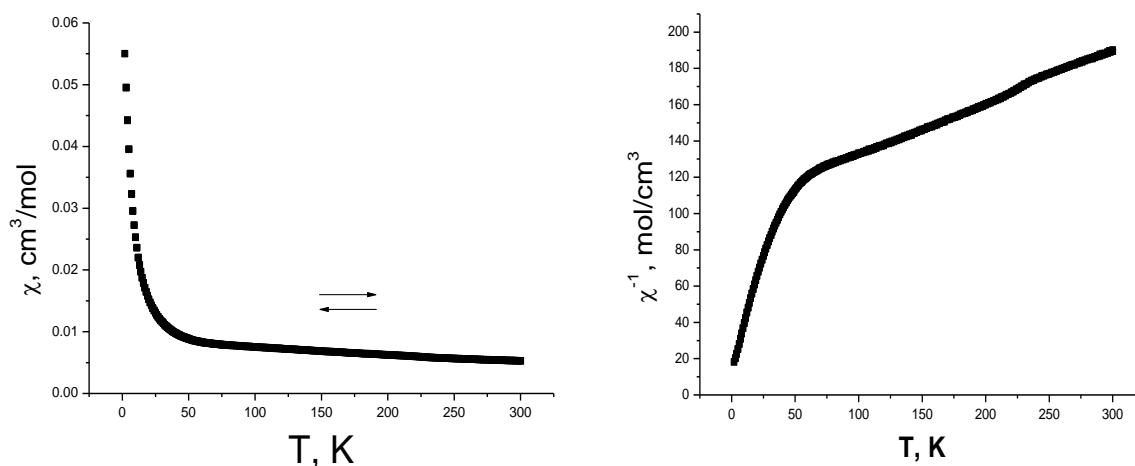
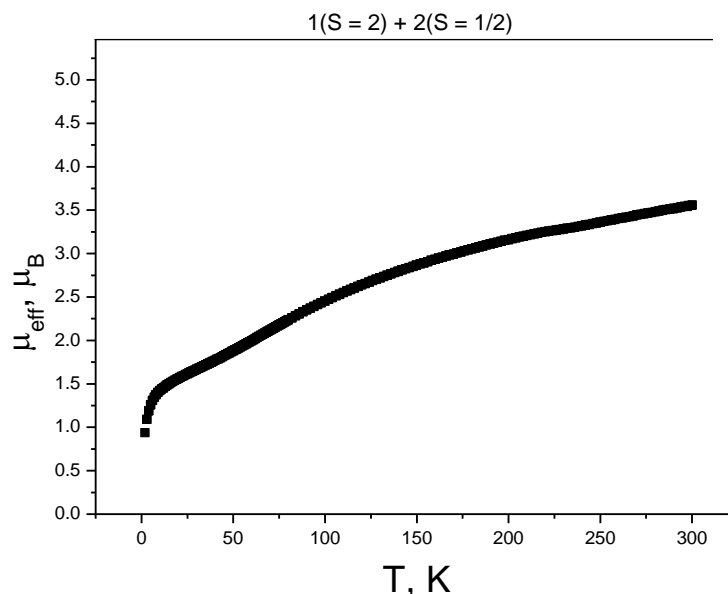


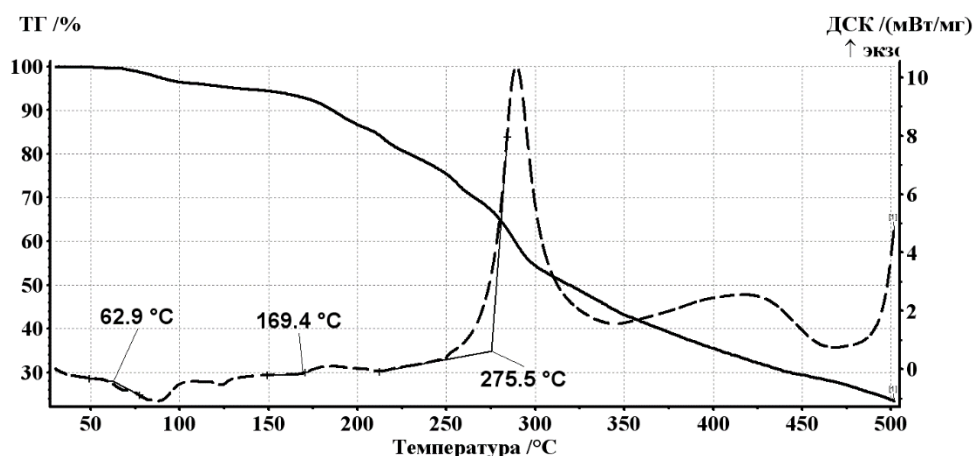
Рис. 174. Температурная зависимость магнитной восприимчивости образца  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  в магнитном поле напряженностью 1 кЭ



**Рис. 175.** Температурная зависимость эффективного магнитного момента образца  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ . Горизонтальной линией отмечено расчетное значение для не взаимодействующих парамагнитных центров со спинами  $1(S = 2) + 2(S = 1/2)$

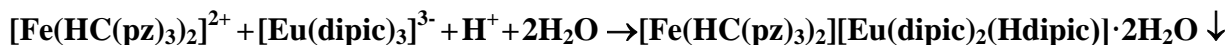
Можно сделать предположение, что в изучаемом нами комплексе  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , анионы-радикалы могут как димеризоваться, так и затем снова распадаться на мономеры, они могут становиться структурно неэквивалентными, могут быть экранированы молекулами растворителя, а могут создавать стекинг-слои для транспорта электронов. В свою очередь, катионы способны находиться в HC и/или BC форме, влияя на электропроводность образца. Суммирующее взаимодействие двух или более факторов способно существенно превосходить эффект каждого отдельного компонента (эффект синергии).

Следует отметить, что кристаллизационные молекулы растворителя легко удаляются при небольшом нагревании (рис. 176), что может существенно «улучшить» структуру и, следовательно, проводниковые свойства. Поэтому изучение свойств десольватированного соединения будет продолжено.



**Рис. 176.** ТГ и ДСК соединения  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$

В работе [477] мы попытались синтезировать комплекс, обладающий как СКО, так и люминесцентные свойства, за счет включения в состав соединения комплексного аниона, содержащего европий(III). Для синтеза нового соединения  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{Eu}(\text{dipic})_2(\text{Hdipic})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  использовали стехиометрические мольные соотношения металл:лиганд:анион = 1:2:1, осадок соединения с комплексным анионом выделяется по схеме:



По данным РСА (рис. 177) кристаллическая структура состоит из изолированных комплексных ионов и водородно-связанных кристаллизационных молекул воды. Строение комплексного катиона является традиционным для данного класса соединений. Комплекс Fe(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метаном имеет незначительно искаженное октаэдрическое строение координационного полиэдра, состоящего из 6 атомов азота двух молекул *трис*(пиразол-1-ил)метана, образующих две противоположные грани октаэдра. Координационные углы N-Fe-N внутри одного лиганда оказываются уменьшенными  $87[1]^\circ$ , а между лигандами, наоборот, увеличенными  $92.6[7]^\circ$ . При температуре 293(2) К средняя длина связей Fe-N в комплексных катионах составляет  $1,9704 \text{ \AA}$ , что соответствует HS форме комплекса железа(II) [51,193]. С ними согласуются и величины отклонения координационного полиэдра от идеального октаэдра  $F = \frac{1}{24} \sum_{i=1}^{24} |\alpha_i^{\text{tri}} - 60| = 1,500^\circ$  и  $\Sigma = \sum_{i=1}^{12} |\alpha_i^{\text{cis}} - 90| = 31,640^\circ$ .

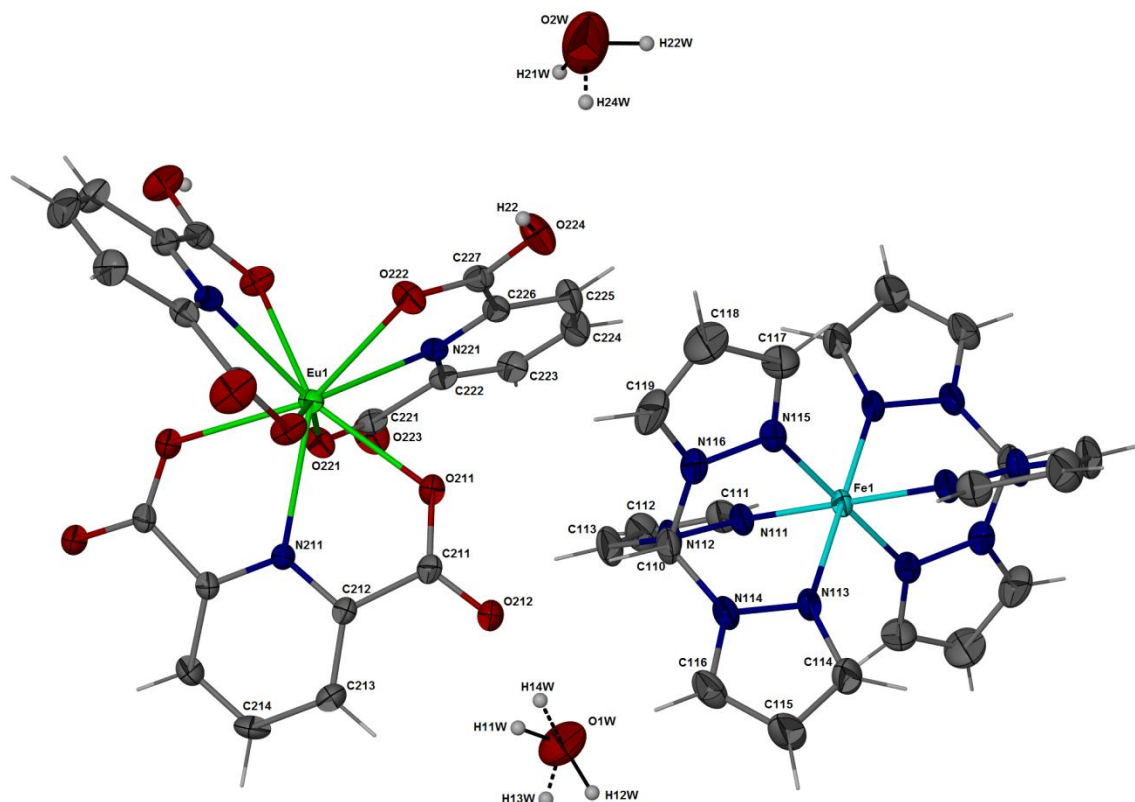


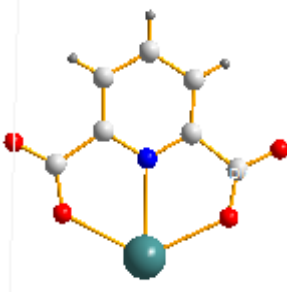
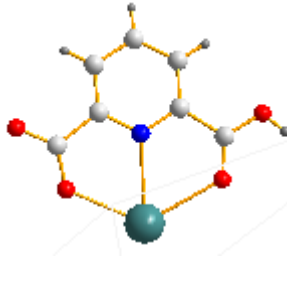
Рис. 177. Строение формульной единицы комплекса  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{Eu}(\text{dipic})_2(\text{Hdipic})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Согласно рентгеноструктурным данным [478], в исходной соли  $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{dipic})_3] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  лиганды эквивалентны и координированы к металлу по тридентатно-циклическому типу атомами азота пиридинового кольца и двумя атомами кислорода двух карбоксильных групп. Координационный полиэдр  $\text{Eu}^{+3}$  представляет собой трехшапочную тригональную призму,  $\text{КЧ}=9$ .

В синтезированном нами соединении комплексный анион  $[\text{Eu}(\text{dipic})_2(\text{Hdipic})]^{2-}$  имеет строение трехлопастного пропеллера, в котором плоские дипиколиновые лиганды занимают место лопастей. Дипиколилат-анионы являются тридентатными лигандами и координируются к иону европия(III) двумя атомами кислорода карбоксильных групп и атомом N пиридинового кольца. При этом расстояния  $\text{Eu}-\text{O}$  2.44[5] Å заметно короче расстояний  $\text{Eu}-\text{N}$  2.53[2] Å. Разворот карбоксильных групп относительно плоскости гетероцикла внутри всех кислотных остатков незначителен и лежит в интервале 3,4–14,4°. Лиганды не эквивалентны, Hdipic существенно искажен из-за протонирования (табл. 42). Не участвующие в координации к европию атомы кислорода дипиколилат-анионов образуют сеть водородных связей с кристаллизационными молекулами воды, расстояния  $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$  лежат в интервале 2,768(2)-3,083(2) Å. В целом структура  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2][\text{Eu}(\text{dipic})_2(\text{Hdipic})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  является ионной островной, а комплексные ионы упорядочиваются по типу CsCl, создавая две примитивные взаимопроникающие катионную и анионную подрешетки.

Т а б л и ц а 42

**Основные геометрические характеристики окружения атома европия в комплексе  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2][\text{Eu}(\text{dipic})_2(\text{Hdipic})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$**

Лиганд	d (Eu-N), Å	d (Eu-O), Å	d (O-C), Å	d (C=O), Å	d (C-OH), Å	Строение
dipic	2.5135	2.4231	1.2633	1.2399		
Hdipic	2.5099	2.4125 2.5065	1.2393 1.2672	1.2344	1.2735	

В табл. 43 приведены основные колебательные частоты лиганда, аниона и комплекса. На присутствие некоординированных молекул воды в составе исходной соли  $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{dipic})_3] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  и полученного комплекса  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2][\text{Eu}(\text{dipic})_2(\text{Hdipic})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  указывают полосы валентных колебаний в области  $3480\text{-}3300\text{ см}^{-1}$ . Кроме того, в спектре комплекса при  $3625\text{-}3550\text{ см}^{-1}$  проявляется плечо полосы  $\nu(\text{O-H})$ . Смещение и расщепление полос  $\nu(\text{C-H})$  в спектре комплекса (при  $3117, 3076$  и  $2996\text{ см}^{-1}$ ) по сравнению со спектром  $\text{HC}(\text{pz})_3$  (при  $3123$  и  $2976\text{ см}^{-1}$ ) связано с изменением геометрии апикального фрагмента лиганда при комплексообразовании.

Т а б л и ц а 43

**Основные колебательные частоты ( $\text{см}^{-1}$ )  $\text{HC}(\text{pz})_3$ ,  $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{dipic})_3] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2][\text{Eu}(\text{dipic})_2(\text{Hdipic})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**

Отнесение	$\text{HC}(\text{pz})_3$	$\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{dipic})_3] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2][\text{Eu}(\text{dipic})_2(\text{Hdipic})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\nu(\text{O-H})$		3480-3300	3625-3550, 3480-3300
$\nu(\text{C-H})$	3123, 2976		3117, 3076, 2996
$R_{\text{кольца pz}}$	1566, 1547, 1513, 1428		1513, 1455
$\nu(\text{COO})$		1640-1585, 1430-1370	1616, 1578, 1513, 1428, 1409, 1382, 1363
$R_{\text{кольца Py}}$		1070, 1010	1092, 1052, 1020, 993
$\delta(\text{CH})$		866, 770	866-819, 788-767

Особенности координации карбоксильных групп ионом европия могут быть установлены при анализе полос валентных колебаний  $\nu(\text{COO})$  при  $1640\text{-}1585$  и  $1430\text{-}1370\text{ см}^{-1}$ . Полосы валентных колебаний  $\nu(\text{COO})$  в спектре  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2][\text{Eu}(\text{dipic})_2(\text{Hdipic})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  несколько смещены и более расщеплены в сравнении со спектром  $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{dipic})_3] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , что может свидетельствовать о неэквивалентности и искаженности карбоксильных групп в комплексе.

Полосы в области  $1070$  и  $1010\text{ см}^{-1}$  в спектре  $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{dipic})_3] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  отнесены авторами [415] к «дыханию» пиридинового кольца. В спектре полученного нами комплекса эти полосы расщеплены (дублет  $1092$  и  $1052\text{ см}^{-1}$  и дублет  $1020$  и  $993\text{ см}^{-1}$ ), соотношение их интенсивностей изменилось в два раза, что указывает на делокализацию электронной плотности пиридинового кольца при образовании кислой соли. Полосы в области  $900\text{-}770\text{ см}^{-1}$  относятся к неплоским деформационным колебаниям  $\delta(\text{CH})$ -групп пиридинового кольца. Увеличение относительной интенсивности полос при  $866$  и  $770\text{ см}^{-1}$  свидетельствует об увеличении поляризуемости  $\text{dipic}$ .

Ранее авторами работы [415] изучен перенос энергии на координированные ионы европия для случая солей европия с тремя изомерами пиридиндикарбоновых кислот. Показано, что для случая кислой соли лиганды неэквивалентны в связи с наличием протона, который участвует в образовании водородной связи между карбоксилем и гетероциклическим атомом азота. По мнению авторов, поляризуемость лиганда при этом увеличивается, что способствует пере-

носу заряда (ПЗ) „лиганд–европий“. Вклад полосы ПЗ „лиганд–европий“ в спектры возбуждения люминесценции ионов  $\text{Eu}^{3+}$  отражает увеличение эффективности передачи энергии на ионы лантанидов с низкими окислительно-восстановительными потенциалами через возбужденные состояния переноса заряда „лиганд–катион“, что приводит к эффекту тушения люминесценции.

Люминесцентные свойства, типичные для солей европия, в синтезированном нами комплексе  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2][\text{Eu}(\text{dipic})_2(\text{Hdipic})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , к сожалению, не проявляются. По-видимому, протонирование лиганда dipic может быть одной из причин тушения люминесценции. Другой причиной может быть влияние комплекса железа(II). Кроме того, водородные связи и перенос протонов играют важную роль в процессах внутри- и межмолекулярного переноса заряда и энергии в органических комплексах металлов. Следовательно, вопрос о влиянии комплекса железа(II) на люминесценцию комплекса европия остается открытым, исследования в этом направлении будут нами продолжены.

В спектре диффузного отражения (СДО) комплекса при комнатной температуре в области 430–650 нм проявляется одна широкая полоса с  $\lambda_{\text{макс}} = 518$  нм, которую можно отнести к  $d-d$ -переходу  ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{T}_1$  в сильном искаженно-октаэдрическом поле лигандов, узел  $\text{FeN}_6$ . Положение полосы хорошо согласуется с ранее полученными нами данными для HC комплексов состава  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{A}_2$ .

Рассчитанная нами величина  $\Delta_{\text{HC}}$  составила  $20330 \text{ см}^{-1}$ . Условие появления СКО выполняется:  $19000 \text{ см}^{-1} \leq \Delta_{\text{HC}} \leq 23000 \text{ см}^{-1}$ .

С целью определения максимальной температуры нагрева, чтобы избежать разложения, было проведено изучение термических свойств комплекса. Степень потери массы при 40–120 °C соответствует процессу дегидратации, при температуре более 470 К начинается процесс частичного разложения образца.

Магнетохимическое исследование дегидратированного образца в диапазоне температур 80–470 К показало, что соединение обладает высокотемпературным СКО  ${}^1\text{A}_1 \leftrightarrow {}^5\text{T}_2$  (рис. 178). Нам не удалось выйти на плато, соответствующее ВС форме комплекса. Ход кривых  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  нагрева и охлаждения различается незначительно, температура перехода,  $T_c = 407$  К. Высокие значения величины  $\mu_{\text{эфф}}$  при комнатной температуре обусловлены присутствием магнитно-активного аниона, при понижении температуры наблюдается плавное снижение  $\mu_{\text{эфф}}$  вследствие антиферромагнитных обменных взаимодействий между ионами металлов.

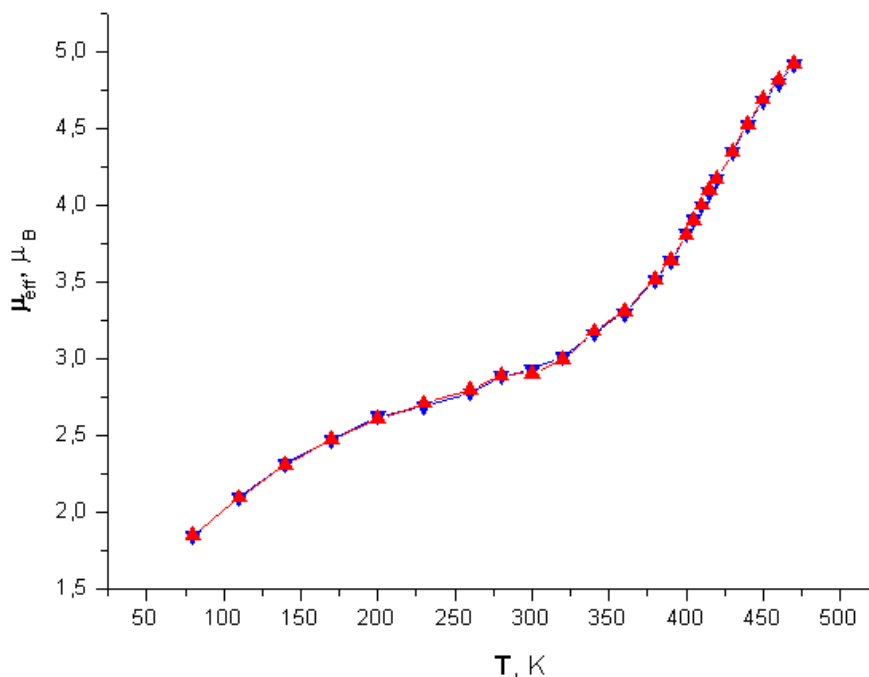


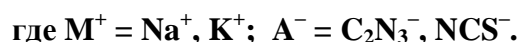
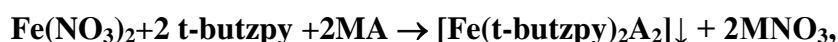
Рис. 178. Кривая зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2][\text{Eu}(\text{dipic})_2(\text{Hdipic})]$

Таким образом, сравнение свойств полученного комплекса  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2][\text{Eu}(\text{dipic})_2(\text{Hdipic})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с ранее накопленными данными для соединений этого класса показывает, что введение в кристаллическую решетку комплексного аниона большого размера не привело к существенному изменению  $T_c$  и термической стабильности соединения, заметных изменений в характере кривой зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  в области СКО также не наблюдается. Существенное отличие в магнитном поведении комплекса отмечается в области температур ниже комнатной, здесь проявляются обменные взаимодействия между ионами металла антиферромагнитного характера.

### 3.7. КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЖЕЛЕЗА(II) С 2-(2-ТРЕТ-БУТИЛТЕТРАЗОЛ-5-ИЛ)ПИРИДИНОМ

В работе [479] нами синтезированы и исследованы соединения дицианамид и роданида железа(II) с 2-(2-трет-бутилтетразол-5-ил)пиридином (t-butzpy) состава  $[\text{Fe}(\text{t-butzpy})_2(\text{C}_2\text{N}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Fe}(\text{t-butzpy})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Комплексы получали из подкисленных водно-спиртовых растворов по схеме:



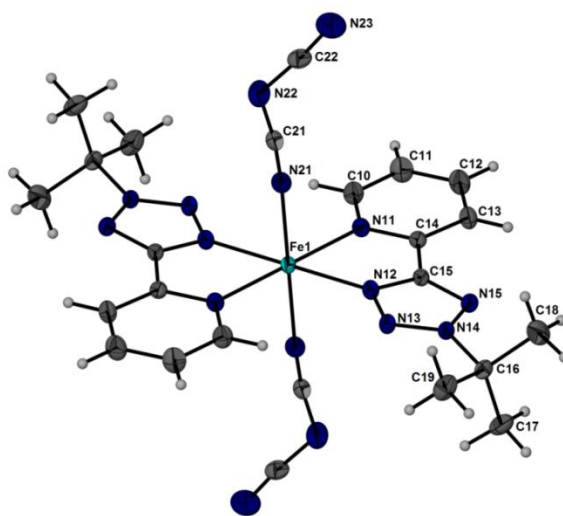
Для синтеза комплексов использовали мольные соотношения  $\text{Fe}:L:\text{A} = 1:4:4$ . В результате выделены комплексы  $[\text{Fe}(\text{t-butzpy})_2(\text{C}_2\text{N}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Fe}(\text{t-butzpy})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Они нерастворимы в бензоле, четыреххлористом углероде, циклогексане, пентане и эфире, малорастворимы в воде, холодном этаноле и растворимы в хлороформе, тетрагидрофуране, диметилформамиде, диметилсульфоксиде, ацетонитриле, пиридине, горячих спиртах и ацетоне. При хра-



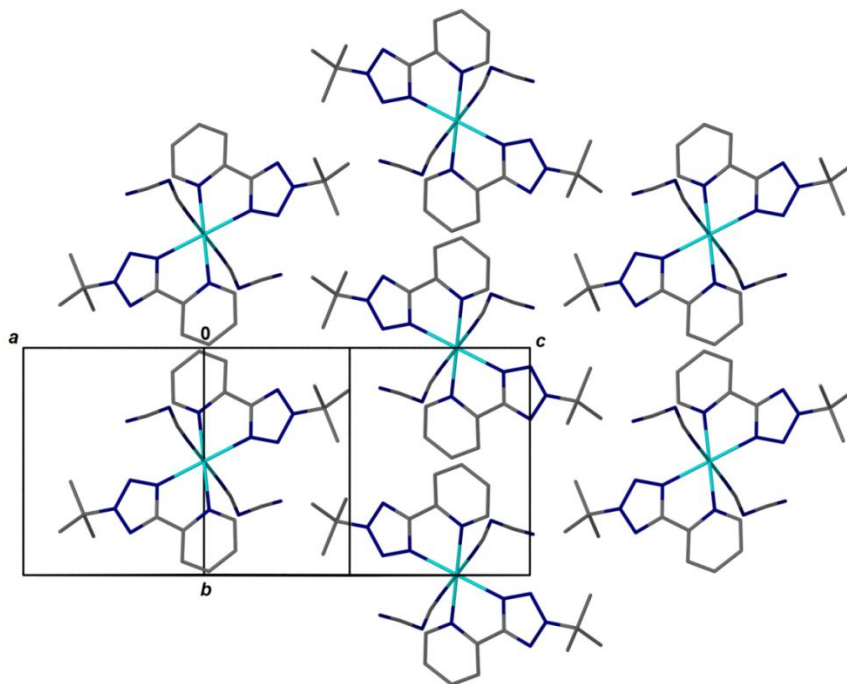
нении на воздухе при комнатной температуре соединения устойчивы в течение длительного времени. Соединения изучены с помощью методов РФА, РСА, электронной (СДО) и ИК-спектроскопии, статической магнитной восприимчивости.

Ранее авторами [480] исследовано поведение *t*-butzpy в процессах окислительного растворения меди в гомометаллической  $\text{Cu}^0$ -*t*-butzpy-NH<sub>4</sub>X-DMSO (X = Cl, SCN<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) и гетерометаллической  $\text{Cu}^0$ -NH<sub>4</sub>OAc-Mn(OAc)<sub>2</sub>-Solv (Solv = DMSO, DMF) системах, и охарактеризованы комплексы [Cu(*t*-butzpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], [Cu(*t*-butzpy)<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub>], [Cu(*t*-butzpy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, [Cu<sub>2</sub>Mn(*t*-butzpy)<sub>2</sub>(OAc)<sub>6</sub>]-2DMSO и [Cu<sub>2</sub>Mn(*t*-butzpy)<sub>2</sub>(OAc)<sub>6</sub>]. Показано, что *t*-butzpy преимущественно координируется к иону меди(II) по бидентатно-циклическому типу атомом азота пиридинового цикла и атомом N(4) тетразольного цикла, однако, в комплексе [Cu<sub>2</sub>Mn(*t*-butzpy)<sub>2</sub>(OAc)<sub>6</sub>] в координацию, наряду с пиридиновым атомом азота, вступает атом N(1) тетразольного цикла.

В нашем случае, по данным РСА при 150 К комплекс [Fe(*t*-butzpy)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] имеет мономерное строение (рис. 179). Две молекулы 2-(2-*tert*-бутилтетразол-5-ил)пиридина координируются к катиону Fe<sup>2+</sup> по бидентатно-циклическому типу атомами азота пиридинового и тетразольного циклов с образованием двух пятичленных металлоциклов FeN<sub>2</sub>C<sub>2</sub>. Координационный полиэдр атома железа дополняется до октаэдрического атомами азота двух дицианамид-анионов, находящихся в транс-положениях. Для октаэдра FeN<sub>6</sub> наблюдается значительное искажение геометрических параметров:  $F = \frac{1}{24} \sum_{i=1}^{24} |\alpha_i^{tri} - 60| = 5,49^\circ$ ;  $\Sigma = \sum_{i=1}^{12} |\alpha_i^{cis} - 90| = 70,71^\circ$ . Значения  $F > 3^\circ$  и  $\Sigma > 60^\circ$  указывают на ВС форму комплекса [195,451]. Длина связей Fe-N(py) составляет 2,2224(8) Å, Fe-N(tz) – 2,1742(8) Å, Fe-N(A) – 2,1092(9) Å, средняя длина связи Fe-N, равная 2,17(5) Å, хорошо согласуется с выводом о высокоспиновой форме комплекса. Упаковка молекулярных комплексов (рис. 180) представляет собой искаженную, вытянутую вдоль одной из осей 3, кубическую трехслойную ПШУ со слоями, ориентированными в системе плоскостей представленной структуры (101).



**Рис. 179.** Строение молекулярного комплекса [Fe(*t*-butzpy)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (эллипсоиды тепловых смещений атомов представлены с 50% вероятностью)



**Рис. 180.** Устройство слоя ПШУ в структуре  $[\text{Fe}(\text{t-butpy})_2(\text{C}_2\text{N}_3)_2]$   
(атомы водорода опущены для ясности)

Кроме этого, для  $[\text{Fe}(\text{t-butpy})_2(\text{C}_2\text{N}_3)_2]$  были получены дифракционные данные при 100, 180, 220, 240 и 296 К. Полученные результаты свидетельствуют о том, что его структура при повышении температуры не изменяется, наблюдается лишь незначительное увеличение длин связей между атомами. Анализ данных РФА свидетельствует об изотипном строении комплексов  $[\text{Fe}(\text{t-butpy})_2(\text{C}_2\text{N}_3)_2]$ ,  $[\text{Fe}(\text{t-butpy})_2(\text{C}_2\text{N}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Fe}(\text{t-butpy})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

В табл. 44 представлены основные колебательные частоты в ИК спектрах t-butpy, исходных солей и комплексов. В высокочастотной области спектров  $[\text{Fe}(\text{t-butpy})_2(\text{C}_2\text{N}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Fe}(\text{t-butpy})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $3600\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ ) наблюдаются полосы, связанные с колебаниями  $\nu(\text{OH})$ , что указывает на присутствие кристаллизационной воды в составе комплексов. В диапазоне  $3083\text{--}2890\text{ см}^{-1}$  спектров расположены полосы  $\nu(\text{CH})$  кольца пиридина ( $3087\text{--}3054\text{ см}^{-1}$ ) и бутильных групп ( $2989\text{--}2875\text{ см}^{-1}$ ) t-butpy, положения которых в спектрах обоих комплексов близки. В области  $1610\text{--}1520\text{ см}^{-1}$  проявляются полосы валентных и деформационных колебаний гетероциклов ( $R_{\text{кольца}}$ ), которые весьма чувствительны к координации. Эти полосы, расположенные в спектре t-butpy при  $1591\text{ см}^{-1}$ ,  $1572\text{ см}^{-1}$  и  $1520\text{ см}^{-1}$ , в спектрах комплексов смещаются в высокочастотную область и наблюдаются в интервале  $1610\text{--}1530\text{ см}^{-1}$ . Это свидетельствует о координации к Fe(II) атомов N циклов тетразола и пиридила, что для  $[\text{Fe}(\text{t-butpy})_2(\text{C}_2\text{N}_3)_2]$  подтверждается данными РСА.

**Основные колебательные частоты (см<sup>-1</sup>) в ИК-спектрах  
2-(2-*tert*-бутилтетразол-5-ил)пиридина, солей и комплексов**

Соединение					Отнесение
t-butzpy	[Fe(t-butzpy) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O	[Fe(t-butzpy) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O	NaN(CN) <sub>2</sub>	KNCS	
	3560	3440			ν(OH)
3087 3054	3060	3083 3055			ν(CH) <sub>кольца</sub>
2989 2977 2943 2876	2986 2937 2875	2987 2935 2889			ν(CH) <sub>алкил</sub>
1591 1572 1520	1608 1571 1543	1607 1572 1538			R <sub>кольца</sub>
	2273 2222 2168		2287 2235 2181; 2168		ν(N(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup> )
		2080		2060	ν(NCS <sup>-</sup> )
1370-720	1376-729	1375-725			Колебания решетки

Спектр соли NaN(CN)<sub>2</sub> содержит полосы ν(CN) при 2287 см<sup>-1</sup>, 2235 см<sup>-1</sup> и 2181; 2168 см<sup>-1</sup>. В спектре комплекса эти полосы смещены преимущественно в низкочастотную область без расщепления по сравнению с таковыми в спектре дицианамид натрия. Это свидетельствует о монодентатной координации дицианамид-иона к Fe(II) атомом азота [481] и согласуется с данными PCA. В спектре KNCS полоса ν(NCS<sup>-</sup>) проявляется при 2060 см<sup>-1</sup>, а в спектре роданидного комплекса – при 2080 см<sup>-1</sup>. Смещение этой полосы в высокочастотную область указывает на координацию роданид-иона к Fe(II) атомом азота, что характерно для комплексов 3d-металлов с данным анионом [482].

Следует отметить, что спектры комплексов очень похожи не только в области ν(CH), но и в области скелетных колебаний в интервале 1400-700 см<sup>-1</sup>. Это подтверждает вывод о изотипности исследуемых соединений, сделанный на основании данных РФА.

В СДО комплексов в области 800-700 нм наблюдается по одной широкой полосе поглощения. Полосы с максимумами при 778 нм (для [Fe(t-butzpy)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O) и 714 нм (для [Fe(t-butzpy)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O) можно отнести к *d-d*-переходу <sup>5</sup>T<sub>2</sub> → <sup>5</sup>E в слабом искаженно-октаэдрическом поле лигандов. Положение этих полос характерно для спектров высокоспиновых октаэдрических комплексов железа(II) с азотсодержащими лигандами [466]. Из этих данных легко рассчитать значения параметра расщепления в кристаллическом поле высокоспиновых комплексов Fe(II) Δ<sub>BC</sub> = ν(<sup>5</sup>T<sub>2</sub> → <sup>5</sup>E) для [Fe(t-butzpy)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O и [Fe(t-butzpy)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O (табл. 45).

В СДО комплексов в области 450–300 нм наблюдаются интенсивные полосы переноса заряда металл-лиганд  $\nu_1(e_g \rightarrow \pi_L^*)$  ( $\lambda_{\text{макс}} = 352$  нм ( $[\text{Fe}(\text{t-butzpy})_2(\text{C}_2\text{N}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ); 362 нм ( $[\text{Fe}(\text{t-butzpy})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ )) и  $\nu_2(t_{2g} \rightarrow \pi_L^*)$  ( $\lambda_{\text{макс}} = 410$  нм ( $[\text{Fe}(\text{t-butzpy})_2(\text{C}_2\text{N}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ); 426 нм ( $[\text{Fe}(\text{t-butzpy})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ )). Средняя энергия спаривания электронов для ионов высокоспинового железа(II) приближенно вычислена на основании спектральных данных по формуле:  $P_{BC} = \nu_1 + \Delta_{BC} - \nu_2$  [466]. Полученные значения сопоставимы с  $P = 17600 \text{ см}^{-1}$  для  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  [483].

Т а б л и ц а 45

Параметры СДО и рассчитанные значения  $\Delta_{BC}$ ,  $B$ ,  $C$  и  $P_{BC}$  ( $\text{см}^{-1}$ )

Комплекс	$\nu_1(e_g \rightarrow \pi_L^*)$	$\nu_2(t_{2g} \rightarrow \pi_L^*)$	$\nu(^5T_{2g} \rightarrow ^5E_g) = \Delta_{BC}$	$B$	$C$	$P_{BC}$
$[\text{Fe}(\text{t-butzpy})_2(\text{C}_2\text{N}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	28410	24390	12850	676	2983	16870
$[\text{Fe}(\text{t-butzpy})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	27620	23470	14010	737	3252	18160

Значения параметров расщепления указывают на то, что проявление спин-кроссовера в комплексах  $[\text{Fe}(\text{t-butzpy})_2(\text{C}_2\text{N}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Fe}(\text{t-butzpy})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  маловероятно.

На рис. 181 приведены кривые зависимости эффективного магнитного момента от температуры для комплексов  $[\text{Fe}(\text{t-butzpy})_2(\text{C}_2\text{N}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (а) и  $[\text{Fe}(\text{t-butzpy})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (б). Значение  $\mu_{\text{эфф}}$   $[\text{Fe}(\text{t-butzpy})_2(\text{C}_2\text{N}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при 300 К составляет  $4,92 \mu_B$ , что хорошо согласуется с теоретическим чисто спиновым значением  $4,90 \mu_B$  для иона Fe(II) [417]. Если рассматривать небольшой перегиб при 200 К как спиновый переход, то доля комплекса, в котором он наблюдается, не превышает 3,5%. Значение  $\mu_{\text{эфф}}$   $[\text{Fe}(\text{t-butzpy})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  при 300 К составляет  $5,66 \mu_B$ , что выше теоретического чисто спинового значения  $4,90 \mu_B$  для иона Fe(II). При понижении температуры до 50 К  $\mu_{\text{эфф}}$  обоих комплексов изменяется слабо, а ниже 50 К резко уменьшается до  $3,95 \mu_B$  и  $3,60 \mu_B$  для  $[\text{Fe}(\text{t-butzpy})_2(\text{C}_2\text{N}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Fe}(\text{t-butzpy})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  соответственно при 2 К. Уменьшение  $\mu_{\text{эфф}}$  ниже 50 К обусловлено, по-видимому, антиферромагнитными обменными взаимодействиями между парамагнитными ионами железа(II).

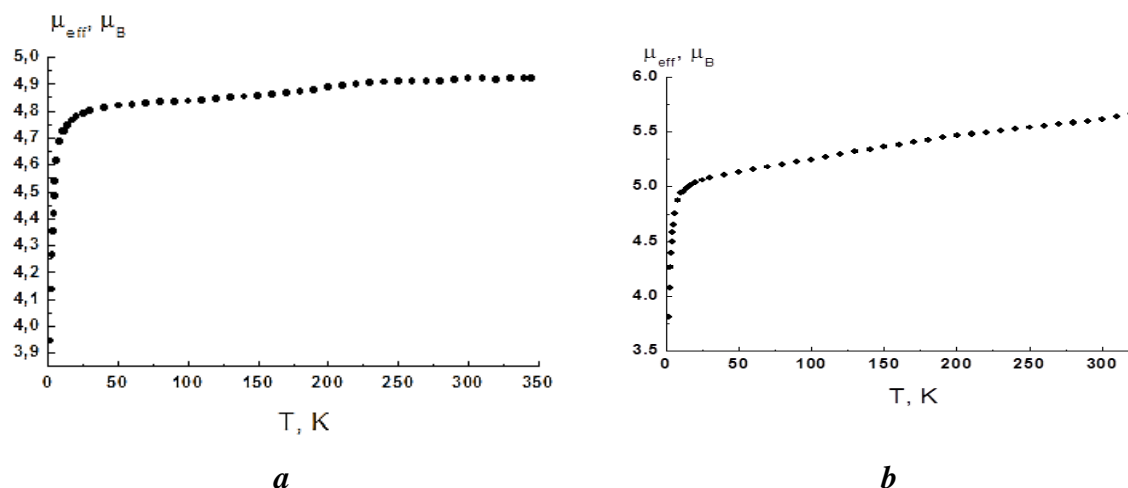


Рис. 181. Зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  комплексов  $[\text{Fe}(\text{t-butzpy})_2(\text{C}_2\text{N}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (а) и  $[\text{Fe}(\text{t-butzpy})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (б)

### 3.8. ОЦЕНКА СИЛЫ ПОЛЯ ЛИГАНДОВ

Нами проведена оценка силы поля лигандов ( $10Dq$ ) 1,2,4-триазолов и *трис*(пиразол-1-ил)метанов. Силу поля лиганда определяют природа лиганда и расстояние  $r(M-L)$ :  $10Dq_r = 10Dq_{r_0} (r_0/r)^{5\div 6}$ , где  $r_0 = r_{M-L}$  для основного состояния  $^1A_1$  [1].

По данным РСА для комплексов железа(II) с азотсодержащими лигандами расстояния Fe–N лежат в пределах:  $1.96 \text{ \AA} \leq r_{HC} \leq 2.00 \text{ \AA}$  и  $2.14 \text{ \AA} \leq r_{BC} \leq 2.20 \text{ \AA}$ , следовательно:  $10Dq_{HC} = 10Dq_{BC} \cdot (r_{BC}/r_{HC})^{5\div 6} \cong (1.6 - 1.8) \cdot 10Dq_{BC}$  [473].

Разность энергетических уровней в октаэдрических комплексах железа(II) с 1,2,4-триазолами и *трис*(пиразол-1-ил)метанами рассчитана нами по [466]:

$$\Delta E(^1A_1 \rightarrow ^1T_1) = 10Dq_{HC} - C + 86B^2/10Dq_{HC}; \Delta E(^5T_2 \rightarrow ^5E) = 10Dq_{BC}.$$

Используя данные спектров диффузного отражения ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) при комнатной температуре, мы оценили величины  $10Dq$ . Параметры Рака  $B$  и  $C$  взяты из работ [58,472] для азотсодержащих комплексов железа(II):

$$10Dq_{BC} \approx 19B, \text{ где } B \approx (0,7\div 0,8) \cdot B_{\text{своб.иона}}; B_{\text{своб.иона}} = 917 \text{ см}^{-1} \text{ и } C = 4,41 \cdot B.$$

Результаты расчета величин параметров расщепления для BC и HC комплексов железа(II) приведены в табл. 46.

Данные табл. 46 показывают, что *трис*(пиразол-1-ил)метаны являются лигандами более сильного поля по сравнению с 1,2,4-триазолами.

Т а б л и ц а 46

**Параметры расщепления для BC и HC комплексов железа(II) с 1,2,4-триазолами и *трис*(пиразол-1-ил)метанами**

Комплекс	форма	$\Delta E$ , $\text{см}^{-1}$	$B$ , $\text{см}^{-1}$	$C$ , $\text{см}^{-1}$	$10Dq_{BC}$ , $\text{см}^{-1}$	$10Dq_{HC}$ , $\text{см}^{-1}$
Fe(Htrz) <sub>3</sub> A <sub>2</sub>	BC	11100 - 11770	600	2650	11100 – 11770	19240 – 20360 (21120– 21230 [484])
	HC	18200 - 19230				
Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> A <sub>2</sub>	BC	10870 - 12990	630	2780	10870 – 12990	18480 – 19740 (20450 [484])
	HC	17550 - 18690				
Fe(ettrz) <sub>3</sub> A <sub>2</sub>	BC	11630 - 11770	620	2730	11630 – 11770	18830
	HC	17860				
Fe(prtrz) <sub>3</sub> A <sub>2</sub>	BC	11400 - 11800	610	2690	11400 – 11800	18460
	HC	17500				
[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ]A <sub>2</sub>	HC	18690 - 20830	690	3040		19650 – 22010
[Fe{HC(3,5-me <sub>2</sub> pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ]A <sub>2</sub>	BC	12900 - 14600	720	3180	12900 – 14600	

### 3.9. РАСЧЕТ ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТРОПИИ ПРИ СПИН-КРОССОВЕРЕ

В разбавленных системах, таких как жидкости и твердые растворы, термодинамическое описание спинового перехода основано на использовании стандартной свободной энергии Гиббса и статистики Больцмана для описания заселенности спиновых состояний.

Всего два фактора обуславливают возникновение СКО:

1. При спин-кроссовере энтальпия должна увеличиваться:

$$\Delta H = N_A \cdot \Delta_c > 0,$$

где  $\Delta_c$  – разность энергий ВС и НС состояния, параметр расщепления,  $\Delta_c \equiv 10Dq$ ;

или  $\Delta H = (E_{ВС}^{эл} + E_{ВС}^{кол}) - (E_{НС}^{эл} + E_{НС}^{кол}) > 0$ .

2. При спин-кроссовере энтропия также должна увеличиваться:

$$\Delta S > 0.$$

С ростом температуры изменение энергии Гиббса уменьшается, проходя при критической температуре  $T_c$  через нуль:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S; \quad T_c = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

В изобарных условиях константа равновесия протекающего процесса СКО описывается уравнением Вант-Гоффа и может быть выражена через мольную долю ВС формы соединения:

$$\begin{cases} \ln K = \ln \frac{x_{ВС}}{x_{НС}} = \ln \frac{x_{ВС}}{1 - x_{ВС}} \\ \ln K = -\frac{\Delta G}{RT} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \end{cases}$$

Следовательно,

$$x_{ВС} = \frac{1}{1 + e^{\left[\frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}\right]}} \quad \text{и} \quad x_{НС} = \frac{e^{\left[\frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}\right]}}{1 + e^{\left[\frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}\right]}}$$

Тогда при низких температурах энтропийный вклад мал, и соединение существует только в НС форме:

$$\lim_{T \rightarrow 0} x_{ВС} \rightarrow 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} x_{НС} \rightarrow 1,$$

а при высоких температурах именно изменение энтропии обуславливает долю НС и ВС форм координационного соединения:

$$\lim_{1/T \rightarrow 0} x_{ВС} \rightarrow \frac{1}{1 + e^{\left[-\frac{\Delta S}{R}\right]}}, \quad \lim_{1/T \rightarrow 0} x_{НС} \rightarrow \frac{e^{\left[-\frac{\Delta S}{R}\right]}}{1 + e^{\left[-\frac{\Delta S}{R}\right]}}.$$

Для многоатомной молекулы, обладающей в кристалле колебательной и электронной степенями свободы, изменение энтропии при СКО будет связано с отношением обобщенных

множителей Больцмана ( $z_{ВС}/z_{НС}$ ), где  $z = \sum_{i=0}^{\infty} g_i e^{-E_i/kT}$  – молекулярная сумма по состояниям, характеризующая полное число молекул данного вида в системе,  $g_i$  – кратность вырождения энергетических уровней  $E_i$ .

$$\Delta S = R \ln \frac{z_{BC}}{z_{HC}} = R \ln \frac{z_{BC}^{кол} \cdot z_{BC}^{эл}}{z_{HC}^{кол} \cdot z_{HC}^{эл}} = R \ln \frac{z_{BC}^{кол}}{z_{HC}^{кол}} + R \ln \frac{z_{BC}^{эл}}{z_{HC}^{эл}} =$$

$$- R \ln \frac{\prod_{i=1}^{3n-6} (1 - e^{-\theta_{BC_i}/T})}{\prod_{i=1}^{3n-6} (1 - e^{-\theta_{HC_i}/T})} + R \ln \frac{g_{BC}^{эл}}{g_{HC}^{эл}}$$

где  $\theta_i = \frac{h\nu_i}{k}$  - характеристическая температура, здесь  $\nu$  – собственная частота колебания гармонического осциллятора,  $\text{сек}^{-1}$ ,  $h$  - постоянная Планка,  $k$  - постоянная Больцмана.

Т а б л и ц а 47

### Колебательные частоты в ИК спектрах комплексов

Соединение	$\nu(\text{Fe/HC-N}), \text{см}^{-1}$	$\nu(\text{Fe/BC-N}), \text{см}^{-1}$
$\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	304	
$\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{Cl}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	305	
$\text{Fe}(\text{Htrz})_3(\text{ReO}_4)_2$	302	
$\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{B}_{12}\text{H}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		263
$\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{SiF}_6$		260
$\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{PF}_6)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$		260
$\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4)_2$		260
$\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	305	
$\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	305	
$\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{ReO}_4)_2$		251
$\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{B}_{12}\text{H}_{12} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		251, 242
$\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{NCS})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$		260
$[\text{Fe}_3(\text{pytrz})_8(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_6$	300	270
$[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2](\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_8\text{Br}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	382, 348	292, 283, 266
$[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2](\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_8\text{I}_4)_2$	384, 372	298, 265

На основании экспериментальных данных (табл. 47) колебательных частот  $\nu(\text{Fe-N})$  для октаэдрических комплексов железа(II) при условии  $\theta_i \ll T$  принято  $\bar{\theta}_{\text{HC}} \approx 1,2\bar{\theta}_{\text{BC}}$  и  $n=7$  (для координационного узла  $\text{FeN}_6$ ):

$$\Delta S_{\text{кол}} = -R \ln \frac{\prod_{i=1}^{3n-6} (1 - e^{-\theta_{BC_i}/T})}{\prod_{i=1}^{3n-6} (1 - e^{-\theta_{HC_i}/T})} \approx -R \ln \left( \frac{\bar{\theta}_{BC}}{\bar{\theta}_{HC}} \right)^{(3n-6)} = -R(21-6) \ln \left( \frac{1}{1,2} \right) = 22,7 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

$$\text{и } \Delta S_{\text{эл}} = R \ln \frac{g_{\text{BC}}^{\text{эл}}}{g_{\text{HC}}^{\text{эл}}} = R \ln 5 = 13,4 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}},$$

где кратность вырождения или статистический вес электрона  $g^{\text{эл}} = 2S + 1$ ,  $S$  – суммарный

спин системы. Тогда  $\Delta S = 22,7 + 13,4 = 36,1 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ .

Т а б л и ц а 48

**Термодинамические характеристики СКО в комплексах железа(II) с 1,2,4-триазолами**

№	Соединение	$T_{\text{тр}}$ , К	$\Delta H_{\text{тр}}$ , кДж/моль	$\Delta S_{\text{тр}}$ , Дж/МольК	Ссылки
Моноядерные комплексы					
1	[Fe(bt) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]	180.9	9.55 ± 0.7	54.5 ± 4	[485]
2	[Fe(btr) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O	~ 140	10.2	76.4	[153,154]
3	[Fe(phy) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	282	24.2 ± 1	86 ± 5	[486]
4	[Fe(phy) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	244.6	15.7 ± 1	64 ± 4	
5	[Fe(bpy) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]	212	10.1 ± 0.5	48 ± 4	[487]
6	[Fe(py) <sub>2</sub> bpym(NCS) <sub>2</sub> ]·0,25py	115	6.5 ± 0.5	56 ± 4	[488]
7	[Fe(py) <sub>2</sub> phen(NCS) <sub>2</sub> ]·0,5py	106	3.7 ± 0.5	37 ± 5	
8	[Fe{HC(pz) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	427,8	13.9 ± 0.3	32.3 ± 0.8	[489]
Полиядерные комплексы					
9	Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	343.0 ± 0.6	22.8 ± 0.4	66.5 ± 1	[124]
10	Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> Br <sub>2</sub>	330.7 ± 0.2	22.35 ± 0.30	67.6 ± 0.7	[435]
11	Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	165 ± 1	4.43 ± 0.05	30.0 ± 0.3	
12	Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> I <sub>2</sub>	270.8 ± 1	10.3 ± 0.5	38.4 ± 2.0	[490]
13	Fe(Htrz) <sub>0,3</sub> (NH <sub>2</sub> trz) <sub>2,7</sub> SiF <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	262 ± 1	7.08 ± 0.35	27.3 ± 1.4	
14	Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> SiF <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	250.7 ± 0.2	11.43 ± 0.10	45.6 ± 0.4	[432]
15	Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> (ReO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	230.5 ± 0.5	7.30 ± 0.07	32.8 ± 0.3	
16	Fe(prtrz) <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	253.9 ± 0.05	18.8 ± 0.2	73.9 ± 0.7	[491]
17	Fe(prtrz) <sub>3</sub> (CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	198.0 ± 0.5	11.2 ± 0.1	56.5 ± 0.5	[492]
18	Fe(Htrz) <sub>3</sub> (B <sub>10</sub> H <sub>10</sub> )·H <sub>2</sub> O	234.5 ± 0.5	10.1 ± 0.2	43.0 ± 0.8	
Трехъядерные комплексы					
19	[Fe <sub>3</sub> (pytrz) <sub>8</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	~235	3.2	15	[436]
20	[Fe <sub>3</sub> (prtrz) <sub>6</sub> (ReO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ReO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	~190	2.5 ± 0.25	13.6 ± 1.4	[492]



Экспериментальные данные (табл. 48) свидетельствуют о более существенных изменениях энтропии при СКО, чем можно было ожидать для перехода из синглета в квинтет и колебаний только координационного узла FeN<sub>6</sub>. Однако расчет для n=13, учитывающий колебания ближайших атомов от координированных атомов азота, лучше согласуется с практикой:

$$\Delta S_{\text{кол}} = -R(49 - 6) \ln\left(\frac{1}{1,2}\right) = 65,2 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}, \quad \Delta S = 65,2 + 13,4 = 78,6 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Это достаточно убедительно демонстрирует фононный вклад (совокупность колебаний всех атомов решетки) в изменение энтропии фазового перехода.

Расчет показывает, что при высоких температурах спин-кроссовер должен быть полным:

$$\lim_{1/T \rightarrow 0} x_{\text{BC}} = 0,99 \cong 1, \quad \lim_{1/T \rightarrow 0} x_{\text{HC}} = 0,01 \cong 0.$$

При учете только электронной составляющей энтропии спин-кроссовер заведомо будет неполным:  $\lim_{1/T \rightarrow 0} x_{\text{BC}} \rightarrow 0,833$ ,  $\lim_{1/T \rightarrow 0} x_{\text{HC}} \rightarrow 0,167$ ; при учете только колебательной составляющей энтропии спин-кроссовер будет достаточно полным:  $\lim_{1/T \rightarrow 0} x_{\text{BC}} \rightarrow 0,94 \cong 1,00$ . Таким образом, в изменение энтропии при СКО наиболее существенный вклад вносит колебательная составляющая.

### 3.10. РАССЧЕТ ВЕЛИЧИНЫ ОТКЛОНЕНИЯ КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИЭДРА FeN<sub>6</sub> ОТ ИДЕАЛЬНОГО ОКТАЭДРА

Полученные при 150 К структурные данные для массива комплексов Fe(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метаном позволили рассчитать величины отклонения координационного полиэдра FeN<sub>6</sub> от идеального октаэдра ( $F$  и  $\Sigma$  из раздела 3.6.1.) (табл. 49). Величины  $F$  и  $\Sigma$  не коррелируют с найденными температурами спин-кроссовера, однако между  $F$  и  $\Sigma$  наблюдается линейная взаимосвязь. Поэтому условно введем и рассчитаем еще одну величину ( $X$ ), характеризующую степень пропорциональности отклонения углов в координационном полиэдре:

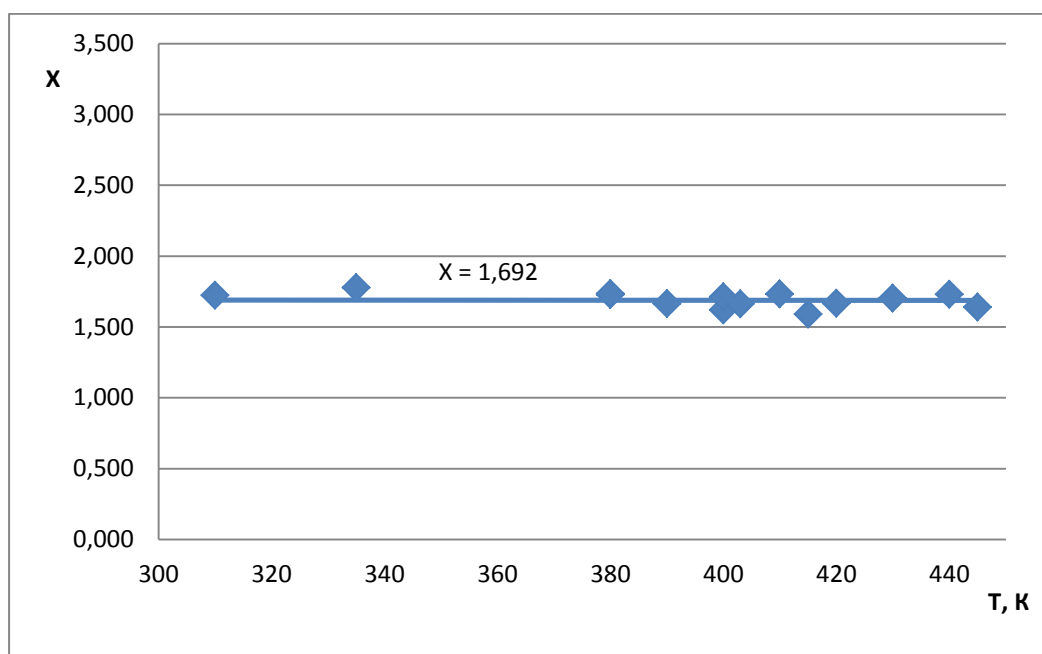
$$X = \frac{1}{12} \cdot \frac{\Sigma}{F}$$

Как видно из табл. 49, введенная величина  $X$  практически постоянна для всех комплексов Fe(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метаном (рис. 182).

Основываясь на результатах РСА комплекса [Fe(HC(pz)<sub>3</sub>)]SiF<sub>6</sub> для трех температур (табл. 50), мы можем также сделать заключение, что константа пропорциональности отклонения углов в координационном полиэдре  $X$  зависит от температуры. Зависимость эта квадратичная, причем минимум функции приходится на температуру спин-кроссовера  $T_c$  данного комплекса (рис. 183).

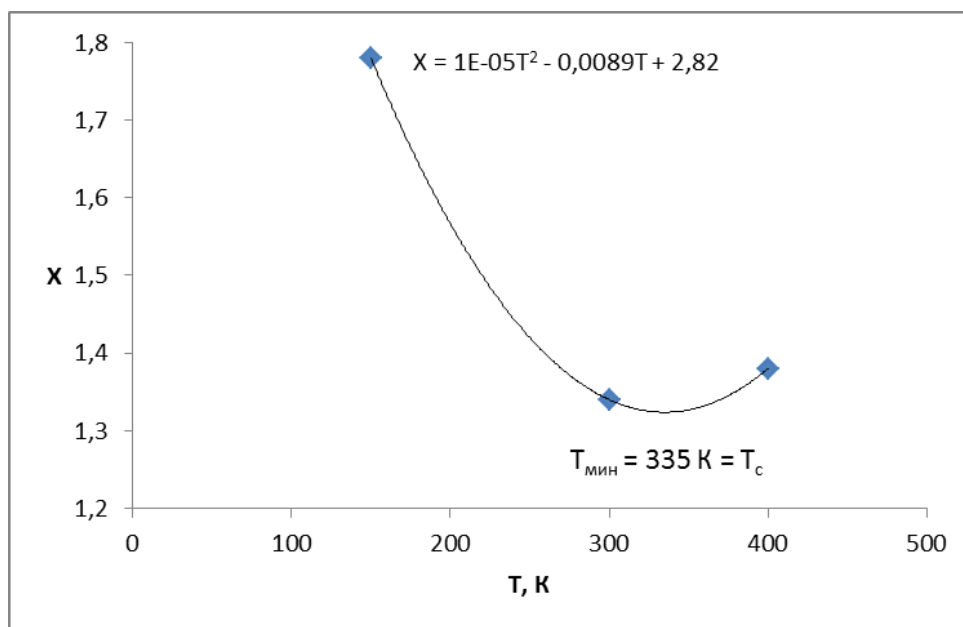
Основные геометрические характеристики окружения железа(II) в комплексах при  $T=150$  К

Комплекс	$T_c$ , К	$d_{\text{сред.}}$ (Fe-N)	$\Sigma$ , °	$F$ , °	$X$
$[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2](\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	440	1,9661	28,190	1,359	1,728
$[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2](\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4)_2 \cdot \text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$	380	1,9682	31,360	1,513	1,727
$\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_2$	420	1,9617	29,488	1,475	1,666
$[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]_5(\text{C}[4]\text{AS})_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	390	1,9632	31,472	1,576	1,664
$[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2](\text{NO}_3)_2$	430	1,9616	28,016	1,372	1,702
$[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	310	1,9645	30,948	1,497	1,723
$[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2]\text{SiF}_6$	335	1,9732	27,060	1,269	1,777
$[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	410	1,9687	35,264	1,697	1,732
$[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{Br}_2$	445	1,9663	25,166	1,280	1,639
$[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{I}_2$	400	1,9743	27,240	1,402	1,619
$[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	400	1,9578	28,228	1,375	1,710
$[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2](\text{ReO}_4)_2$	403	1,9643	30,760	1,544	1,660
$[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2][\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)(\text{NCS})_3](\text{NCS}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	380	1,9697	29,745	1,430	1,733
$[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2][\text{Eu}(\text{dipic})_2(\text{Hdipic})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	415	1,9682	31,666	1,660	1,590

Рис. 182. Зависимость  $X$  от  $T_c$  для  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2]\text{A}_n$ .

Основные характеристики окружения железа(II) в комплексе  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2]\text{SiF}_6$ 

$T$ , К	$d(\text{Fe-N})$ , Å	$\Sigma$ , °	$F$ , °	$X$	Форма комплекса
150	1,9732	27,060	1,269	1,78	HC
300	1,9825	31,596	1,968	1,34	HC
400	2,1216	63,912	3,865	1,38	BC

Рис. 183. Зависимость  $X(T)$  для  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2]\text{SiF}_6$ 

Кристаллическая структура  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2]\text{SiF}_6$  является самой высокосимметричной из изученных комплексов железа(II) с  $\text{HC}(\text{pz})_3$ , основной вклад в энергию кристаллической решетки вносят электростатические взаимодействия между катионом и анионом. Вероятно, для комплексов Fe(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метаном  $T=335$  К можно считать электростатическим вкладом в температуру спин-кроссовера, а любые отклонения от этой величины обусловлены фоннным вкладом решетки (поляризуемостью аниона, водородными контактами, дефектами и дислокациями упаковки, тепловыми колебаниями частиц в узлах кристаллической решетки). Расчет фоннных составляющих слишком трудоемок, и, возможно, он будет суммироваться из табулированных инкрементов (как простые аддитивные магнитные факторы Паскаля для расчета диамагнитной поправки). Чтобы создать такие таблицы необходимо продолжить сбор структурных данных для комплексов Fe(II) с другими лигандами при разных температурах.

### 3.11. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(II)

#### 3.11.1. Создание модели электромеханического преобразователя

На основе синтезированного нами комплекса  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)\text{SiF}_6]$  была предложена усовершенствованная модель электромеханического преобразователя, содержащего первичную обмотку, магнитопровод, подшипник скольжения, две вторичные короткозамкнутые обмотки, одна из которых неподвижная, а другая вращающаяся, отличающийся тем, что магнитопровод выполнен из композиционного материала с добавлением 4-12 % комплекса железа(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метаном. Получен патент на изобретение [494]. В результате использования  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)\text{SiF}_6]$  в качестве добавки для материала магнитопровода повышается энергетическая эффективность и коэффициент полезного действия электромеханического преобразователя.

Повышение коэффициента полезного действия электромеханического преобразователя происходит следующим образом. На сетевую обмотку подается напряжение от сети переменного тока. Проходящий при этом по обмотке ток создает намагничивающую силу и переменное магнитное поле, наводящее на основании закона электромагнитной индукции во вторичных короткозамкнутых обмотках электродвижущие силы и обусловленные ими вторичные токи, взаимодействующие как с первичным магнитным полем, так и между собой. Так как между внутренней поверхностью магнитопровода и внешней поверхностью вращающейся обмотки расположен элемент, выполненный из самосмазывающегося материала и представляющий собой подшипник скольжения, вращающаяся обмотка приходит во вращение со скоростью, определяемой параметрами электромеханического преобразователя. Основной магнитный поток создается намагничивающим током. Намагничивающая сила, обусловленная прохождением этого тока по первичной обмотке, равна сумме намагничивающих сил всех обмоток. В каждой из обмоток поток взаимоиндукции наводит ЭДС, пропорциональную числу ее витков. Потокосцепление первичной обмотки определяется в основном подведенным напряжением сети. Поэтому ток первичной обмотки увеличивается при нагрузке по сравнению с холостым ходом на суммарную величину приведенных токов неподвижной и вращающейся вторичных обмоток. Ток определяет основные нагрузочные потери в электромеханическом преобразователе, при этом значение тока непосредственно зависит от магнитного сопротивления магнитопровода.

Выделяющиеся в первичной обмотке, расположенной на магнитопроводе электромеханического преобразователя, электрические потери в начальный момент времени нагревают магнитопровод до классификационной температуры  $T_{\text{кл}}$ , определяемой геометрическими и электромагнитными параметрами преобразователя. При достижении квалификационной температуры  $T_{\text{кл}}=T_{\text{СКО}}$  магнитная проницаемость возрастает, что приводит к соответствующему снижению магнитного сопротивления и намагничивающего тока. Далее происходит

уменьшение потребляемого из сети тока, электрических потерь и соответственно увеличение коэффициента полезного действия электромеханического преобразователя. Поскольку величина результирующего магнитного потока не зависит от режима работы преобразователя, устройство переходит в номинальный режим с увеличенным коэффициентом полезного действия.

### 3.11.2. Получение термохромного акрилового лакокрасочного материала

На базе ООО «Завод защитно-декоративных покрытий» (г. Хабаровск) была получена пробная партия акриловых лакокрасочных материалов с термохромными свойствами за счет введения разного количества комплекса  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2](\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Получен патент на изобретение [495]. Предлагаемые составы дополнили номенклатуру лакокрасочных материалов специального назначения нетоксичными термохромными лакокрасочными материалами (ЛКМ), устойчивыми к воздействию различных сред, предназначены для нанесения на различные типы подложек с целью дистанционного слежения за температурными процессами. Они представляют собой композиции акрилового лакокрасочного материала и координационного соединения железа(II) с *трис*(пиразолил-1-ил)метаном и анионом нафталинсульфокислоты состава  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2](\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Технический результат заключается в создании нового термохромного акрилового лакокрасочного материала, обладающего способностью обратимо изменять окраску при нагревании до 150°C.

О неизменном виде  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2](\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2$  в составе ЛКМ и получаемых покрытий можно судить по ИК-спектрам образцов в высокочастотной области. Так, в ИК-спектре исходного комплекса наблюдается среднеинтенсивная полоса алканового фрагмента  $\nu(\text{C}-\text{H})$  при  $3094 \text{ см}^{-1}$ , которая не смещается при введении  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2](\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в ЛКМ.

Данные механических испытаний показывают, что введение  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2](\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в состав акрилового ЛКМ на водной основе не ухудшает исходных свойств ЛКМ и несущественно изменяет его свойства (табл. 51). Использование ЛКМ без наполнителя  $\text{TiO}_2(\text{Ru})$  улучшает визуализацию термохромного перехода в покрытии.

Образец 1,5%-ного термохромного лакокрасочного покрытия меняет окраску с бледно-розовой на светло-серую при  $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ , т.е. изменение цвета термохромного ЛКМ смещается на 17 градусов в низкотемпературную область по сравнению с температурой СКО для  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2](\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Покрытие нетоксично, не имеет запаха, воздухопроницаемо, легко наносится на подложки в виде тонких пленок и быстро высыхает. Это позволяет использовать его в качестве термоиндикатора для визуального контроля температуры и делать метод определения изменения температуры более простым и рентабельным. Применение данных составов позволяет быстро и достаточно точно контролировать температурные колебания труднодоступных поверхностей любой формы и величины; обходиться без сложных операций и дорогих измерительных приборов; пригодны для измерения распределения тепловых нагру-

зок. Область применения включает изготовление рекламной продукции, документов с защищенной информацией, текстильную продукцию, сигнальные метки, игрушки и сувениры, термоиндикаторы.

Т а б л и ц а 51

**Сравнение свойств исходного ЛКМ и полученного термохромного ЛКМ,  
содержащего 1,5 % пигмента**

Свойство	Материал	
	ЛКМ	ЛКМ с пигментом
Внешний вид покрытия	Гладкое, однородное, матовое, светло-серого цвета	Гладкое, однородное, матовое, светло-розового цвета
Адгезия, балл	1	1
Эластичность, мм	1	1
Массовая доля нелетучих веществ, %	58,57	61,82
pH водного раствора ЛКМ	6,93	6,87

### 3.11.3. Перспективы применения в медицине

Препараты железа(II) необходимы для нормального функционирования гемоглобина, миоглобина, цитохромов, пероксидаз и каталаз. Являясь структурным компонентом гема, Fe(II) принимает участие в гемопоезе. Неудивительно, что комплексы железа(II) с витаминами группы В являются частыми компонентами аптечных БАДов (Фенюльс, Сорбифер, Элевит®Пронаталь, Ферроплекс, Соль Доктора Шюсслера №3 и др.).

В ходе биологического исследования (на базе Медицинской Академии, г. Благовещенск) нами было установлено несколько интересных фактов, показывающих биологическую активность  $[Fe\{HC(pz)_3\}_2]I_2$ . Для реального применения в качестве БАД необходимы дополнительные исследования.

#### 3.11.3.1. Определение перекисного окисления липидов в микросомах

Растворы  $[Fe\{HC(pz)_3\}_2]I_2$  обладают прооксидантным действием и способны инициировать перекисное окисление липидов (ПОЛ) без дополнительной активации. Показатели оптической плотности аскорбат-зависимого ПОЛ печени крыс составили для около 8% для 1 мг/мл и около 27% для 10 мг/мл, что указывает на двойственный эффект  $[Fe\{HC(pz)_3\}_2]I_2$ , т.е. он выступает и как слабый антиоксидант.

#### 3.11.3.2. Определение глюкозооксидазной активности

Установлено, что 1%-ый раствор  $[Fe\{HC(pz)_3\}_2]I_2$  выражено препятствует ферментативному окислению глюкозы *in vitro*. Так, внесение 0,1 мл 1%-ого раствора  $[Fe\{HC(pz)_3\}_2]I_2$  снижает прирост оптической плотности опытных проб, чувствительной к продуктам ферментативного окисления глюкозы сыворотки крови, практически на 65% (табл. 52) по отношению к

контрольным образцам. Предварительная инкубация  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{I}_2$  с ферментом (реагент) в течение 10 и 20 минут на данный показатель не влияет.

Учитывая многокомпонентность реакционной смеси и условия эксперимента, для установления конкретных молекул-мишеней для  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{I}_2$  необходимы дополнительные исследования.

Т а б л и ц а 52

**Влияние  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{I}_2$  на глюкозооксидазную активность  
(показатели оптической плотности, E)**

	До внесе- ния сыво- ротки	Без ин- куб*	10 мин инкуб **	20 мин инкуб **	$\Delta E$ без инкуб	$\Delta E$ 10 мин ин- куб	$\Delta E$ 20 мин ин- куб
контроль	0,000	0,268 0,284 0,275 0,279 0,270 0,287			0,277		
$[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{I}_2$	0,022 0,023 0,020 0,021 0,021 0,019	0,132 0,133 0,128 0,128 0,129 0,115	0,118 0,119 0,120 0,117 0,120 0,117	0,123 0,121 0,122 0,118 0,120 0,117	0,103	0,098	0,100

Примечание к табл. 52: \* - Без инкуб - без предварительной инкубации реагента и минералов (измерение проводится через 25 минут инкубации после внесения сыворотки); \*\* - 10 мин инкуб (20 минут инкуб) – имеется стадия прединкубации реагента с  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{I}_2$  в течение 10 (20) минут.

### 3.12. МАГНИТНО-АКТИВНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КОБАЛЬТА(II), НИКЕЛЯ(II) И МЕДИ(II)

#### 3.12.1. КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) С ИЗОКСАЗОЛАМИ

Новые N,O-гетероциклические соединения 3-(гидроксииминометил)-5-(2,5-диметилфенил)изоксазол (**izoxNOH**) и 3-амино-5-(4-метилфенил)изоксазол (**izoxNH<sub>2</sub>**) очевидно должны обладать адреномиметическим действием на периферическую нервную систему (поскольку они являются структурными аналогами таких психостимуляторов, как амфетамин и аминорекс). Они оказались нереакционноспособны в обычных условиях с солями железа(II), поэтому мы сочли целесообразным исследовать координационные возможности этих лигандов в реакциях комплексообразования Cu(II). При комплексообразовании возможно участие не только изоксазольного фрагмента, но и других функциональных групп.

Нами были синтезированы и исследованы новые координационные соединения меди(II) следующего состава:  $[\text{Cu}_2(\text{izoxNOH})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]$  [496],  $[\text{Cu}(\text{izoxNH}_2)_4\text{Cl}]\text{Cl}$ ,  $[\text{Cu}(\text{izoxNH}_2)_4(\text{NO}_3)_2]$  и  $[\text{Cu}(\text{izoxNH}_2)_3\text{SO}_4]$  [497]. Соединения исследованы методом монокристаллической рентге-

новской дифракции, электронной и ИК-спектроскопии, магнитометрии.

Комплексы Cu(II) с замещенными изоксазолами получены путем взаимодействия ацетонных растворов соли меди(II) и лиганда. В процессе разработки методик синтеза комплексов использовали различные соотношения металл–лиганд: 1:1, 1:2 и 1:3. Элементный анализ полученных фаз показал, что при всех соотношениях M и L выпадает фаза одного состава. Комплексы хорошо растворимы в этаноле, изопропаноле, ацетоне, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, нерастворим в бензоле, толуоле.

По данным РСА лиганд *izoxNOH* координируется к меди(II) по бидентатно-циклическому типу атомами азота гетероцикла и оксимной группировки с образованием пятичленного металлоцикла CuN<sub>2</sub>C<sub>2</sub>. При комплексообразовании не наблюдается диссоциации гидроксогруппы, к металлу координируется нейтральная молекула *izoxNOH*. Координационный полиэдр достраивается до почти правильной квадратной пирамиды атомами хлора, узел CuN<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> (рис. 184). Два иона меди(II) связаны двумя хлорид-ионами с образованием димера. Таким образом, один из ионов хлора каждого иона меди является концевым, а другой – мостиковым. Лиганды располагаются в одной плоскости, что приводит к плотной упаковке димерных молекул в пространстве (рис. 185).

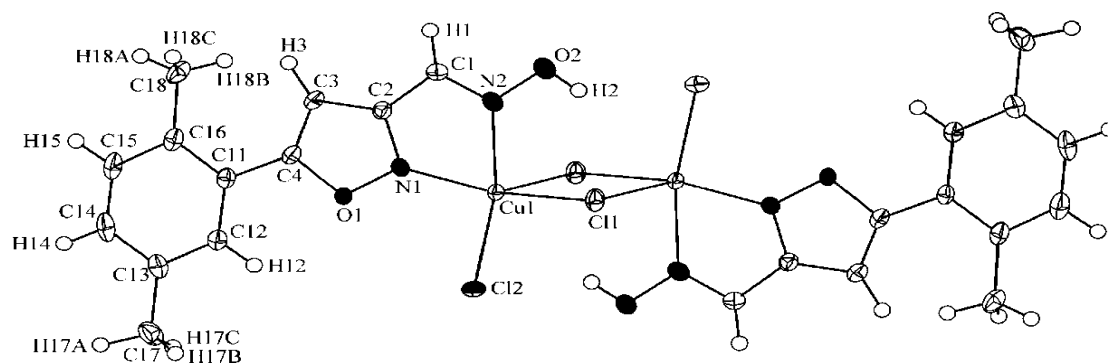


Рис. 184. Структура димера [Cu<sub>2</sub>(*izoxNOH*)<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]

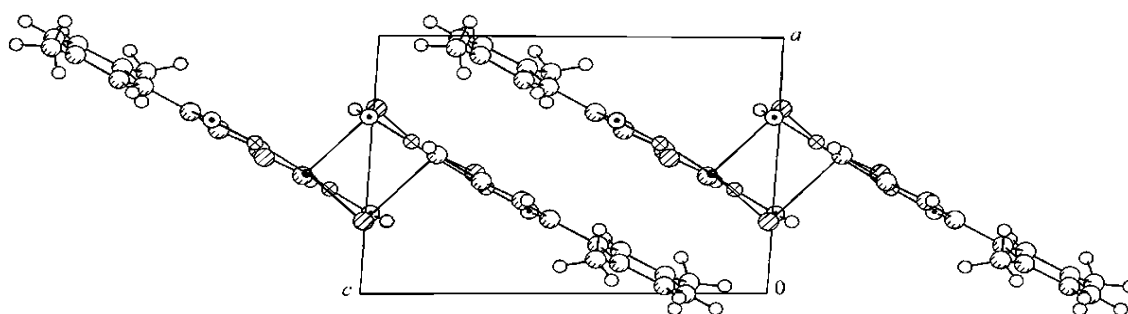
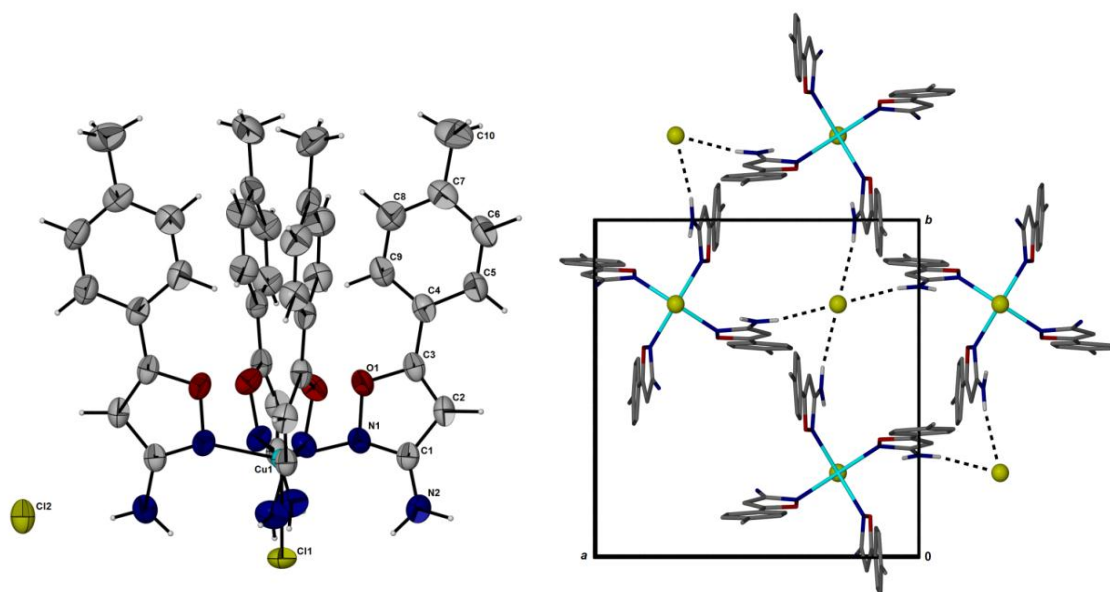


Рис. 185. Упаковка димерных молекул [Cu<sub>2</sub>(*izoxNOH*)<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] в пространстве

По данным РСА в комплексе [Cu(*izoxNH*)<sub>4</sub>Cl]Cl (рис. 186) координационный узел CuN<sub>4</sub>Cl реализуется за счет координации четырех монодентатных лигандов, координирующихся атомом азота гетероцикла, и одного из хлорид-ионов. Все четыре лиганда ориентированы в *цис*-положении по отношению к соответствующей координационной плоскости N(4),



а хлорид находится в противоположном апикальном положении. Атом Cu находится вне координационной плоскости N(4) на 0,426 Å в направлении пятого лиганда, то есть хлоридного аниона. Таким образом, координационный полиэдр представляет собой тетрагональную пирамиду. Атомы Cu и C11 расположены на оси 4, а атом Cl2 находится в центре инверсии. Некоординированный хлорид-ион находится между четырьмя амино-группами на расстоянии Cl2...N2 3.386 Å, что может рассматриваться как слабая водородная связь. Центры комплексных катионов и анионы внешней сферы образуют две примитивные взаимопроникающие решетки, подобные CsCl. Структура представляет собой псевдослои, между которыми имеются стекинговые взаимодействия между плоскими лигандами соседних комплексных катионов (расстояние между плоскостями лигандов составляет 3,434 Å).



**Рис. 186.** Структура комплекса  $[\text{Cu}(\text{izoxNH}_2)_4\text{Cl}]\text{Cl}$  и фрагмент упаковки в проекции на плоскость  $ab$

Кристаллическая структура комплекса  $[\text{Cu}(\text{izoxNH}_2)_4(\text{NO}_3)_2]$  (рис. 187) состоит из изолированных молекул. Четыре лиганда монодентатно координируются атомом азота гетероцикла к меди. Органические лиганды расположены попарно над и ниже координационной плоскости  $\text{CuN}_4$ . Координационный узел  $\text{CuN}_4\text{O}_2$  реализуется за счет монодентатной координации обеих нитрато-групп с расстояниями Cu-O (2,480 (2) Å). Линия O1N-Cu1-O1Ni (1-x, 1-y, -z) отклоняется от плоскости нормали к координате  $\text{CuN}_4$  с углом 7,5°. Внутримолекулярные водородные связи между кислородом нитратной группы и аминогруппой лиганда N22-H22A...O3Ni (расстояние N22...O3Ni 2,977 Å) стабилизируют структуру. Оба независимых лиганда образуют стекинговые взаимодействия с соседними комплексами. Укладка довольно слабая из-за больших сдвигов в плоскости лиганда, но расстояния между плоскостями лиганда характерны для стекинговых взаимодействий (3,19 и 3,29 Å для двух лигандов) [498,499]. Центры комплексов образуют однослойную гексагональную насадку в плоскости  $bc$ .

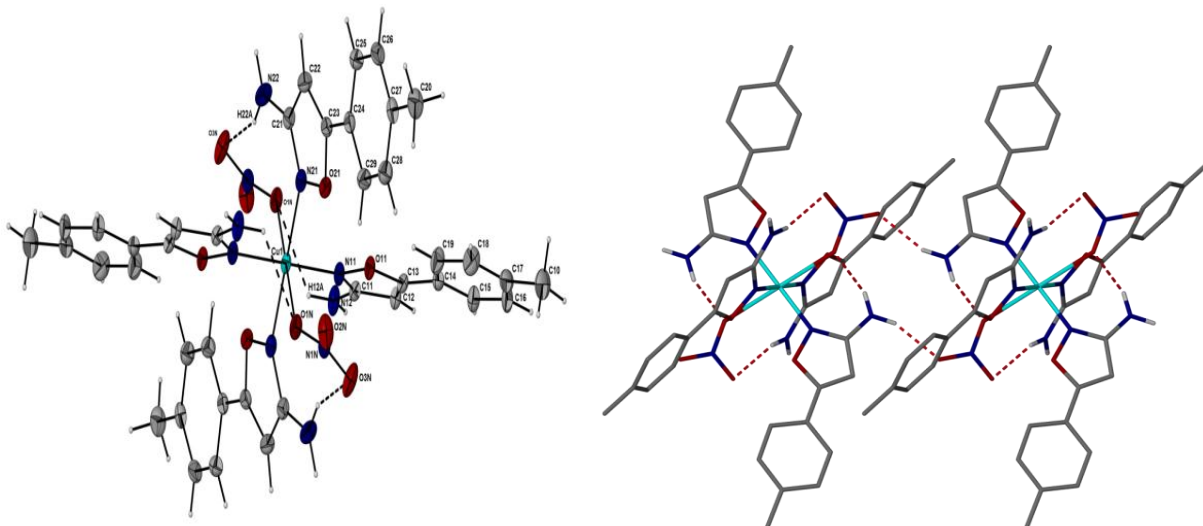
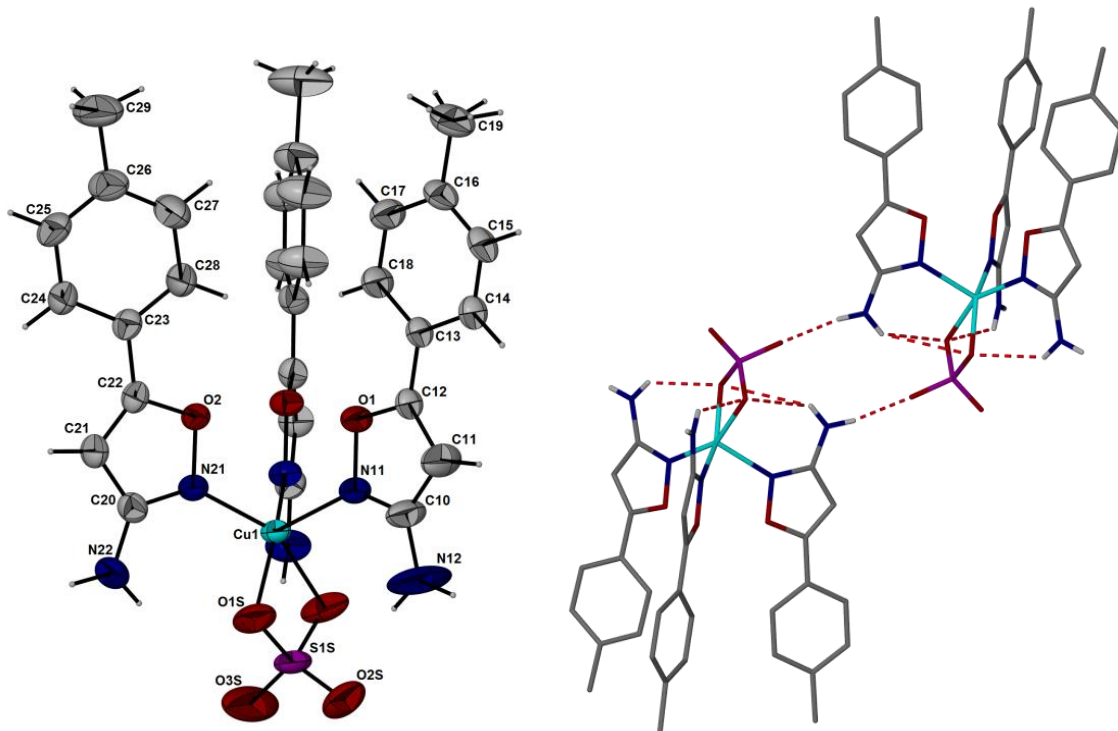


Рис. 187. Структура комплекса  $[\text{Cu}(\text{izoxNH}_2)_4(\text{NO}_3)_2]$  и фрагмент ее упаковки вдоль оси  $a$

Кристаллическая структура комплекса  $[\text{Cu}(\text{izoxNH}_2)_3\text{SO}_4]$  (рис. 188) также состоит из изолированных молекул. Координационный узел  $\text{CuN}_3\text{O}_2$  образован тремя атомами N, принадлежащими трем молекулам лиганда, и двумя атомами O бидентатно-координированного сульфат-аниона. Координационные полиэдры представляют собой искаженную тетрагональную пирамиду с атомом N в апикальном положении. Основой координационной пирамиды является трапеция с неодинаковыми основаниями O–O 2,297 Å (оба атома относятся к одному и тому же аниону) и N–N, 3,003 Å. Атом Cu приподнят над основанием пирамиды на расстояние 0,39 Å. Первый лиганд расположен на центре симметрии  $m$  (с координатами 0,  $y$ ,  $z$ ). Вторым лигандом соединяет молекулярные комплексы с помощью слабых стечинговых взаимодействий в направлении оси  $a$ . Вся упаковка является псевдослоистой в плоскости  $ac$  с чередующимися гидрофобными органическими (толил) частями и гидрофильными координационными ядрами.

Отметим, что бензольное и изоксазольное кольца расположены под углом друг к другу как в некоординированном состоянии, так и в координированном. Угол между плоскостями колец изменяется в диапазоне 4,0-14,5° для различных соединений.

В ИК-спектрах полученных координационных соединений в области 1545-1465  $\text{cm}^{-1}$  наблюдаются полосы валентно-деформационных колебаний изоксазольного кольца, которые смещены в высокочастотную область на  $\sim 10\text{-}20 \text{ cm}^{-1}$  по сравнению с их положением в спектре лиганда, что свидетельствует о координации гетероцикла к ионам меди(II). Значительное смещение полос в области 1320-710  $\text{cm}^{-1}$  спектрах комплексов также вызвано координацией (табл. 53). Волновые числа полос поглощения  $\nu_1(\text{NO}_3^-) = 990 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2(\text{NO}_3^-) = 824 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3(\text{NO}_3^-) = 1398$  и  $1316 \text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta\nu_3=82 \text{ cm}^{-1}$ );  $\nu_4(\text{NO}_3^-) = 782 \text{ cm}^{-1}$ ; и  $\nu_1(\text{SO}_4^{2-}) = 933 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3(\text{SO}_4^{2-}) = 1253$ ,  $1154$  и  $1122 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_4(\text{SO}_4^{2-}) = 654$  и  $607 \text{ cm}^{-1}$  свидетельствуют о внутрисферном положении монодентатного нитрат-иона и бидентатно-циклического сульфат-иона [482,500,501].

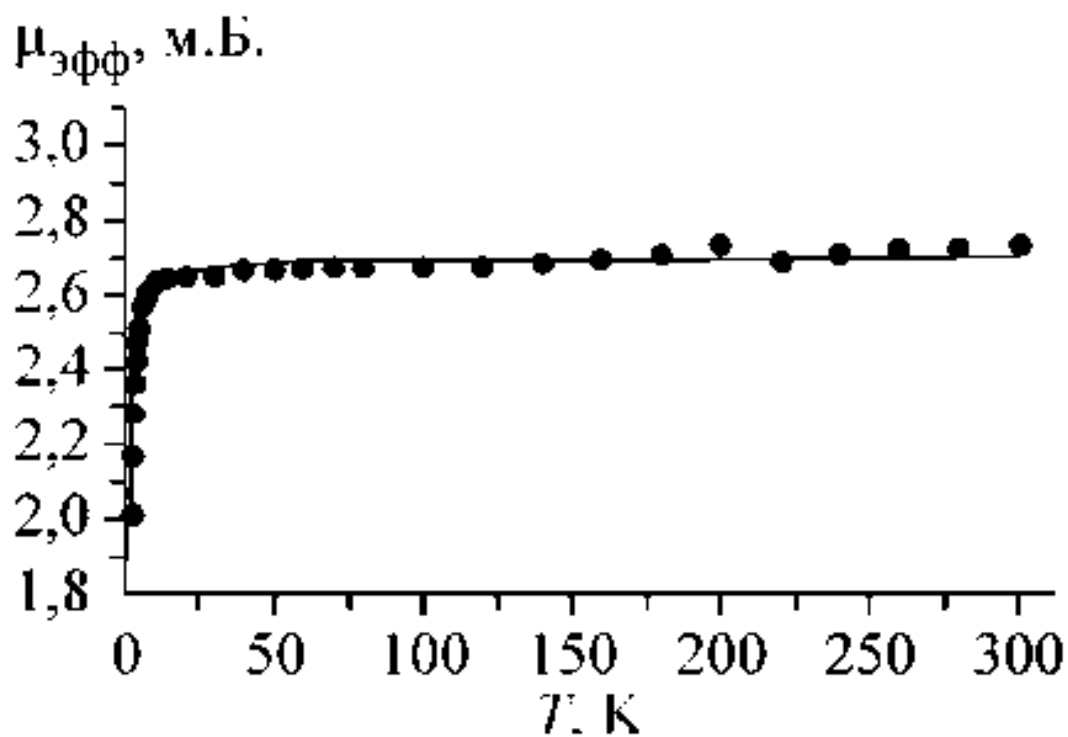


**Рис. 188.** Структура комплекса  $[\text{Cu}(\text{izoxNH}_2)_3\text{SO}_4]$  и фрагмент ее упаковки с указанием водородных связей

Зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для комплекса хлорида меди(II) с  $\text{izoxNOH}$  представлена на рис. 189. Высокотемпературное значение  $\mu_{\text{эфф}}$  составляет 2,73 М.Б., что хорошо согласуется с теоретическим чисто спиновым значением 2,70 М.Б. для двух невзаимодействующих парамагнитных центров со спином  $S = 1/2$  и  $g = 2,2$ . При понижении температуры до 20 К величина  $\mu_{\text{эфф}}$  практически не меняется. Ниже 20 К происходит резкое уменьшение величины  $\mu_{\text{эфф}}$ , что указывает на наличие антиферромагнитных обменных взаимодействий. Оценку параметров обменных взаимодействий проводили с использованием модели обменно-связанных димеров [502] с учетом межкластерных обменных взаимодействий [503]. Полученные значения обменного параметра  $J/k$ , межмолекулярного взаимодействия  $z'J/k$  и  $g$ -фактора равны -1,6 К, 0,26 К и 2,2 соответственно.

**Основные полосы поглощения ( $\text{см}^{-1}$ ) комплексов меди(II)  
с 3-(гидроксииминометил)-5-(2,5-диметилфенил)изоксазолом (izoxNOH)  
и 3-амино-5-(4-метилфенил)изоксазолом (izoxNH<sub>2</sub>)**

izoxNOH	izoxNH <sub>2</sub>	Комплекс				Соотнесение
		[Cu <sub>2</sub> (izoxNOH) <sub>2</sub> (μ-Cl) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	[Cu(izoxNH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> Cl]Cl	[Cu(izoxNH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	[Cu(izoxNH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> ]	
	3458, 3321, 3211, 3137		3405, 3284 3188, 3156	3469, 3422, 3311, 3207, 3135	3411, 3336, 3226, 3130	$\nu(\text{N-H})$ , $\nu(\text{C-NH}_2)$
3229						$\nu(\text{O-H})$
	2952, 2921, 2854		2927, 2856	3035, 2976, 2922, 2850	2923, 2859	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1636		1640				$\nu(\text{C=N})$
	1631, 1567		1629, 1566	1629, 1570	1628, 1570	R (-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -)
1602, 1586, 1497	1528, 1495, 1462	1610, 1561, 1503	1540, 1473	1544, 1474	1535, 1465	R(изоксазол)
	1316, 1268		1317, 1266	1271	1319, 1300	$\delta(\text{C-C})$
	1117, 1051		1184, 1145, 1120, 1058, 1020	1186, 1123, 1058, 1043, 1022	1066	$\delta(\text{C-O})$
	941, 902		937, 880	943, 883	933	$\delta(\text{N-O})$
	827, 784		821, 789	824, 782	833, 776	$\delta(\text{C-N})$
	724		716	731, 714	722	$\delta(\text{C-H})$



**Рис. 189.** Зависимость эффективного магнитного момента [Cu<sub>2</sub>(izoxNOH)<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] от температуры. Точки — экспериментальные значения, сплошная линия — расчет

Как было показано ранее [417], слоистые материалы проявляют ферромагнитный обмен внутри слоя, а величина взаимодействия обратно пропорциональна длине расстояния Cu...Cl. Ортогональность орбиталей в магнитном суперобменном пути обычно приводит к ферромагнитному обмену. Когда угол Cu...Cl...Cu больше 90°, могут возникнуть конкурирующие ферромагнитные и антиферромагнитные вклады в магнитный обмен.

Температурные зависимости эффективных магнитных моментов для комплексов меди(II) с  $\text{izoxNH}_2$  показаны на рис. 190. Значения  $\mu_{\text{эфф}}$  при 300 К варьируются в пределах 1,8-1,9 М.Б., что несколько выше теоретического значения чистого спина 1,73 М.Б. для одного парамагнитного центра со спином  $S = 1/2$  при  $g = 2$ . Поведение исследуемых образцов существенно различается с понижением температуры.

Так, в соединении  $[\text{Cu}(\text{izoxNH}_2)_4\text{Cl}]\text{Cl}$  наблюдается увеличение магнитного момента при охлаждении. Зависимость  $\chi^{-1}(T)$  подчиняется закону Кюри-Вейсса в интервале температур 15-300 К с параметрами  $C=0,44 \text{ К}\cdot\text{см}^3/\text{моль}$  и  $\Theta=1,0 \text{ К}$ . Величина константы Кюри  $C$  соответствует для одного иона Cu(II) с  $g = 2,17$ . Постоянная Вейса  $\Theta$  указывает на преобладающие ферромагнитные обменные взаимодействия между спинами ионов Cu(II). Уменьшение  $\mu_{\text{эфф}}$  ниже 8 К вызвано слабым антиферромагнитным обменным взаимодействием. Подходящего уравнения для правильной оценки обменного параметра не найдено; его можно оценить как  $|J| < 2 \text{ см}^{-1}$ . Структурные единицы комплекса объединены в 2D-сеть через хлорид-ион. Угол Cu1...Cl2...Cu1A равен 92,65°, расстояние Cu...Cu составляет 9,756 Å и приводит к ферромагнитному обмену. Другой путь суперобмена существует, когда угол Cu...Cl...Cu сравним с 155,15°, расстояние Cu...Cu заметно больше (13,17 Å), что приводит к антиферромагнитному обмену.

В комплексе  $[\text{Cu}(\text{izoxNH}_2)_4(\text{NO}_3)_2]$  наблюдается понижение магнитного момента при охлаждении, т.е. антиферромагнитное взаимодействие между парамагнитными ионами (расстояние Cu...Cu составляет 9,287 Å в линейной цепи с H-связью). Образец  $[\text{Cu}(\text{izoxNH}_2)_3\text{SO}_4]$  также введет себя как очень слабый антиферромагнетик (расстояние Cu...Cu равно 9,315 Å в H-связанном димере).

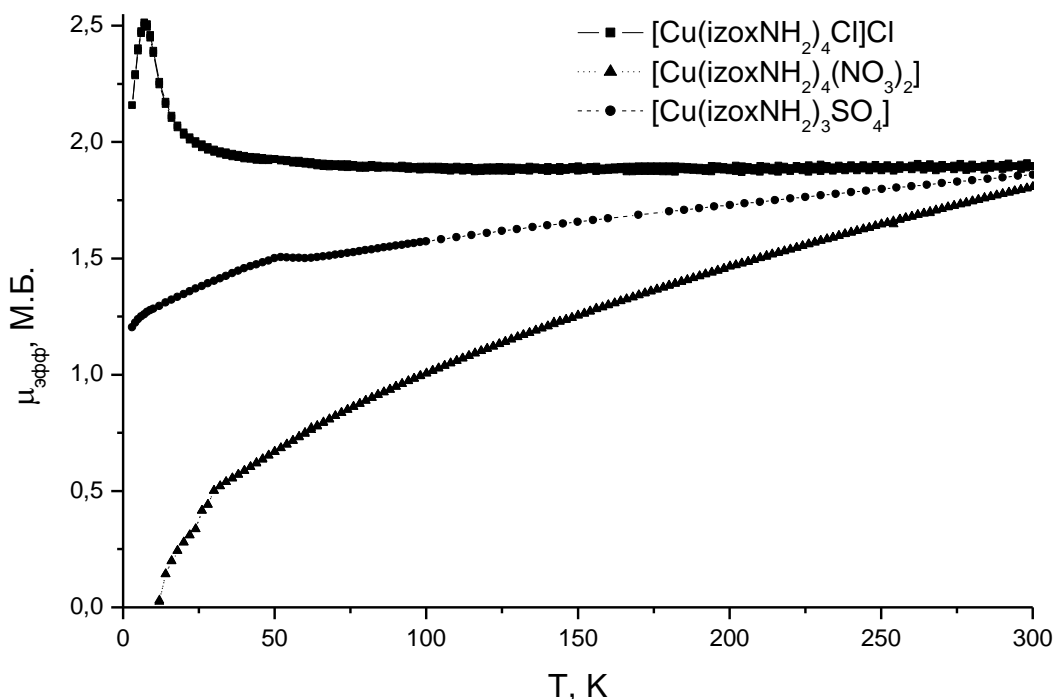


Рис. 190. Кривые зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  комплексов меди(II) с 3-амино-5-(4-метилфенил)изоксазолом ( $\text{izoxNH}_2$ )

### 3.12.2. КОМПЛЕКС МЕДИ(II) С 4-ИОДО-3,5-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛОМ

По данным РСА ( $P2_1/c$ :  $a = 4.2057(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 18.0209(18) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.0800(13) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92.33(0)^\circ$ ,  $V = 990.5(2) \text{ \AA}^3$ ) в синтезированном нами комплексе хлорида меди(II) с 4-иодо-3,5-диметилпиразолом (**Ime<sub>2</sub>pz**) состава  $[\text{Cu}(\text{Ime}_2\text{pz})_2\text{Cl}_2] \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  ближайшее окружение иона меди состоит из двух атомов азота пиразольных циклов двух лигандов и двух хлорид-анионов, образуя квадратную координационную сферу с небольшим ромбическим искажением (угол  $82^\circ$ ) (рис. 191). Плоскость пиразольного кольца повернута относительно плоскости комплекса на  $64,7^\circ$ , причем все пиразольные фрагменты ориентированы параллельно друг другу на расстоянии  $4,20 \text{ \AA}$ , но стекинг-взаимодействия не благоприятны из-за смещения центров колец.

Координационный полиэдр меди достраивается до октаэдрического хлорид-ионами соседних молекул комплекса (рис. 192). Расстояние ( $d(\text{Cu}_1-\text{Cl}_{1i}) = 3,521(2) \text{ \AA}$ ,  $i = -x, -y, 1-z$ ) для таких нековалентных взаимодействий больше, чем сумма ионных радиусов для  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cl}^-$ , но они образуют ориентированные стопки/стеки квадратных комплексов в направлении наименьшего параметра ячейки  $a$ , а затем стеки образуют почти гексагональную упаковку стержней в плоскости  $bc$  с каналом внутри стержней (рис. 193). Каналы частично заняты молекулами неупорядоченного растворителя (этанола).

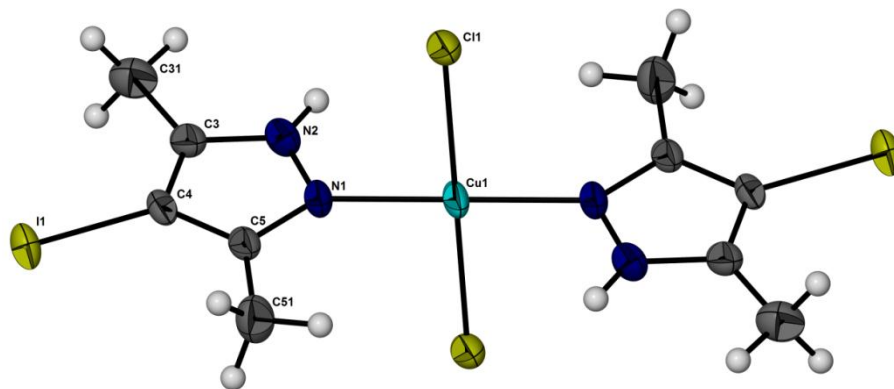


Рис. 191. Структура координационного полиэдра  $\text{CuN}_2\text{Cl}_2$

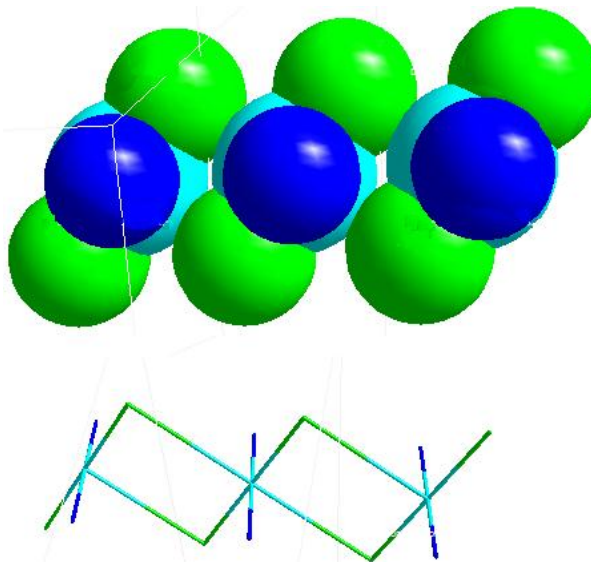


Рис. 192. Координационный узел (4+2)  $\text{CuN}_2\text{Cl}_4$

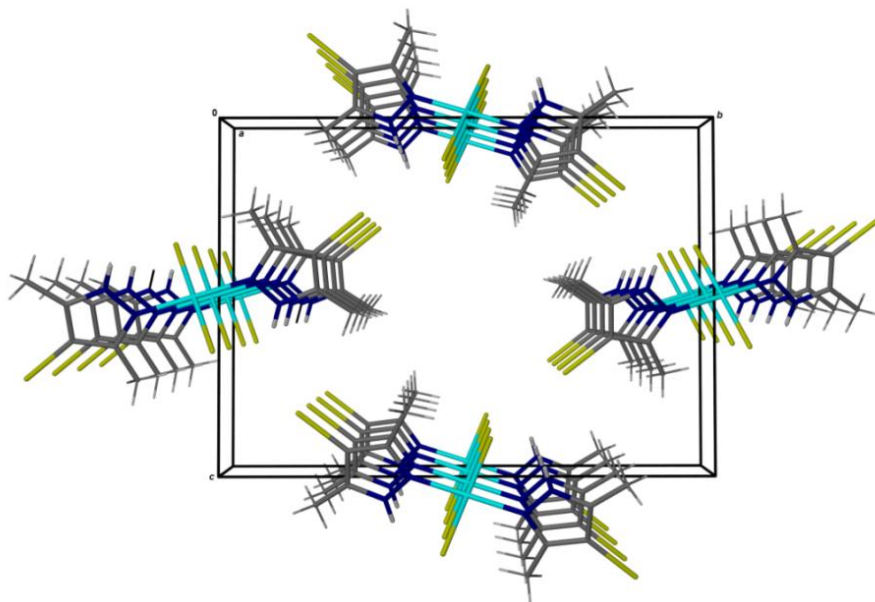


Рис. 193. Кристаллическая структура комплекса  $\text{Cu}(\text{Ime}_2\text{pz})_2\text{Cl}_2$

Согласно данным ИК-спектроскопии полоса, соответствующая крутильным колебаниям пиразольного кольца, расположенного на  $700\text{ см}^{-1}$  для 3,5-диметил-1Н-пиразола, смещается на  $40\text{ см}^{-1}$  в область более низких частот в случае успешного протекания реакции иодирования.

А в ИК-спектре полученного комплекса меди(II) практически все колебательные полосы пиразольных колец в диапазоне 1600-1400 см<sup>-1</sup> смещены в высокочастотную область в среднем на 10-15 см<sup>-1</sup> по сравнению со спектром лиганда, это подтверждает координацию пиразола к меди(II).

Зависимость намагниченности от приложенного поля изучена в диапазоне от 0 до 50 кЭ при 1,8 К, её величина достигала максимума 3,400 см<sup>3</sup>/моль при 50 кЭ, что чуть больше половины ожидаемого момента насыщения. Данные почти линейны по всему диапазону поля, но имеют небольшой загиб вверх, как и ожидалось для низкоразмерного антиферромагнетика. Зависимости  $\chi(T)$  и  $\chi T(T)$  в поле 1 кЭ измерены в интервале температур 1,8-310 К и показаны на рис. 194. Заметное уменьшение  $\chi T$  при понижении температуры ниже 50 К указывает на антиферромагнитные взаимодействия внутри образца (малая аномалия около 50 К в  $\chi T(T)$  обусловлена наличием следовых количеств O<sub>2</sub> в образце). Во вставке на рис. 194 также можно видеть, что максимум  $\chi$  достигается только при самых низких температурах. Кристаллическая структура предполагает наличие галогенидной би-мостиковой цепи как вероятного пути суперобмена, и, таким образом, данные подходят к единой линейной цепной модели Гейзенберга [504] (как с коррекцией Кюри-Вейсса, так и без нее для учета возможных межцепочечных взаимодействий, табл. 54).

Результаты расчетов хорошо согласуются друг с другом и указывают на наличие однородной антиферромагнитной цепи Гейзенберга  $S = \frac{1}{2}$  с межцепочечными взаимодействиями порядка 10% внутрицепочечного обмена [505]. Качество расчета несколько улучшилось за счет учета вклада Кюри-Вейсса для межцепочечных взаимодействий. Небольшие различия между значениями, полученными из расчетов  $\chi(T)$  по сравнению с  $\chi T(T)$  не являются чем-то необычным для процедуры наименьших квадратов, где больший вес придается более высокотемпературным данным в  $\chi T(T)$ , в то время как больший вес в  $\chi(T)$  задается низкотемпературным данным. Результаты расчетов приводят к общему обмену  $J = -3,7(6)$  К внутри цепей и значению  $\theta = -0,6(4)$  К и хорошо согласуются в пределах погрешности эксперимента.

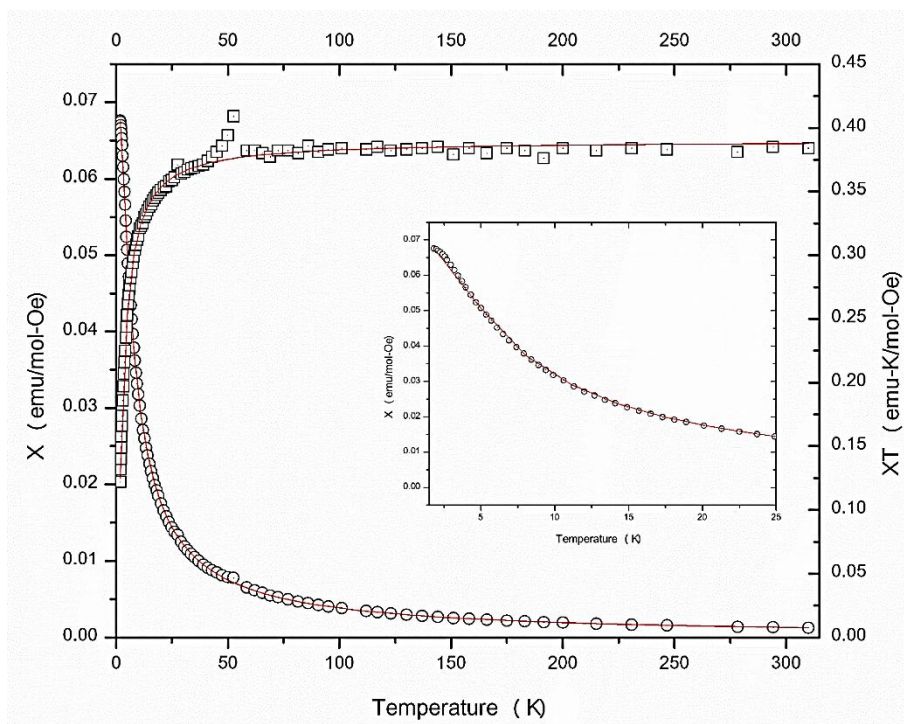
Т а б л и ц а 54

**Установленные магнитные параметры для соединения Cu(Ime<sub>2</sub>pz)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·0,5C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH**

Модель расчета	$C$ (emu-K/mol-Oe)	$J$ (К)	$\theta$ (К)	$p$ (%)
$\chi$ , 1D-chain	0.395(2)	-3.9(1)		7.6(2)
$\chi$ , 1D-chain with CW	0.392(1)	-3.1(1)	-0.73(9)	9.4(3)
$\chi T$ , 1D-chain	0.399(2)	-4.2(2)		10(2)
$\chi T$ , 1D-chain with CW	0.390(2)	-3.7(6)	-0.4(4)	10(2)

$C$  - постоянная Кюри,  $J$  - константа обмена,  $\theta$  - постоянная Вейсса,  $p$  - парамагнитная примесь.





**Рис. 194.** График  $\chi(T)$  ( $\circ$ ) и  $\chi T(T)$  ( $\square$ ) для  $\text{Cu}(\text{Imepz})_2\text{Cl}_2 \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .  
На вставке показан график  $\chi(T)$  от 1-20 К вблизи максимума пика  $\chi$

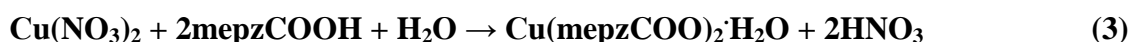
### 3.12.3. КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА(II), НИКЕЛЯ(II) И МЕДИ(II) С КАРБОКСИПИРАЗОЛАМИ

Карбоксипиразолы как лиганды координируются к металлу за счет карбоксильной группы и азота кольца, поэтому исследованы их комплексообразование в реакциях с Cu(II), Co(II), Ni(II), с которыми возможно образование мооядерных, биядерных или полиядерных комплексов.

Нами синтезированы новые комплексы кобальта(II), никеля(II), меди(II) [506] на основе 5-метоксикарбонил-3-метилпиразола (**mepzCOOme**) следующих составов:  $[\text{Co}(\text{mepzCOOme})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ ,  $[\text{Ni}(\text{mepzCOOme})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ ,  $[\text{Cu}(\text{mepzCOO})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Комплексы получены из подкисленных водно-этанольных растворов по схемам:



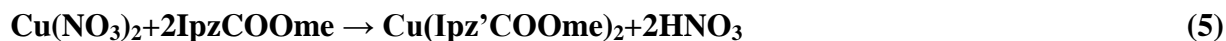
Соединение состава  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{pzCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [322] было выделено двумя способами – по реакции этанольных растворов нитрата меди и 3(5)-карбокси-5(3)-метилпиразола (**mepzCOOH**):



или путем взаимодействия нитрата меди(II) с 3(5)-метоксикарбонил-5(3)-метилпиразола в том же растворителе:



Пиразолы обладают ароматическими свойствами благодаря шести p-электронной сопряженной системе. Наибольшая электронная плотность сосредоточена в положении 4 пиразольного кольца, поэтому введение акцептора (иода) в это положение увеличивает кислотные свойства NH-фрагмента пиррольной группировки. В результате диссоциации лиганда пиразолат-ионы способны связываться с ионами меди(II) в комплексы различного состава. Нами были синтезированы два новых комплекса меди(II) на основе 5-метоксикарбонил-4-иодопиразола (**IpzCOOMe**):



Для синтеза комплексов использовали стехиометрические мольные соотношения металл:лиганд = 1:2. Элементный анализ показал, что это мольное соотношение сохраняется и в полученных фазах. Комплекс  $\text{Cu}_4(\text{Ipz}'\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  образовался в результате гидролиза при длительном выдерживании водного раствора комплекса  $\text{Cu}(\text{Ipz}'\text{COOMe})_2$  при комнатной температуре. Полученные комплексы растворимы в воде, менее растворимы в этаноле, ацетоне, не растворимы в хлороформе, бензоле. При хранении на воздухе при комнатной температуре все они устойчивы в течение длительного времени (более 3 лет). Соединения изучены с помощью методов РСА, РФА, электронной и ИК-спектроскопии и статической магнитной восприимчивости.

Процесс гидролиза сложноэфирной группы лиганда (в реакциях 2, 4, 6) в отсутствие минеральных кислот является достаточно неожиданным. Следует отметить, что даже в водных растворах серной кислоты при нагревании до 80 °С производные пиразола с метоксикарбонильными группами в 3- и (или) 5-положении цикла гладко иодируются без затрагивания сложноэфирных функций [414]. Можно предположить, что гидролиз сложноэфирной группы обусловлен каталитическим влиянием иона меди(II). Подробнее каталитическое действие  $\text{Cu}^{2+}$  (кислоты Льюиса) описано в обзоре [507].

Содержание воды определяли по данным термического анализа. Начало потери массы на кривых ТГ комплексов кобальта и никеля наблюдается при ~120 °С, что соответствует удалению двух молекул воды из их состава. Для комплексов меди потеря массы начинается при 70 °С.

По данным РФА комплексы кобальта(II) и никеля(II)  $[\text{M}(\text{merzCOOMe})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$  изоструктурны. По данным РСА они имеют мооядерное строение (рис. 195). 5-Метоксикарбонил-3-метилпиразол координируется к кобальту бидентатно-циклически за счет атомов N(2) пиразольного цикла и O карбонильной группы с образованием пятичленного металлоцикла  $\text{CoNOC}_2$ . Координационный полиэдр атома кобальта дополняется до октаэдрического атомами кислорода двух молекул воды, узел  $\text{CoN}_2\text{O}_4$ . Комплексные катионы образуют сеть водородных связей с нитрат-анионами, расстояния  $\text{O}(\text{H}_2\text{O}) \dots \text{O}(\text{NO}_3)$  2,8–2,9 Å.

При этом для этих анионов наблюдается незначительное искажение симметрии – уменьшение одной из связей N–O и увеличение противоположного к ней угла. Значительных искажений геометрических параметров октаэдра не наблюдается. Дифрактограмма комплекса кобальта хорошо согласуется с рассчитанной из данных РСА, что свидетельствует о соответствии исследованного монокристалла и синтезированного поликристаллического образца.

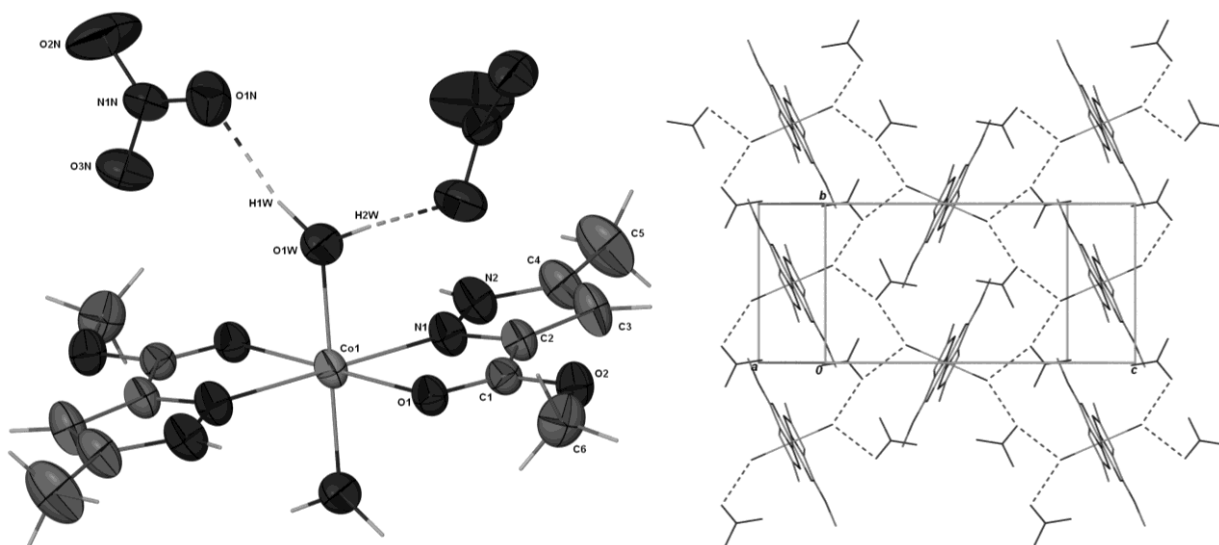
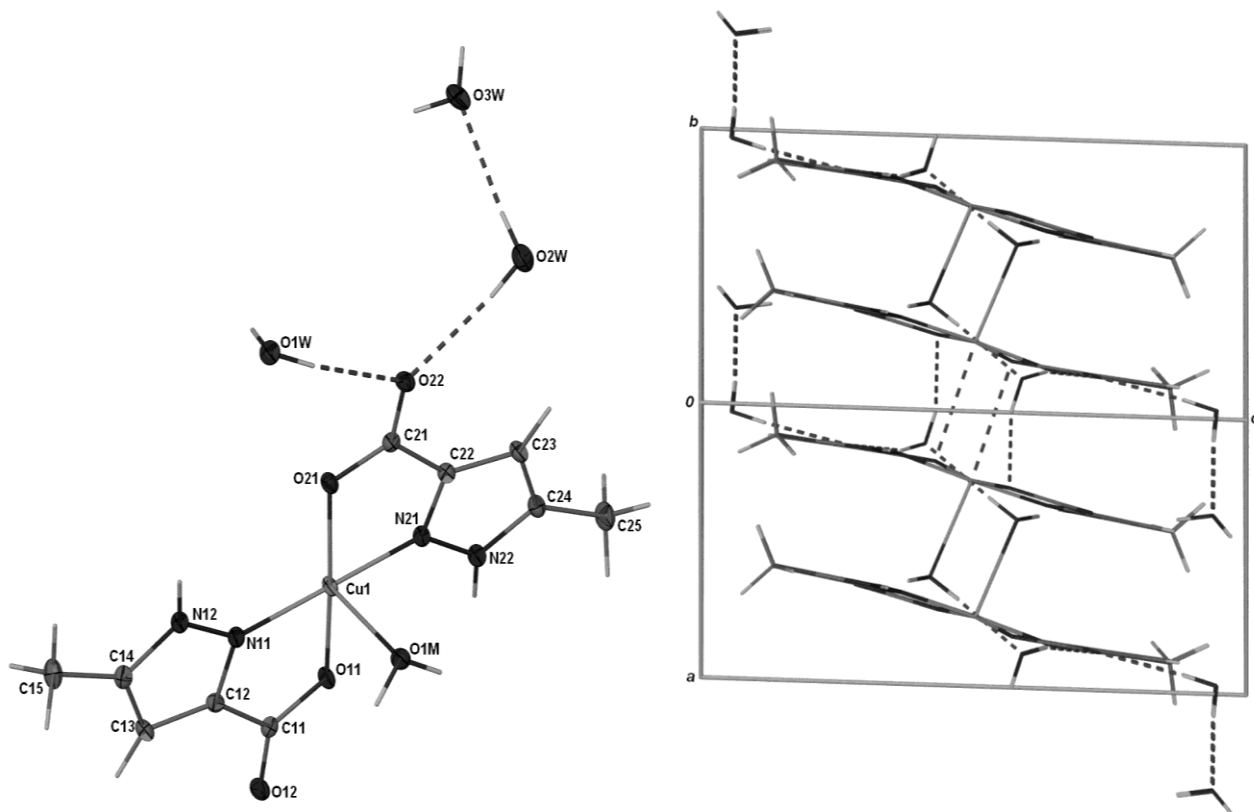


Рис. 195. Структура формульной единицы комплекса  $[\text{Co}(\text{mepzCOOMe})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$  и проекция его кристаллической структуры на плоскость  $bc$

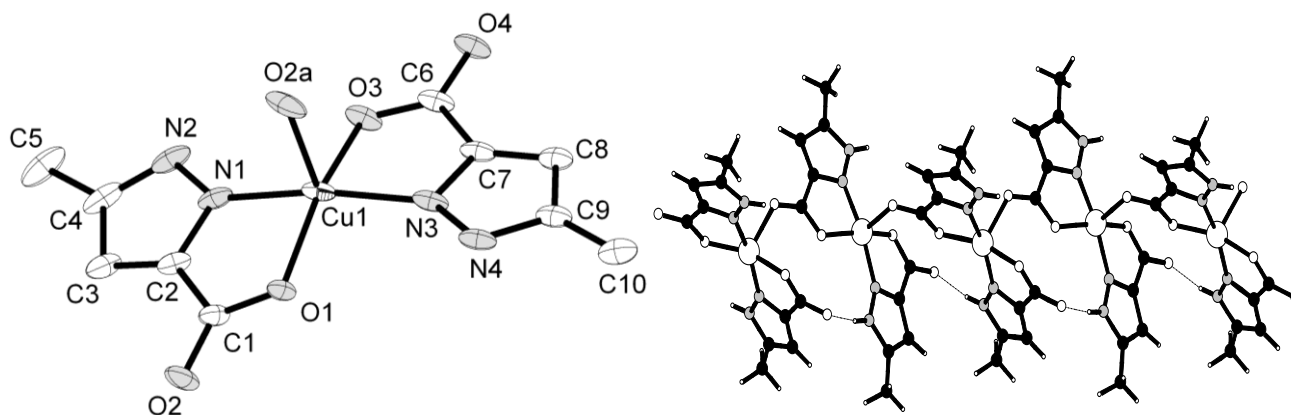
По данным РСА комплекс  $[\text{Cu}(\text{mepzCOO})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  имеет мооядерное строение (рис. 196). 5-карбоксит-3-метилпиразол, образовавшийся в результате гидролиза  $\text{mepzCOOMe}$ , координируется к атому меди бидентатно-циклически за счет атомов N(2) пиразольного цикла и O карбоксильной группы с образованием пятичленного металлоцикла  $\text{CuNOC}_2$ . Координационный полиэдр атома меди – квадратная пирамида, узел  $\text{CuN}_2\text{O}_3$  образуется за счет координации двух молекул лиганда и молекулы воды. При этом координационный полиэдр может быть дополнен до сильно искаженного октаэдра со стороны основания пирамиды на более далеком ( $\sim 2.94 \text{ \AA}$ ) расстоянии атомом кислорода 5-карбоксит-3-метилпиразола, координированного к соседнему комплексу. Интересно отметить, что второй атом кислорода карбоксильной группы одной из координированных молекул лиганда образует «внутримолекулярную» водородную связь с молекулами кристаллизационной воды. Нейтральные молекулы связаны между собой посредством водородных связей  $\text{N}(\text{H}) \dots \text{O}(\text{COO})$ , а также через сольватные молекулы воды  $(\text{HO})\text{H} \dots \text{O}(\text{COO})$ .



**Рис. 196.** Строение независимой части комплекса  $[\text{Cu}(\text{mepzCOO})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и проекция его кристаллической структуры в направлении  $[1\ 1\ 0]$

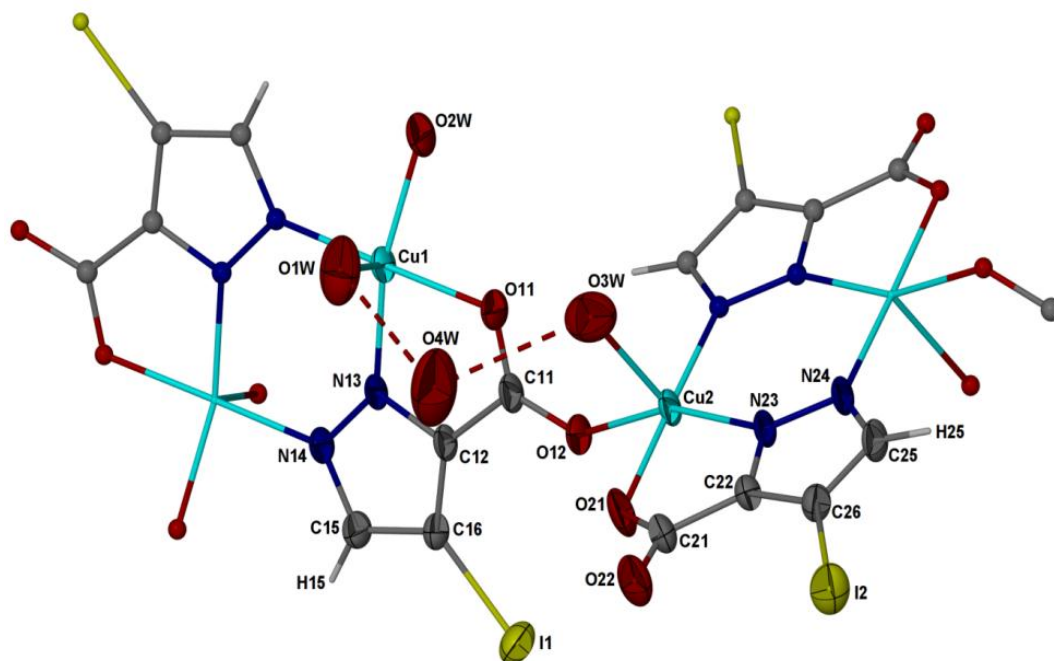
Отметим, что дифрактограмма  $\text{Cu}(\text{mepzCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [322] заметно отличается от вышеописанного моноядерного комплекса  $[\text{Cu}(\text{mepzCOO})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [506]. По данным PCA  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{pzCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  имеет цепочечное строение. 3-метил-5-карбоксилатопиразол координируется к меди двумя разными способами (рис. 197). Одна кристаллографически независимая молекула лиганда координируется к атому  $\text{Cu}(\text{II})$  бидентатно-циклически за счет атомов  $\text{N}(2)$  пиразольного цикла и кислорода карбоксилатной группы. Вторая кристаллографически независимая молекула лиганда выполняет тридентатно-мостиковую функцию. В экваториальной плоскости координация осуществляется через пиридиновый атом  $\text{N}(2)$  пиразола и атом  $\text{O}$  карбоксилатной группы с образованием пятичленного металлоцикла  $\text{CuNOC}_2$ . Атом  $\text{O}$  лиганда присоединяется к соседнему иону меди(II) с образованием бесконечной линейной цепочки. Интересно отметить, что второй атом кислорода карбоксильной группы бидентатно-циклически координированной молекулы лиганда образует «внутримолекулярную» водородную связь с протонированным атомом азота пиразольного цикла, координированного к соседнему по цепочке атому меди, расстояния  $\text{N}(\text{H}) \dots \text{O}(\text{COO})$  составляют  $2,731(3) \text{ \AA}$ . Координационный полиэдр атома меди – квадратная пирамида, узел  $\text{CuN}_2\text{O}_3$ . Различная координация не приводит к значимому изменению геометрических параметров молекулы лиганда. Нейтральные цепочки  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{pzCOO})_2]_\infty$  расположены вдоль направления  $[001]$ . Они связаны между собой посредством водородных связей между соседними цепочками (расстояния  $\text{N}(\text{H}) \dots \text{O}(\text{COO})$   $2,731(3) \text{ \AA}$ ), а также через сольватные молекулы воды, расстояния  $\text{N}(\text{H}) \dots \text{O}(\text{H}_2\text{O})$   $2,704(4) \text{ \AA}$ . Кроме того, между пиразольными циклами, содержащими атом

N(1), реализуются  $\pi$ - $\pi$  стекинговые взаимодействия. Данные циклы симметрично связаны центром инверсии пр.гр. C2/c, что обеспечивает их строгую параллельность, причем расстояния между плоскостями циклов составляют 3,42 Å. Таким образом, выполняются два основных структурных критерия существования  $\pi$ - $\pi$  стекинга [508]. Бидентатно координированный лиганд в стекинговых взаимодействиях не участвует.



**Рис.197.** Фрагмент структуры  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{pzCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и вид цепочки  $\{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{pzCOO})_2\}$ , идущей в направлении  $[001]$ . Атомы водорода не показаны для ясности. Пунктиром показаны внутримолекулярные водородные связи  $\text{NH}(\text{pz}) \dots \text{O}(\text{COO})$  длиной 2,731(3) Å

По данным РСА полученный по реакции 6 полимерный комплекс  $\text{Cu}_4(\text{Iprz}'\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется в триклинной сингонии, пространственная группа  $P -1$ ,  $a=6.7082(4)$  Å,  $b=9.3388(6)$  Å,  $c=12.8050(7)$  Å,  $\alpha = 86.67^\circ$ ,  $\beta=84.06^\circ$ ,  $\gamma=81.72^\circ$ ,  $V=788.79(39)$  Å<sup>3</sup>,  $Z=1$ ,  $\rho=2.77454$  г/см<sup>3</sup> (рис. 198).



**Рис. 198.** Фрагмент структуры  $\text{Cu}_4(\text{Iprz}'\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Анион  $(\text{Iprz}'\text{COO})^{2-}$  координируется к меди тетра- и тридентатно-мостиковым и циклическим способами атомами N(1), N(2) пиразольного цикла и атомами O(1), O(2) карбоксильной группы. Это приводит к образованию пятичленных  $\text{CuNOC}_2$  и шестичленных  $\text{Cu}_2\text{N}_4$  металлоциклов. Координационный полиэдр первого атома меди дополняется до квадратно-

пирамидального атомом кислорода одной молекулы воды (тип А). Координационный полиэдр второго атома меди дополняется до квадратно-пирамидального атомами кислорода двух молекул воды (тип Б). Эти два типа пирамид  $\text{CuN}_2\text{O}_3$  различаются геометрическими параметрами. В полимерной цепи комплекса координационные полиэдры А и Б чередуются попарно  $[-\text{ААББ}-]_n$ . Координированные молекулы воды разных полиэдров А и Б образуют водородные связи с одной кристаллизационной молекулой воды. Полученные одномерные полимерные цепи не связаны сетью водородных связей друг с другом.

Поскольку не все образцы оказались пригодны для РСА, мы провели сравнительный ИК-спектроскопический анализ всех полученных соединений. Так, в высокочастотной области ИК спектра комплексов кобальта и никеля наблюдается широкая полоса при  $3400\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ , которая соответствует  $\nu(\text{OH})$  координированной воды. В спектре комплекса меди(II), кроме  $\nu(\text{OH})$  координированных молекул воды (при  $3366\text{ см}^{-1}$ ), наблюдается полоса при  $3544\text{ см}^{-1}$ , которая указывает на внешнесферное состояние молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Уширение полос в спектрах всех комплексов, содержащих воду, позволяет сделать вывод о наличии водородных связей, что подтверждается данными РСА. Интенсивные полосы поглощения в спектрах всех исходных замещенных пиразолов в области  $1725\text{--}1700\text{ см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям связи  $\text{C}=\text{O}$ . В спектре комплексов  $\nu(\text{CO})$  сдвинута на  $20\text{--}80\text{ см}^{-1}$  в низкочастотную область и для комплексов меди(II) расщеплена (табл. 55). Такое смещение полос поглощения свидетельствует о координации атома кислорода карбонильной группы к иону металла [482]. В спектрах комплексов меди в области  $1710\text{--}1635\text{ см}^{-1}$  наблюдаются полосы, соответствующие антисимметричным колебаниям координированных карбоксильных групп. В области  $1600\text{--}1500\text{ см}^{-1}$  проявляются полосы валентно-деформационных колебаний пиразольных циклов, которые смещены по сравнению с их положением в спектрах исходных замещенных пиразолов в низкочастотную область на  $20\text{--}70\text{ см}^{-1}$ . Это свидетельствует о координации атомов азота пиразольных циклов к металлу [326]. Положение полосы  $\nu_3$  нитрат-иона при  $1380\text{ см}^{-1}$  подтверждает его внешнесферное состояние.

В СДО комплекса кобальта в области  $400\text{--}1500\text{ нм}$  наблюдается интенсивная расщепленная полоса ( $\lambda_{\text{макс}}=457; 481\text{ нм}$ ), сложное плечо ( $\lambda_{\text{макс}}=554; 580\text{ нм}$ ) и широкая полоса ( $\lambda_{\text{макс}}=1075\text{ нм}$ ). Эти полосы можно отнести к  $d-d$ -переходам  ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ ,  $21880; 20790\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_3$ ),  ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ ,  $18050; 17240\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_2$ ) и  ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ ,  $9300\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_1$ ) в слабом псевдооктаэдрическом поле лигандов, узел  $\text{CoN}_2\text{O}_4$ . Положение этих полос типично для спектров ВС октаэдрических комплексов кобальта(II) [466]. В СДО комплекса никеля в области  $400\text{--}1000\text{ нм}$  присутствуют три полосы ( $\lambda_{\text{макс}}=352, 510\text{ и }820\text{ нм}$ ), которые относятся к  $d-d$ -переходам  ${}^3\text{A}_{2g} \leftrightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ ,  $28410\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_3$ ),  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ ,  $19610\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_2$ ) и  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$ ,  $12200\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_1$ ) в октаэдрическом поле лигандов, узел  $\text{NiN}_2\text{O}_4$ .

**Основные колебательные частоты (см<sup>-1</sup>) комплексов кобальта(II), никеля(II) и меди(II)  
с замещенными пиразолами**

Соединение						Отнесение
merzCOOme	[Co(merzCOOme) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [Ni(merzCOOme) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	merzCOOH	[Cu(merzCOO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]·3H <sub>2</sub> O	IpzCOOme	Cu(Ipz'COOme) <sub>2</sub>	
	3340		3544, 3366			ν(OH)
3189	3198	3234	3206	3222		ν(NH)
3143, 3097	3132, 3079	3148	3128, 3105	3186, 3115	3160, 3118	ν(CH <sub>кольца</sub> )
2980, 2954, 2868	2963, 2867		2961, 2938, 2865	2928	2955, 2861	ν(CH <sub>алкил</sub> )
1723		1712	1708	1699	1686	ν(C=O)
	1647		1648		1638	ν <sub>as</sub> (COO)
1586	1583, 1508	1592, 1514	1575, 1503	1572	1500	R <sub>кольца</sub>

На рис. 199 показаны кривые зависимости эффективного магнитного момента от температуры для синтезированных комплексов.

Для комплекса [Co(merzCOOme)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> значение  $\mu_{\text{эфф}}$ , равное 4,05 М.Б. при 300 К, постепенно уменьшается при понижении температуры, достигая 3,04 М.Б. при 5 К. В температурном интервале 100-300 К зависимость обратной магнитной восприимчивости подчиняется закону Кюри-Вейсса с оптимальными параметрами  $C = 2,181(\pm 0,05)$  см<sup>3</sup>·К/моль и  $\theta = -18,5 (\pm 0,5)$  К. Значение постоянной Кюри  $C$  выше теоретического чисто спинового значения 1,875 см<sup>3</sup>·К/моль (или  $\mu_{\text{эфф}}=3,87$  М.Б.), характерного для невзаимодействующих парамагнитных центров со спином  $S = 3/2$ , что обусловлено наличием типичного для ионов Со(II) орбитального вклада в магнитную восприимчивость и значениями  $g$ -фактора  $>2$ .

Для [Ni(merzCOOme)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и [Cu(merzCOO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]·3H<sub>2</sub>O температурные зависимости эффективного магнитного момента имеют сходный характер. Величины  $\mu_{\text{эфф}}$  практически постоянны во всем температурном интервале и близки к теоретическим значениям для невзаимодействующих парамагнитных центров со спинами  $S = 1$  (2,83 М.Б.) и  $S = 1/2$

(1,73 М.Б.), соответственно. Такое поведение зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  указывает на отсутствие обменных взаимодействий между парамагнитными центрами, т.е. изолированность в магнитном плане ионов Ni(II) и Cu(II) в указанных комплексах.

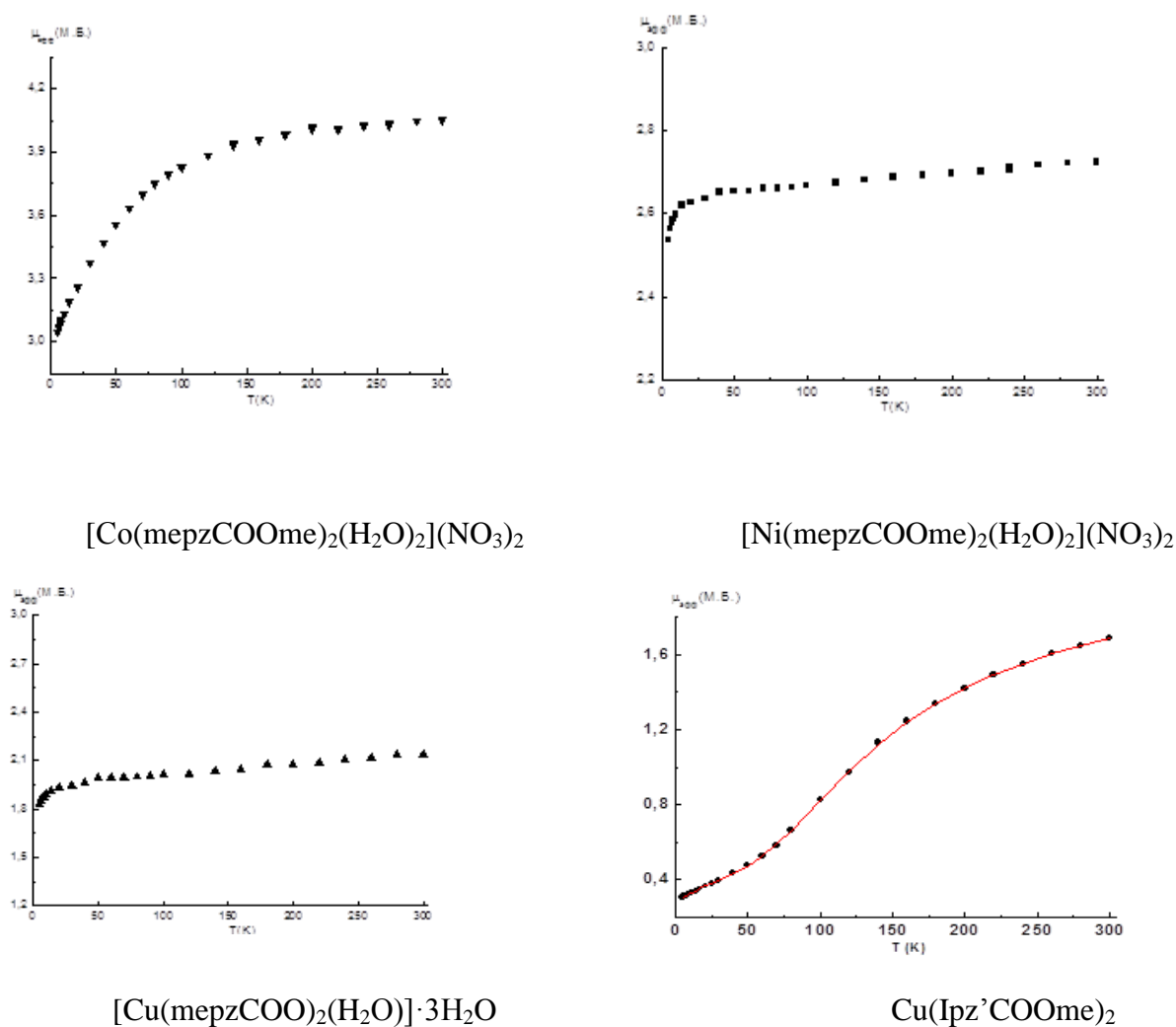
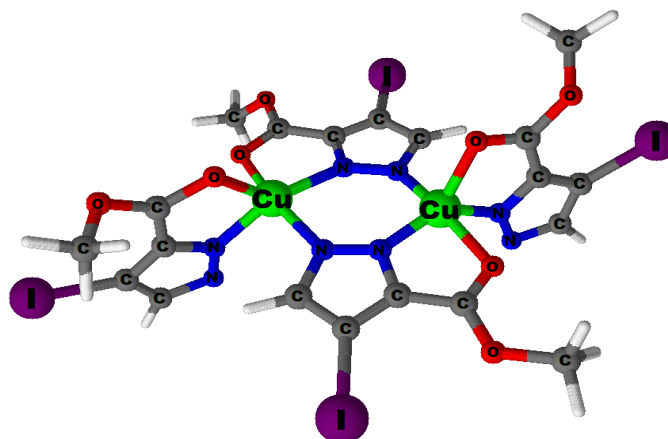


Рис. 199. Кривые зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$

Зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для  $\text{Cu}(\text{Ipz}'\text{COOMe})_2$  существенно отличается от таковой для остальных комплексов меди(II). Величина  $\mu_{\text{эфф}}$ , равная 1,69 М.Б. при 300 К, уменьшается при понижении температуры, достигая значения 0,31 М.Б. при 5 К. Характер зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  указывает на наличие сильных обменных взаимодействий между неспаренными электронами ионов Cu(II) антиферромагнитного характера. Анализ экспериментальных данных проводили с использованием уравнения Блيني-Бауэрс (для гамильтониана  $\text{H} = -2J \cdot \text{S}_1 \cdot \text{S}_2$ ) с учетом примеси мономера  $\rho$ . Величина параметра обменного взаимодействия составляет  $-175,6 (\pm 0,7)$  К при  $g$ -факторе равном  $2,05 (\pm 0,01)$  и  $\rho = 0,0132 (\pm 0,0002)$ . Полученные данные позволяют сделать вывод, что комплекс имеет биядерное строение  $\{\text{Cu}(\text{Ipz}'\text{COOMe})_2\}_2$  (наиболее вероятная структура димера представлена на рис. 200). Два пиразолат-аниона  $\text{Ipz}'\text{COOMe}$  координируются по тридентатному мостиковому и циклическому типам – атомом кислорода  $\text{O}(\text{CO})$  и двумя атомами азота  $\text{N}(1)$ ,  $\text{N}(2)$ , которые соединяют ионы меди(II). Два других лиганда  $\text{Ipz}'\text{COOMe}$  координируются бидентатно-циклически атомами  $\text{N}(1)$  пиразолат-иона и  $\text{O}(\text{CO})$ .

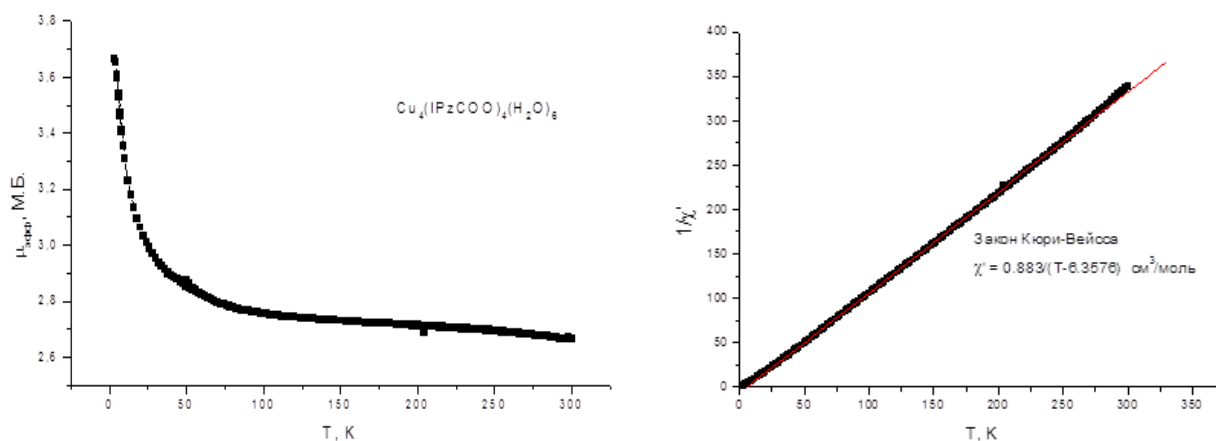


При этом образуются один устойчивый шестичленный металлоцикл  $\text{Cu}_2\text{N}_4$  и четыре устойчивых пятичленных металлоцикла  $\text{CuNC}_2\text{O}$ , координационный полиэдр – квадратная пирамида, узел  $\text{CuN}_3\text{O}_2$ .



**Рис. 200.** Наиболее вероятная структура димера  $\{\text{Cu}(\text{IPz}'\text{COOMe})_2\}_2$

Зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для  $\text{Cu}_4(\text{IPz}'\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_6$  представлена на рис. 201. Увеличение  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  при охлаждении указывает на наличие сильных обменных взаимодействий между неспаренными электронами ионов  $\text{Cu}(\text{II})$  ферромагнитного характера. Величина  $\mu_{\text{эфф}}$ , равная 2,7 М.Б. (характерная для димеров) при 300 К достигает значения 3,7 М.Б. (что характерно для тетрамеров) при 5 К. В исследованном интервале зависимость обратной магнитной восприимчивости подчиняется закону Кюри-Вейсса с оптимальными параметрами  $C = 0,883 (\pm 0,005) \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$  и  $\theta = 6,3676 (\pm 0,0005) \text{ К}$ .



**Рис. 201.** Кривые зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  и  $\chi^{-1}(T)$  для  $\text{Cu}_4(\text{IPz}'\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_6$

### 3.12.4. КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА(II), НИКЕЛЯ(II) И МЕДИ(II) С ТРИС(ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)МЕТАНАМИ

Исследование комплексообразования железа(II), кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метанами проводилось нами параллельно. Данные РСА показали, что в одинаковых условиях синтеза комплексы  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Co}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  имеют изотипное строение (табл. 56). Комплекс  $\text{Co}(\text{II})$

с *трис*(пиразол-1-ил)метаном имеет слабо искаженное октаэдрическое строение координационного полиэдра, а в структуре координационного соединения Cu(II) проявляется эффект Яна-Теллера – координационный узел имеет четыре короткие химические связи Cu-N и две более длинные (табл. 57), что приводит к искажению октаэдрической конфигурации и понижению симметрии молекулы.

Т а б л и ц а 56

Данные РСА для комплексов  $[M(НС(pz)_3)_2]Cl_2 \cdot 2H_2O$

Комплекс	a, Å	b, Å	c, Å	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$	Пр. группа	V, Å <sup>3</sup>	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
[Fe(НС(pz) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	8,1265	8,8115	10,520	109,590	92,072	113,222	P-1	1230,77	1,535
[Cu(НС(pz) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	8,3617	8,6784	9,3515	72,273	80,190	83,198	P-1	639,76	1,565
[Co(НС(pz) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	8,5792	8,7139	9,4231	70,893	81,635	82,916	P-1	635,33	1,458

Т а б л и ц а 57

Избранные длины связей для комплексов  $[M(НС(pz)_3)_2]Cl_2 \cdot 2H_2O$

Комплекс	d(M-N1(4))	d(M-N2(5))	d(M-N3(6))	Узел	Цвет
[Fe(НС(pz) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1,96	1,97	1,98	FeN <sub>6</sub>	малиновый
[Cu(НС(pz) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2,00	2,00	2,42	CuN <sub>(4+2)</sub>	синий
[Co(НС(pz) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2,11	2,12	2,14	CoN <sub>6</sub>	желтый

ИК-спектры в области 4000-400 см<sup>-1</sup> оказались практически идентичными для этих соединений.

Значение  $\mu_{эфф}$  для [Co(НС(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O при комнатной температуре равно 4,88 М.Б. (рис. 202). Оно типично для высокоспиновых моноядерных комплексов кобальта, хотя и несколько выше теоретического значения чисто спинового момента (3,87 М.Б.) из-за орбитального вклада. При охлаждении образца ниже 20 К наблюдается слабое антиферромагнитное взаимодействие между парамагнитными ионами кобальта(II).

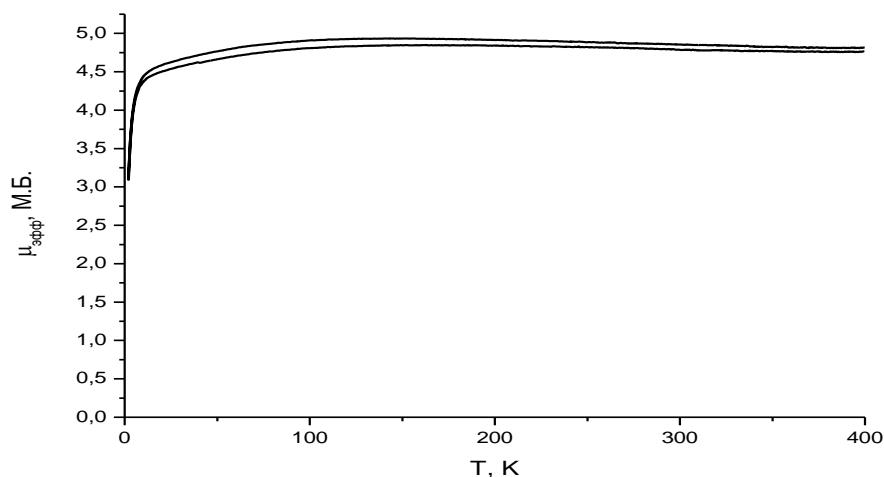


Рис. 202. Кривая зависимости  $\mu_{эфф}(T)$  комплекса  $[Co(НС(pz)_3)_2]Cl_2 \cdot 2H_2O$ . Даже в сильноокислых средах образуется преимущественно комплекс  $[M(НС(pz)_3)_2]^{2+}$

По-видимому, это связано с тем, что устойчивость комплексов с *трис*(пиразол-1-ил)метаном оказалась значительно выше, чем комплексов  $[MCl_4]^-$ . Вероятно, устойчивость комплексов  $[M(HC(3,5-me_2pz)_3)_2]^{2+}$  оказалась ниже, и она сравнима с устойчивостью  $[MCl_4]^{2-}$  при  $pH < 2$ . Так, нами синтезированы поликристаллические двойные комплексы меди(II) с *трис*(3,5-диметилпиразол-1-ил)метаном  $(HC(3,5-me_2pz)_3)$  состава  $[Cu(HC(3,5-me_2pz)_3)_2][CuCl_4] \cdot 2H_2O$  и  $[Cu(HC(3,5-me_2pz)_3)_2][Cu_2Br_6] \cdot 4H_2O$ , а также выращены монокристаллы  $(3,5-me_2pzH)_2[Cu(HC(3,5-me_2pz)_3)_2][CuCl_4]_2$ ,  $[Co(HC(3,5-me_2pz)_3)_2][Co(H_2O)Cl_3]_2$  и  $[Cu(HC(3,5-me_2pz)_3)_2][Cu_2Br_6]$ . Здесь  $(3,5-me_2pzH)^+ =$  ион 3,5-диметилпиразолия, образовавшийся в результате гидролиза лиганда в кислой среде, подобное явление было зафиксировано и в [198].

По данным РСА в указанных соединениях реализованы кристаллические структуры ионного типа с катионными гомолигандными комплексами одинакового строения  $[ML_2]^{2+}$  (с координационным узлом  $MN_6$ , изотипными по строению катионным комплексам с незамещенным  $HC(pz)_3$  и анионными галогенидными комплексами разного строения. По сравнению с ранее полученными данными РСА для  $[M(HC(pz)_3)_2]^{2+}$ , видно, что введение метильных групп в 3 и 5 положения пиразольного кольца несущественно изменяет длины связей и углы в  $[M(HC(3,5-me_2pz)_3)_2]^{2+}$  (табл. 58). В тоже время, данные РСА полученных анионных комплексов свидетельствует о большом разнообразии получаемых структур и их сильном искажении (в сравнении с аналогичными структурами) в связи с большим размером катионов, а также об образовании между ними сети водородных связей (табл. 59).

Т а б л и ц а 58

**Сравнительный анализ длин связей в катионах  $[M(HC(3,5-me_2pz)_3)_2]^{2+}$  и  $[M(HC(pz)_3)_2]^{2+}$**

Параметр	$(3,5-me_2pzH)_2$ $[Cu(HC(3,5-me_2pz)_3)_2]$ $[CuCl_4]_2$	$[Cu(HC(3,5-me_2pz)_3)_2]$ $[Cu_2Br_6]$	$[Co(HC(3,5-me_2pz)_3)_2]$ $[Co(H_2O)Cl_3]_2$	$[Cu(HC(pz)_3)_2]A_2$		$[Co(HC(pz)_3)_2]A_2$	
				A= Cl	A=NO <sub>3</sub> [403]	A= Cl	A=NO <sub>3</sub> [403]
Длина связи	2.0079(12)	2.009(3)	2.110(3)	2.0039(12)	2.001(2)	2.1112(14)	2.114(3)
	2.0458(12)	2.027(4)	2.147(3)	2.0055(12)	2.082(2)	2.1221(14)	2.108(3)
M-N, Å	2.332(12)	2.411(3)	2.159(3)	2.4244(13)	2.355(2)	2.1432(15)	2.122(2)
Угол N-M-N, °	85.18(5)	85.19(14)	84.10(10)	80.57(5)	81.5(1)	83.42(6)	83.7(1)
	85.57(5)	85.33(12)	84.66(10)	85.86(5)	86.1(1)	83.88(6)	84.6(1)
	85.99(5)	85.42(12)	85.76(10)	86.14(5)	86.8(1)	85.10(6)	85.2(1)
	94.01(5)	94.58(12)	94.24(10)	93.86(5)	93.2(1)	94.90(6)	93.4(1)
	94.43(5)	94.67(12)	95.34(10)	94.14(5)	93.9(1)	96.12(6)	94.8(1)
	94.82(5)	94.81(14)	95.90(10)	99.43(5)	98.5(1)	96.58(6)	96.3(1)

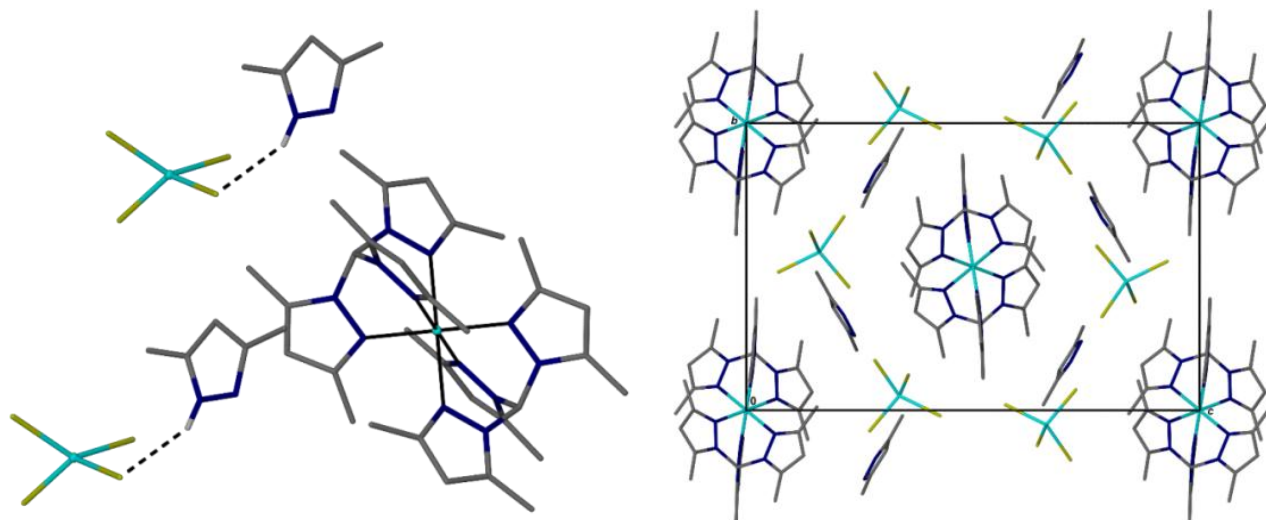
## Сравнительный анализ длин связей и углов в анионах

Параметр	[CuCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	[CuCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> [509]
Длина связи Cu-Cl, Å	2.2270(4)	2.242(2)
	2.2587(4)	2.242(2)
	2.2642(4)	2.249(2)
	2.2852(4)	2.249(2)
Угол Cl-Cu-Cl, °	96.230(15)	96.90(6)
	98.426(14)	97.70(6)
	100.120(16)	100.00(7)
	100.581(15)	100.00(7)
	131.364(17)	134.40(6)
136.065(16)	134.40(6)	
Параметр	[Cu <sub>2</sub> Br <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	[Cu <sub>2</sub> Br <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> [510]
Длина связи Cu-Br, Å	2.3316(7)	2.3371(12)
	2.3441(7)	2.3410(12)
	2.4423(7)	2.4286(12)
	2.4451(7)	2.4578(12)
Угол Br-Cu-Br, °	88.40(2)	87.08(4)
	97.18(2)	97.80(4)
	98.04(3)	99.53(5)
	98.98(2)	99.94(4)
	140.67(3)	141.28(5)
	145.38(3)	141.55(5)

Спектры диффузного отражения [Cu(НС(3,5-*me*<sub>2</sub>pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][CuCl<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O и [Cu(НС(3,5-*me*<sub>2</sub>pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][Cu<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>]·4H<sub>2</sub>O при комнатной температуре содержат одну сильную полосу в области 300–400 нм, которую можно отнести к *d-d*-переходу <sup>2</sup>E<sub>u</sub>→<sup>2</sup>B<sub>1g</sub> в сильном искаженно-тетраэдрическом поле лигандов (CuHal<sub>4</sub>), и слабые широкие полосы в диапазонах 500-700 и 800-900 нм, которые относятся к *d-d*-переходам <sup>2</sup>E<sub>g</sub>→<sup>2</sup>T<sub>2g</sub> и <sup>2</sup>E<sub>g</sub>→<sup>2</sup>B<sub>g</sub> в сильном искаженно-октаэдрическом поле лигандов (CuN<sub>6</sub>) [466].

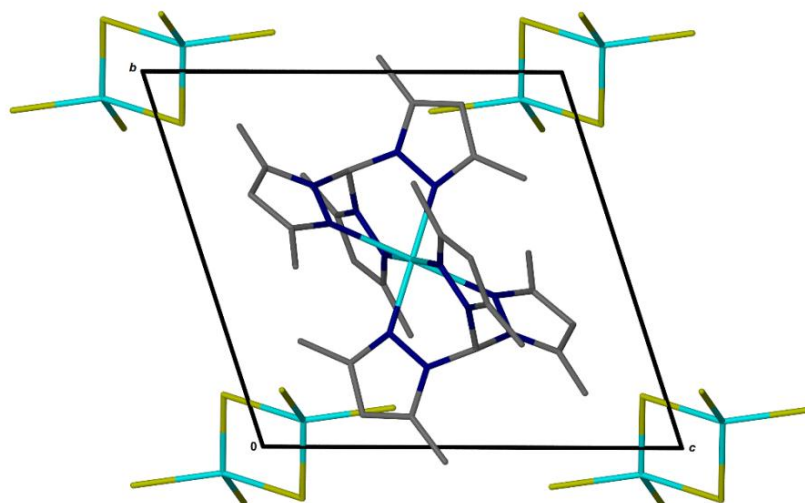
В ИК-спектрах двойных комплексов не найдено существенных отличий от спектров ранее изученных [M(НС(3,5-*me*<sub>2</sub>pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]A<sub>n</sub>·mH<sub>2</sub>O, лишь в ИК-спектре монокристаллов (3,5-*me*<sub>2</sub>pzH)<sub>2</sub>[Cu(НС(3,5-*me*<sub>2</sub>pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][CuCl<sub>4</sub>]<sub>2</sub> дополнительно наблюдаются широкие полосы колебаний катиона 3,5-диметилпиразолия (3,5-*me*<sub>2</sub>Hz<sup>+</sup>) при 2850-2500 см<sup>-1</sup>.

В кристаллической структуре (3,5-*me*<sub>2</sub>pzH)<sub>2</sub>[Cu(НС(3,5-*me*<sub>2</sub>pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][CuCl<sub>4</sub>]<sub>2</sub> наблюдается монослойное гексагональное упорядочение крупных комплексных катионов [Cu(НС(3,5-*me*<sub>2</sub>pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>. Малые катионы 3,5-*me*<sub>2</sub>pzH<sup>+</sup> стабилизируют кристаллическую структуру этого комплекса (за счет образования водородных связей между атомами хлора аниона [CuCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> и пиразольными кольцами) и заполняют пространство между крупными катионами (рис. 203).



**Рис. 203.** Структура двойного комплекса  $(3,5\text{-me}_2\text{Hpz})_2[\text{Cu}(\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3)_2][\text{CuCl}_4]_2$  и фрагмент упаковки

В соединении  $[\text{Cu}(\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3)_2][\text{Cu}_2\text{Br}_6]$  найдены изолированные биядерные анионы  $[\text{Cu}_2\text{Br}_6]^{2-}$  скрученной формы (угол скручивания Cl-Cu-Cl равен  $53,1^\circ$ ) и с искаженно-тетраэдрическим окружением ионов меди(II). Наблюдается примитивная кубическая упаковка ионов по типу CsCl (рис. 204).



**Рис. 204.** Кристаллическая структура двойного комплекса  $[\text{Cu}(\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3)_2][\text{Cu}_2\text{Br}_6]$

Соединение  $[\text{Co}(\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3)_2][\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]_2$  содержит анион, в котором три хлорид-иона и атом кислорода молекулы воды координируются к иону кобальта(II) с образованием координационного тетраэдра  $\text{CoOCl}_3$ . В структуре наблюдается псевдослоистое упорядочение катионов, параллельных плоскости ab. Анионы занимают межплоскостное пространство. Второй и последующие слои сдвинуты относительно первого. Кроме того, структура стабилизируется водородными связями между координированными молекулами воды одного комплексного аниона и ионами хлора соседнего  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^-$ ,  $d(\text{O-H} \dots \text{Cl}) = 3,07\text{-}3,15 \text{ \AA}$  (рис. 205).

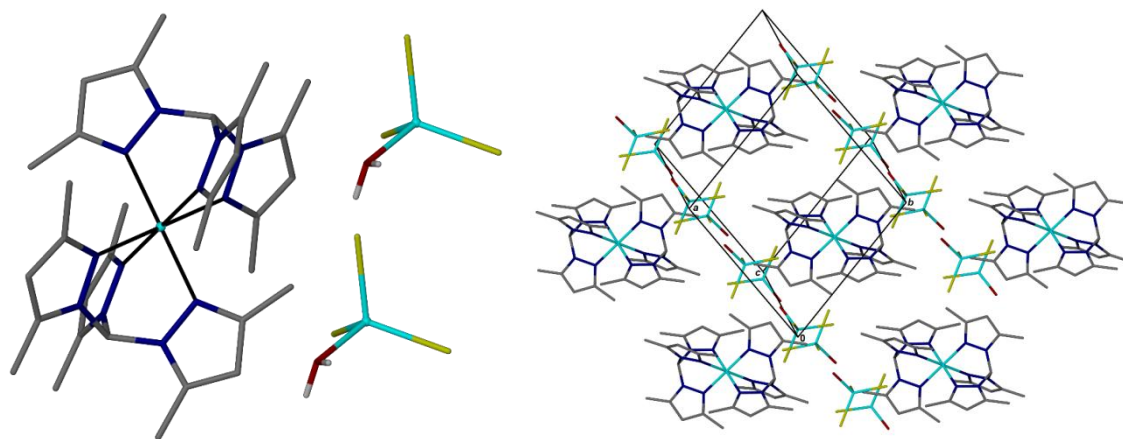


Рис. 205. Структура двойного комплекса  $[\text{Co}(\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3)_2][\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]_2$  и фрагмент упаковки

В целом, наблюдается выраженная тенденция к образованию гомолигандных комплексных катионов. Отметим, что введение избытка ионов водорода не приводит к протонированию органических оснований  $\text{HC}(\text{pz})_3$  и  $\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3$ . При длительном контакте с кислотами  $\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3$  подвергается частичной деструкции. Процессы комплексообразования меди(II) и кобальта(II) с  $\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3$  сопрягаются с процессами образования ацидо- и аквакомплексов различного состава.

### 3.12.5. КОМПЛЕКС МЕДИ(II) С (ПИРИДИН-2-ИЛ)БЕНЗИМИДАЗОЛОМ

Для изучения тенденции к образованию гомолигандного комплекса  $\text{Cu}(\text{II})$  с  $\text{N,N}'$ -бидентатным лигандом в среде, содержащей и другие потенциальные лиганды (как  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ), нами был синтезирован комплекс меди(II) с (пиридин-2-ил)бензимидазолом (**pybimz**) состава  $[\text{H}_3\text{O}][\text{Cu}(\text{pybimz})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

В ИК-спектре **pybimz** наблюдаются полосы деформационных колебаний  $\nu(\text{C}=\text{C})$  при  $1400\text{-}1580\text{ см}^{-1}$ . В спектре комплекса эти полосы смещены в область более высоких частот на  $\sim 10\text{-}20\text{ см}^{-1}$  по сравнению с их положением в спектре лиганда, и увеличилась их интенсивность. Полосы поглощения валентных колебаний группы  $\text{NH}$  ( $3050\text{ см}^{-1}$ ) исчезают, что указывает на диссоциацию этой связи. В спектре комплекса отсутствуют полосы поглощения валентных колебаний, характерных для конъюгированных  $\text{C}=\text{C}$ - и  $\text{C}=\text{N}$ -связей в области  $1700\text{-}1800\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о делокализации электронной плотности внутри имидазольного кольца в результате координации имидазольного лиганда. Все это свидетельствует о координации гетероциклов к иону меди(II). Полосы при  $3410\text{ см}^{-1}$  в спектре комплекса относятся к валентным колебаниям  $\nu(\text{OH})$  кристаллизационных молекул воды и иона  $\text{H}_3\text{O}^+$  (табл. 60).

Основные колебательные частоты ( $\text{cm}^{-1}$ ) комплекса и гетероциклов

Отнесение	py	imz	pybimz	$[\text{H}_3\text{O}][\text{Cu}(\text{pybimz})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
$\nu(\text{OH})$				3410
$\nu(\text{N-H})$			3050	
Колебания гетероцикла	1590	1550	1580	1600
	1572	1492	1560	1560
	1482	1451	1440	1450
	1439	1324	1400	1410

По данным РСА в координационном соединении  $[\text{H}_3\text{O}][\text{Cu}(\text{pybimz})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  три лиганда бидентатно-циклически координируются атомом азота пиридинового кольца и атомом азота имидазольного цикла к иону меди(II). Координационный узел  $\text{CuN}_6$  имеет структуру сильно искаженного октаэдра, причем в нем отсутствует центр инверсии (явление превращения октаэдра в тригональную антипризму). Длина связи  $\text{Cu-N}$ (пиридин) составляет 2,16 Å, а связи  $\text{Cu-N}$ (имидазол) несколько короче – 2,05 Å. Внешнюю сферу комплекса занимает катион гидроксония и кристаллизационные молекулы воды (рис. 206).

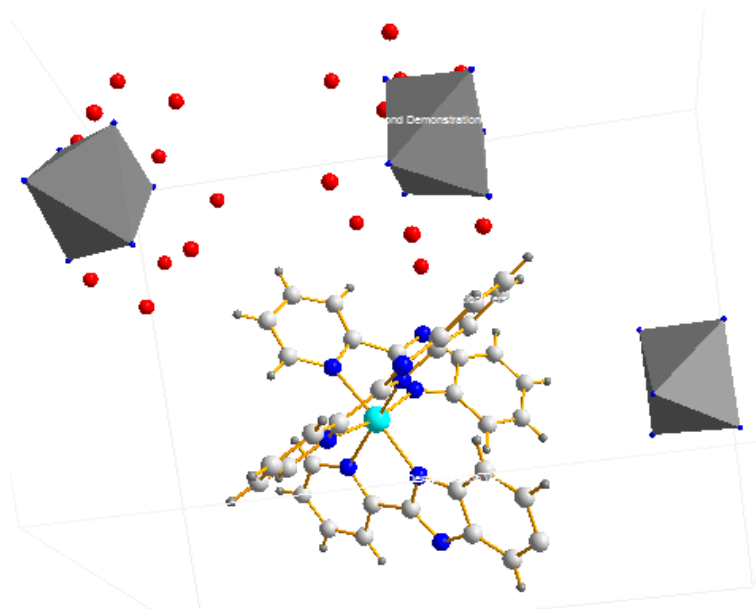


Рис. 206. Фрагмент кристаллической структуры  $[\text{H}_3\text{O}][\text{Cu}(\text{pybimz})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Таким, образом нам удалось получить гомолигандный комплекс  $[\text{H}_3\text{O}][\text{Cu}(\text{pybimz})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  несмотря на то, что координационный полиэдр  $\text{CuN}_6$  реализуется намного реже, чем  $\text{CuN}_3\text{O}_2$  и  $\text{CuN}_4\text{Cl}$  (примером которых может служить вышеописанные комплексы меди и изоксазола [497]).

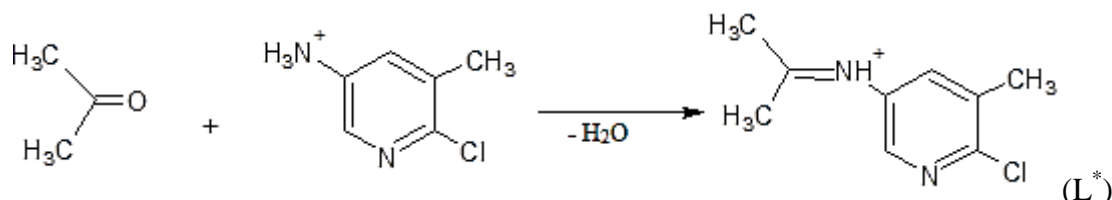
По данным РСА расстояния между парамагнитными центрами в полученных островных комплексах меди(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метанами и (пиридин-2-ил)бензимидазолом слишком велики для возникновения заметных обменных взаимодействий.

### 3.12.6. КОМПЛЕКСЫ ХЛОРИДА МЕДИ(II) С 5-АМИНО-2-ХЛОРО-3-МЕТИЛПИРИДИНОМ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫМ

С целью уменьшения расстояния между парамагнитными центрами в качестве перспективного лиганда нами был выбран 5-амино-2-хлоро-3-метилпиридин ( $\text{NH}_2\text{py}$ ). Новый комплекс получен из ацетонных солянокислых растворов по реакции:



причем оказалось, что лиганд подвергся конденсации с ацетоном, и получившееся основание Шиффа протонировано по аминиевому азоту:



В поликристаллическом комплексе  $[\text{CuL}^*\text{Cl}_3]$  зеленого цвета проявляется два варианта сольватохромизма – он обратимо адсорбирует воду из влажного воздуха и становится бирюзовым, а при растворении в ацетоне он необратимо изменяет цвет на желто-оранжевый. Для  $[\text{CuL}^*\text{Cl}_3]$  наблюдается также термохромный монотропный фазовый переход при нагревании выше 384 К (масса образца неизменна, рис. 207). Вероятно, зеленая форма почти плоско-квадратного комплекса  $[\text{CuL}^*\text{Cl}_3]$  трансформируется в желто-оранжевую тетраэдрическую, возможно также и образование димера  $(\text{L}^*)_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ . Комплекс не разлагается при нагревании до 400 К.

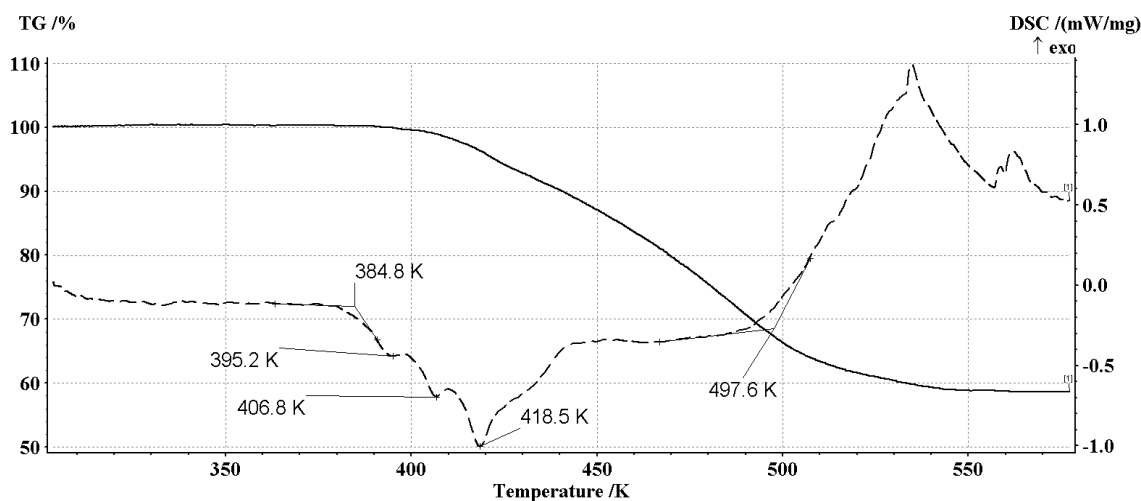
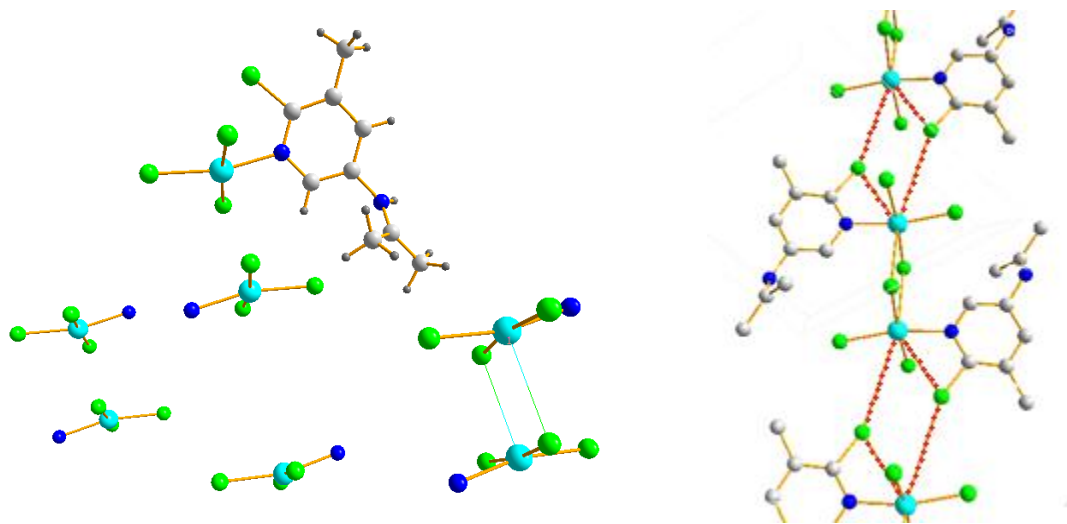


Рис. 207. Термограмма комплекса  $[\text{CuL}^*\text{Cl}_3]$

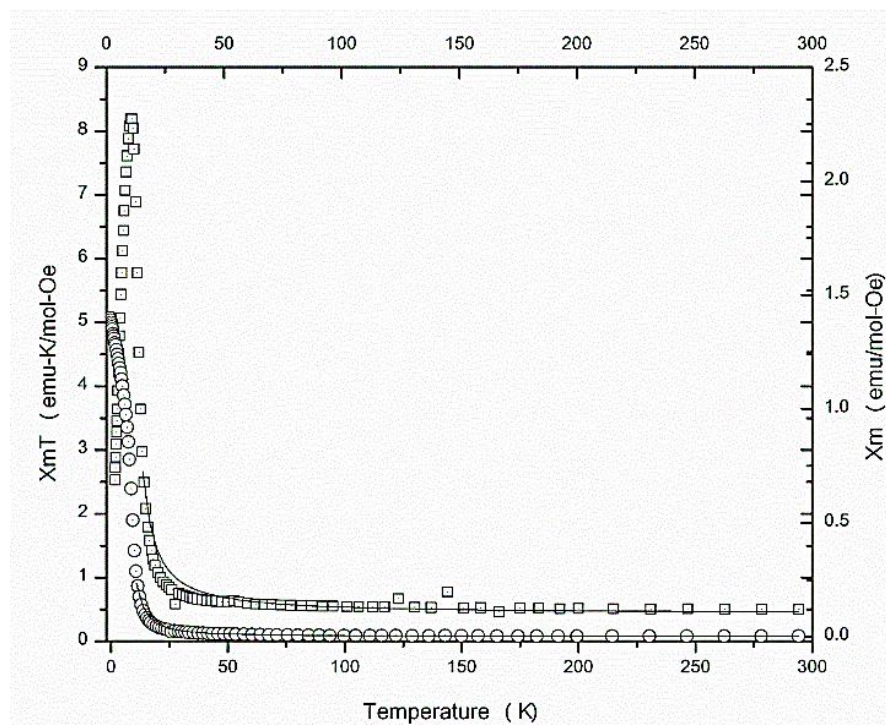
В  $[\text{CuL}^*\text{Cl}_3]$  координационный узел образован тремя ионами хлора и атомом азота пиридинового кольца. Структура  $\text{CuNCl}_3$  слегка отклоняется от плоско-квадратной и может дополняться до тетрагональной пирамиды за счет хлорид-иона соседней молекулы, образуя псевдодимерную слоистую структуру (рис. 208). Катионы образуют обширную сеть водородных связей, все хлорид-ионы участвуют в образовании водородной связи.





**Рис. 208.** Молекулярная структура  $[\text{CuL}^*\text{Cl}_3]$  и вероятные пути магнитного обмена

Зависимости  $\chi$  и  $\chi T$  от температуры для  $[\text{CuL}^*\text{Cl}_3]$  в интервале 2-310 К представлены на рис. 209. В соединении наблюдается ферромагнитный обмен между парамагнитными центрами в пределах слоя.



**Рис. 209.** Зависимости  $\chi(T)$  ( $\circ$ ) и  $\chi T(T)$  ( $\square$ ) для  $[\text{CuL}^*\text{Cl}_3]$

Магнитная восприимчивость были рассчитана с использованием гамильтониана  $H = -J_{AB} \sum (S_A \cdot S_B)$ . Модель двумерной ферромагнитной квадратной решетки оказалась наиболее подходящей [511]. Модель справедлива только для  $T \sim J$ , и, следовательно, данные были пригодны только до 12,7 К, поэтому не было включено условие наличия парамагнитной примеси. Значения  $\chi(T)$  и  $\chi T(T)$  хорошо согласуются (табл. 61), а результаты показывают, что в слоях встречаются умеренные ферромагнитные взаимодействия ( $J \sim 12$  К).

Установленные магнитные параметры для соединения [CuL\*Cl<sub>3</sub>]

Модель	$C$ (emu-K/mol-Oe)	$J$ (K)
$\chi(T)$ FM 2D-layer	0.401(5)	12.0(8)
$\chi T(T)$ FM 2D-layer	0.42(3)	11.6(6)

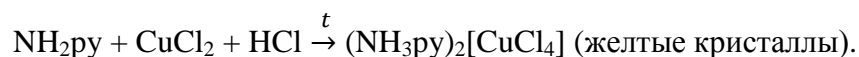
$C$  - постоянная Кюри,  $J$  - константа обмена.

В нашем случае  $d(\text{Cu-Cl1}) = 2,252\text{-}2,288 \text{ \AA}$ ;  $d(\text{Cu-Cl2}) = 3,170 \text{ \AA}$ ;  $\angle \text{Cu-Cl2...Cu} = 97,379^\circ$ . Поскольку катион-анионные орбитали практически ортогональны, прямой обмен положителен (ферромагнетик). Мы можем сравнить полученные структурные данные с известным соединением (3-пиколиниламмоний)[CuCl<sub>4</sub>] [512]. В этом комплексе существует аналогичный путь суперобмена, но расстояние Cl ... Cu заметно больше (3,27Å) и приводит к ферромагнитному обмену 8,1 К. Как и ожидалось, из-за более короткого расстояния Cl ... Cu ферромагнитный обмен в нашем случае сильнее (~ 12 К).

При дальнейшем охлаждении в суперобмене могут участвовать  $p$ -орбитали хлора лиганда (см. рис. 208). Расстояние ( $d(\text{Cu-Cl}_L) = 4,042 \text{ \AA}$ ;  $\angle \text{Cu-Cl}_L\text{...Cu} = 127,490^\circ$ ) для таких нековалентных взаимодействий больше, чем сумма ионных радиусов для Cu<sup>2+</sup> и Cl<sup>-</sup>, но данные РСА получены при 298 К, длина связи при понижении температуры уменьшится. Поскольку катион-анионные орбитали практически неортогональны, прямой обмен отрицателен (антиферромагнетик).

Появление максимума в экспериментальных данных  $\chi T(T)$  указывает либо на наличие антиферромагнитного обмена между слоями, либо на начало насыщения. Однако отсутствие максимума в данных  $\chi(T)$  затрудняет различие между этими альтернативами.

При проведении синтеза в этанольной среде мы устраняем нежелательный процесс образования основания Шиффа, однако NH<sub>2</sub>py протонируется и выступает в роли катиона:



Обсуждение полученного соединения выходит за рамки диссертационной работы, однако заметим, что его структура более перспективна для изучения магнитных свойств (рис. 210). Найдено, что при почти такой же температуре Кюри ферромагнитные обменные взаимодействия в двумерной квадратной решетке ионов меди (II) гораздо более значительны (рис. 211).

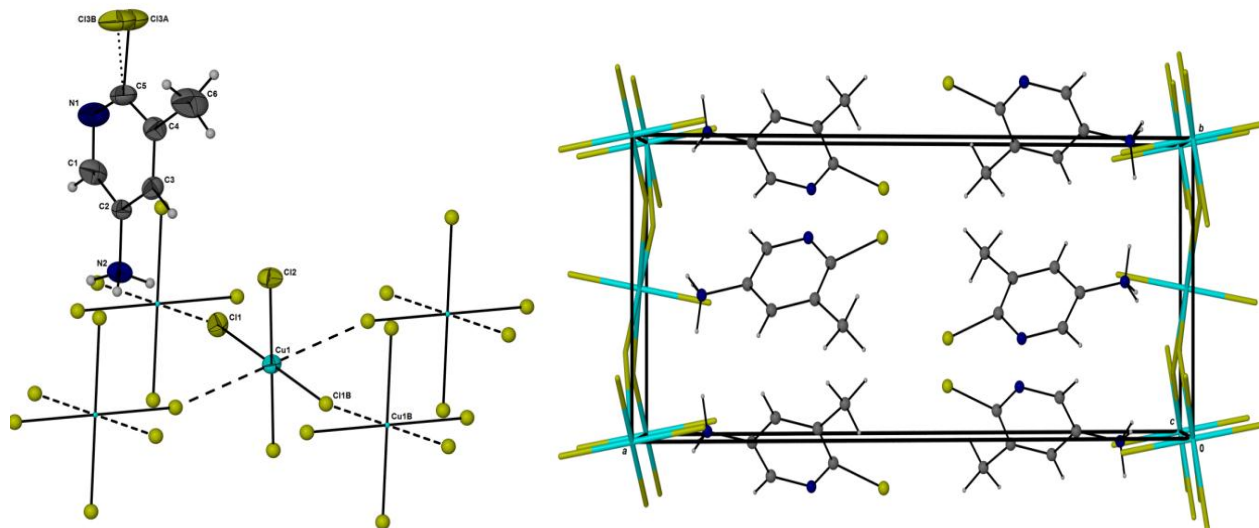


Рис. 210. Молекулярная структура  $(\text{NH}_3\text{py})_2[\text{CuCl}_4]$  и вероятные пути магнитного обмена

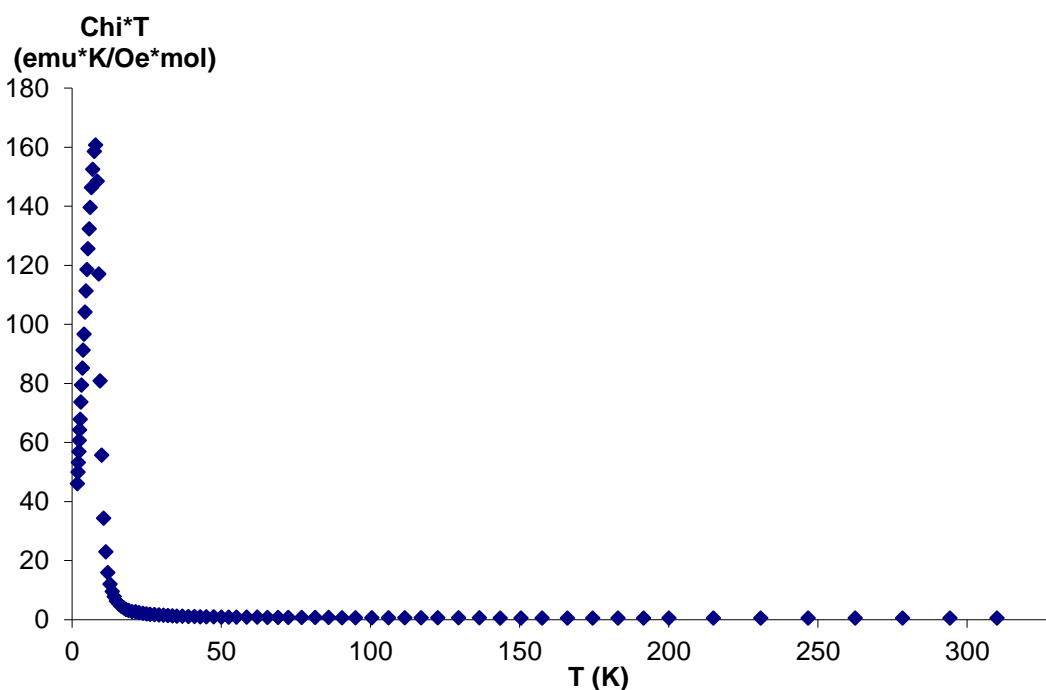


Рис. 211. Зависимость  $\chi T(T)$  для  $(\text{NH}_3\text{py})_2[\text{CuCl}_4]$

### 3.13. Определение ретардантной активности комплексов меди(II) с 1,2,4-триазолами

Мы изучили влияние комплекса меди(II) с модифицированным 1,2,4-триазолом на проращивание семян огурцов [513]. Эксперимент показал, что прирост длины корня проростков в растворе лиганда относительно контрольного опыта составил 21 %, а взрослого растения 20 %. Для известного препарата – активатора роста растений «Энергена» эти показатели 8 и 38 % соответственно. Раствор комплекса проявляет противоположные свойства – длина корня проростков относительно контрольного ниже на 72 %, взрослого растения – на 89 %. Площадь поверхности листа в опытах с лигандом больше контрольного на 17 %, а длина стебля ниже на 36 %. Площадь поверхности листа в опытах с комплексом практически не отличается от контрольного, а длина стебля взрослого растения ниже на 72 %, такие же показатели

наблюдаются в опыте с «Энергеном». Полученные данные (рис. 212) указывают на то, что органическое соединение проявляет ярко выраженные свойства активатора роста растений, а полученный на его основе комплекс меди(II) проявляет свойства ретарданта. Получен патент на изобретение [514]. Значительное утолщение стебля и более светлый цвет листьев в опытах с соединением по сравнению с остальными образцами подтверждает ретардантные свойства комплекса.

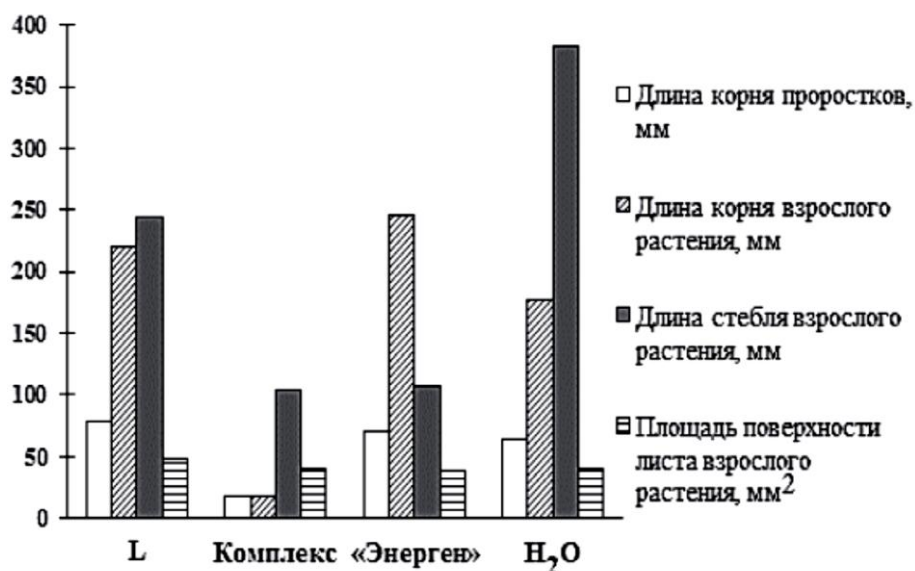


Рис. 212. Ростové показатели проростков и взрослых растений огурцов сорта «Мазай»

Однократное воздействие комплекса меди(II) на семена растений не привело к снижению урожайности огурцов сорта «Мазай». Отмечается заметное ускорение начала цветения ретардантной формы – на две недели ранее остальных образцов (рис. 213). Это позволяет использовать соединение как препарат для выведения низкорослых и карликовых форм растений.



Рис. 213. Нормальная (два слева) и ретардантная (два справа) формы растений

### 3.14. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ПО СИНТЕЗУ И ИССЛЕДОВАНИЮ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(II), КОБАЛЬТА(II), НИКЕЛЯ(II) И МЕДИ(II) С N,O-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

В результате проведенного исследования существенно расширен массив данных по комплексам железа(II) с азотсодержащими гетероциклическими лигандами, обладающих СКО и термохромизмом. Разработаны методики синтеза большого числа новых соединений различных солей Fe(II) с 1,2,4-триазолом, 4-амино-1,2,4-триазолом, 4-(пиридил-2)-1,2,4-триазолом, *трис*(пиразол-1-ил)метанами, а также изоструктурных комплексам железа(II) соединений Co(II), Ni(II) и Cu(II) с 4-(пиридил-2)-1,2,4-триазолом. Впервые получены термохромные комплексы железа(II), имеющие в составе нетривиальные (каликсареновые, борсодержащие, кластерные, комплексные) анионы, которые ранее не были использованы для синтеза соединений с СКО.

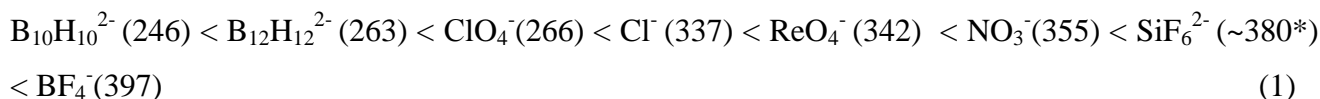
С использованием методов РСА, РФА, ИК-, электронной и мессбауэровской спектроскопии были определены строение соединений, состав координационного узла и способы координации лигандов.

Установлено, что 1,2,4-триазолы в синтезированных соединениях являются преимущественно бидентатно-мостиковыми лигандами, которые координируются к соседним ионам металла атомами азота N(1), N(2) гетероцикла. При этом образуются соединения трех структурных типов - полядерные, трехъядерные и слоистые. Так, с незамещенным 1,2,4-триазолом и 4-амино-1,2,4-триазолом образуются полядерные соединения состава  $FeL_3A_n \cdot mH_2O$  ( $L = Htrz, NH_2trz$ ), с 4-(пиридил-2)-1,2,4-триазолом - трехъядерные комплексы состава  $[M_3(pytrz)_8(H_2O)_4]A_2$ , а способ координации 4,4'-*бис*-1,2,4-триазола приводит к образованию соединений  $Fe(bitrz)_2A_2 \cdot mH_2O$ , имеющих слоистую структуру. *Трис*(пиразол-1-ил)метаны в синтезированных комплексах проявляют себя как тридентатно-циклические лиганды, которые координируются к металлу тремя атомами азота N(2) трех пиразольных циклов. При этом образуются моноядерные соединения состава  $[FeL_2]A_n \cdot mH_2O$ , где  $L = HC(pz)_3, HC(3,5-me_2pz)_3$ . Объединяющим все полученные комплексы фактором является образование координационного узла  $FeN_6$ , что позволяет реализоваться в них феномену СКО.

Систематическое исследование соединений методом статической магнитной восприимчивости показало, что большинство соединений Fe(II) обладают СКО  $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ , который сопровождается термохромизмом (переход цвета розовый/пурпурный  $\leftrightarrow$  белый). Как и для ранее полученных комплексов установлено, что характеристики СКО -  $T_c \uparrow, T_c \downarrow, \Delta T_c$  существенно зависят от состава соединения - заместителя в лиганде, присутствия и числа молекул воды и наиболее значительно - от аниона.

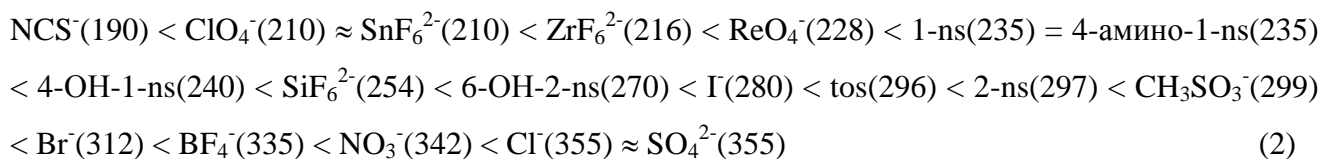
Анализ всех накопленных по комплексам Fe(II) с 1,2,4-триазолами с учетом полученных в настоящей работе данных показывает, что для дегидратированных соединений состава  $FeL_3A_2$  представить следующие ряды зависимости  $T_c \uparrow$  (К) от аниона:

Для  $\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{A}_n$ :

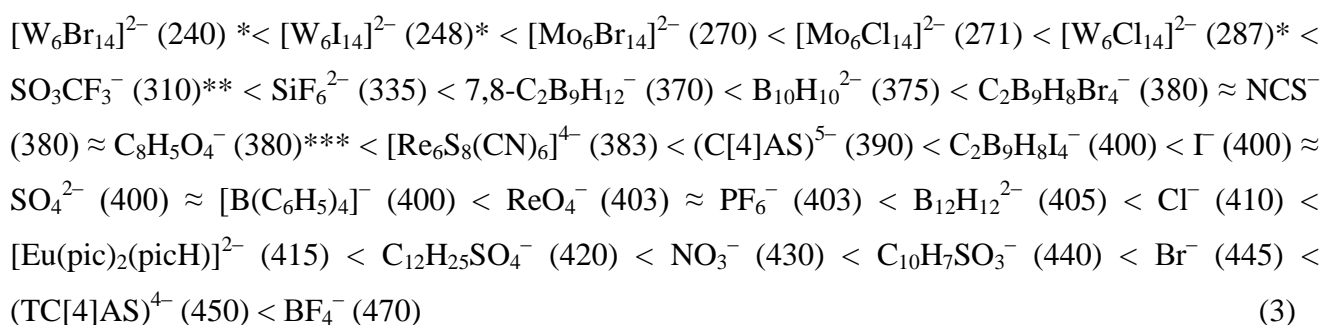


\*  $T_c \uparrow$  близка к температуре начала разложения комплекса

Для  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{A}_n$ :



Анализ всех полученных по комплексам  $\text{Fe}(\text{II})$  с *трис*(пиразол-1-ил)метаном данных показывает, что для дегидратированных соединений состава  $[\text{FeL}_2]\text{A}_2$  представить следующий ряд зависимости  $T_c \uparrow$  (К) от аниона:



\* для первой ступени; \*\*2, 3 циклы; \*\*\*для  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2](\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4)_2 \cdot \text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$  (где  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$  - фталевая кислота).

Анализ величин  $T_c \uparrow$  для представительных рядов комплексов, содержащих один лиганд и различные анионы, показывает, что определенной зависимости  $T_c \uparrow$  от термодимического или ионного радиуса аниона для всех комплексов не существует. На наш взгляд, возможно сопоставление  $T_c \uparrow$  в рядах лишь тех комплексов, для которых реализуется одинаковая кристаллографическая группа, с одинаковым лигандом и внешнесферными анионами одной природы. Так, например, для  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{Hal}_2$  [428] значение  $T_c \uparrow$  возрастают в ряду:



Уравнение Борна-Ланде [493] позволяет оценить величину энергии кристаллической решетки ионного соединения  $\Delta U_{\text{к.р.}}$  при 0 К:

$$\Delta U_{\text{к.р.}} = \left( \frac{N_A \cdot A \cdot |z_+ \cdot z_-| \cdot e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot (r_+ + r_-)} \right) \cdot \left( 1 - \frac{1}{n} \right),$$

где  $r_+$  и  $r_-$  - ионные радиусы катиона и аниона,  $A$ -константа Маделунга,  $n$  – показатель Борна,  $z$  – абсолютная величина заряда (положительного и отрицательного),  $e=1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл – заряд электрона,  $\epsilon_0=8,854 \cdot 10^{-12}$  Ф/м – диэлектрическая проницаемость вакуума. Очевидно, что при остоянном значении  $r_+$  величина  $\Delta U_{\text{к.р.}}$  растет при уменьшении радиуса аниона. По-видимому, возрастание  $T_c \uparrow$  в ряду (4) в значительной мере определяется возрастанием величины  $\Delta U_{\text{к.р.}}$  для комплексов  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{Hal}_2$  в этом ряду. Вместе с тем, для двухзарядных

анионов  $\text{SiF}_6^{2-}$ ,  $\text{SnF}_6^{2-}$  и  $\text{ZrF}_6^{2-}$ , а также для кислородсодержащих анионов  $\text{ReO}_4^-$  и  $\text{ClO}_4^-$  взаимосвязь между размером катиона и  $T_c \uparrow$  не наблюдается. Это позволяет констатировать, что на  $T_c$  влияют не только размеры комплексного катиона и аниона, но и другие структурные факторы, например, тип кристаллической решетки и образование водородных связей, которые влияют на энергию кристаллической решетки (значения  $A$  и  $n$ ).

Для изученных комплексов наблюдаются как резкие СКО с гистерезисом, так и постепенные, причем не существует прямой зависимости между резкостью перехода и его  $T_c$ . Следует отметить, что температуры СКО существенно выше для комплексов с *трис*(пиразол-1-ил)метаном, чем для комплексов с 1,2,4-триазолами. Выше обсуждалось влияние различных факторов на температуру, характер и полноту СКО. Одним из этих факторов является сила поля лигандов. Проведена оценка величин  $10Dq$  для обоих классов лигандов. Показано, что незамещенный *трис*(пиразол-1-ил)метан является лигандом более сильного поля по сравнению с незамещенным 1,2,4-триазолом. Это объясняет более высокие температуры СКО в комплексах железа(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метаном. Введение заместителей в состав лигандов понижает температуру перехода комплексов, причем введение аминогруппы влияет на  $T_c$  в меньшей степени, чем введение алкильных заместителей. Особенностью соединений с 1,2,4-триазолами является более резкий спин-кроссовер, в большинстве случаев на кривых зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  обнаруживается гистерезис. Это связано с более высокой степенью кооперативности в комплексах с 1,2,4-триазолом и его производными, которые имеют полиядерное строение. В обеих группах комплексов СКО сопровождается отчетливо выраженным изменением цвета: розовый (пурпурный)  $\Leftrightarrow$  белый. Это значительно расширяет возможности их практического применения.

С целью изучения природы спинового перехода было изучено поведение теплоемкости комплексов  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{ReO}_4)_2$  и  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2](\text{NO}_3)_2$  в интервале температур, который включает область СКО. Определены  $\Delta H$  и  $\Delta S$  переходов. По данным метода адиабатической калориметрии фазовый переход в комплексе  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  при  $T_1$  (вблизи 250 К) преимущественно имеет черты фазового перехода первого рода. Для  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2](\text{NO}_3)_2$  наблюдается классический фазовый переход первого рода. Характер  $\lambda$ -аномалии на кривой зависимости  $C_p(T)$  для комплекса  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{ReO}_4)_2$  свидетельствует о фазовом переходе второго рода.

Получены две серии гетеролигандных комплексов состава  $\text{Fe}(\text{Htrz})_{3x}(\text{NH}_2\text{trz})_{3-3x}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $x=0,1; 0,2; 0,4; 0,8$ ) и  $\text{Fe}(\text{Htrz})_{3-3x}(\text{NH}_2\text{trz})_{3x}\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $x = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 0,9$ ). Для определения состава гетеролигандных комплексов были использованы методы атомно-абсорбционной и ИК-спектроскопии, разработана методика кулонометрического титрования электрогенерированным бромом аминоксидных 1,2,4-триазола.

Проведенные исследования показывают, что все гетеролигандные комплексы, как и исходные, обладают СКО, который сопровождается термохромизмом. Значения температур СКО изменяются в интервале 352-315 К и 404-256 К соответственно. Следует подчеркнуть, что для нитратной серии величины  $T_c \uparrow$  изменяются нелинейно и наиболее значительно при введении небольших количеств второго лиганда ( $x=0,1$  и  $0,8$ ). В то же время именно при малых  $x$  не происходит существенного уменьшения угла наклона кривых  $\mu_{\text{эфф}}(T)$ , т.е. «размывания» СКО. Это позволяет изменять значения  $T_c \uparrow$  с минимальным воздействием на другие характеристики спинового перехода, в частности, на его резкость. Основное отличие гексафторсиликатной серии в том, что величины  $T_c \uparrow$  изменяются линейно – при введении  $\text{NH}_2\text{trz}$  в состав исходного комплекса  $\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{SiF}_6$  (увеличение  $x$ ) наблюдается постепенное уменьшение  $T_c \uparrow$  и  $T_c \downarrow$ . Отметим, что введение второго лиганда в  $\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{SiF}_6$  позволяет избежать разложения соединения,  $T_c \uparrow$  которого для близка к температуре разложения комплекса, путем понижения температуры перехода. При этом характер СКО изменяется несущественно. Особый интерес представляет фаза  $\text{Fe}(\text{Htrz})_{1,2}(\text{NH}_2\text{trz})_{1,8}\text{SiF}_6$ , для которой температура перехода незначительно выше комнатной. Таким образом, синтез гетеролигандных соединений железа(II) является способом получения термохромных материалов, изменяющих цвет при различных температурах.

Синтез гетерометаллических фаз признан еще одним способом получения термохромных материалов на основе данных соединений. На примере полученных гетерометаллических фаз  $\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}\text{L}_3\text{A}_2$  ( $\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cd}$ ;  $\text{L}=\text{Htrz}, \text{NH}_2\text{trz}$ ) показана возможность влияния на характеристики СКО в комплексах железа(II). Введение второго металла, который не претерпевает изменения спинового состояния, позволяет варьировать значения  $T_c$ , а также влиять на степень кооперативности в твердой фазе. Отмечено, что разбавление может приводить как к понижению  $T_c$ , так и к ее повышению (в случае реализации новой кристаллической структуры).

Анализ результатов, накопленных для комплексов Fe(II) с 1,2,4-триазолами и *трис*(пиразол-1-ил)метанами, показывает, что исследованные классы соединений с СКО безусловно перспективны. Несмотря на значительный массив полученных данных, единой теории, однозначно описывающей СКО, не существует. Вследствие этого, дальнейший поиск и исследование новых комплексов является важной научной задачей, решение которой должно привести к более глубокому пониманию феномена спин-кроссовера.

В результате проведенного исследования существенно расширен массив данных по комплексам кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с новыми N- и N,O-содержащими гетероциклическими лигандами. Разработаны методики синтеза большого числа новых соединений кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с производными изоксазолов, пиразолов и карбоксипиразолов, *трис*(пиразол-1-ил)метанов, пиридина, а также изоструктурных комплексам железа(II) соединений Co(II) и Cu(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метанами. С использованием методов РСА,



РФА, ИК-, электронной спектроскопии были определены строение соединений, состав координационного узла и способы координации лигандов.

Установлено, что производные изоксазола, пиразола и пиридина в синтезированных соединениях являются монодентатными лигандами, которые координируются к иону металла атомом азота гетероцикла. *Трис*(пиразол-1-ил)метаны в синтезированных комплексах проявляют себя как тридентатно-циклические лиганды, которые координируются к металлу тремя атомами азота N(2) трех пиразольных циклов. При этом образуются моноядерные гомолигандные катионные комплексы  $[ML_2]^{2+}$ , где  $L = HC(pz)_3, HC(3,5-me_2pz)_3$ .

При наличии в лиганде заместителя, способного к координации (метоксикарбонил-, карбокси-, amino- и оксимной групп) реализуется возможность би-, три- и даже тетрадентатной координации лиганда, при этом образуются соединения четырех структурных типов – моно-, би-, трех- и полиядерные. Показано каталитическое влияние ионов меди(II) в реакции гидролиза метоксикарбонилпиразолов.

Галогенид-ионы и гетероциклы конкурируют в реакциях комплексообразования с 3d-металлами и часто первые выступают в роли как монодентатных, так и бидентатно-мостиковых лигандов. При этом легко образуются разнолигандные галогенидные комплексы меди(II) с изученными изоксазолами, пиразолами, пиридинами. Показано, что могут образовываться также анионные галокупратные комплексы, причем различной ядерности.

Систематическое исследование соединений методом статической магнитной восприимчивости показало, что большинство синтезированных соединений кобальта(II), никеля(II) и меди(II) указанных классов лигандов обладают слабыми магнитными обменными взаимодействиями при низких температурах. Как и для ранее полученных комплексов установлено, что знак обменных взаимодействий существенно зависит от состава соединения и его структуры, причем равноправно значимыми являются как внутримолекулярные, так и межмолекулярные взаимодействия и связи.

Перспективы дальнейшей разработки темы, безусловно, очевидны. Только дальнейшее направленное изучение физико-химических свойств представительных рядов новых координационных соединений Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) с различными N,O-гетероциклическими лигандами позволит решить основную задачу дизайна молекулярных магнетиков – направленное получение материалов, выполняющих определенную функциональную нагрузку в следующих областях: магнитная защита от низкочастотных полей, научное приборостроение (датчики, трансформаторы и генераторы, имеющие малый вес), информационные технологии, медицина, энергетика и др.

## ВЫВОДЫ

1. Получены приоритетные данные о кристаллической и молекулярной структуре, реакционной способности, спектральных и магнитных свойствах, основанные на исследовании представительных рядов комплексов железа(II), кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с N,O-содержащими гетероциклами.

2. Разработаны методики синтеза 21 соединения железа(II) с 4-R-1,2,4-триазолами (R=H, NH<sub>2</sub>, 2-пу, 4-trz) и 42 комплексов с *трис*(3,5-R<sub>2</sub>-пиразол-1-ил)метанами (R=H, CH<sub>3</sub>). Впервые получены комплексы железа(II) с данными лигандами и *клозо*-боратами, карборанами, сульфonatoкаликс[4]аренами, гексаметаллическими кластерами в качестве внешнесферных анионов. Разработаны методики синтеза 9 гетеролигандных комплексов Fe(Htrz)<sub>3x</sub>(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3-3x</sub>A<sub>n</sub>·nH<sub>2</sub>O (A = NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>) и 11 гетерометаллических фаз Fe<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>(Rtrz)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·mH<sub>2</sub>O (M = Co(II), Cd; m = 1-3).

3. Разработаны оригинальные методики синтеза 25 комплексов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с производными изоксазола, пиразола, пиридина в нейтральных и кислых средах. В зависимости от среды, в которой проводился синтез комплексов меди(II) и кобальта(II), были выделены соединения с протонированной и нейтральной формами лигандов.

4. Установлено, что в синтезированных комплексах 4-R-1,2,4-триазолы координируются к металлу преимущественно как бидентатно-мостиковые лиганды атомами азота N(1), N(2) гетероцикла, при этом образуются соединения трех типов: полиядерные цепочечные FeL<sub>3</sub>A<sub>n</sub>·mH<sub>2</sub>O (L = Htrz, NH<sub>2</sub>trz), трехъядерные линейные [M<sub>3</sub>(pytrz)<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]A<sub>2</sub> (M=Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II)) и слоистые Fe(bitrz)<sub>2</sub>A<sub>2</sub>·mH<sub>2</sub>O (за счет координации bitrz атомами N(1),N(1)'). Показано, что *трис*(пиразол-1-ил)метаны координируются к M(II) (M=Fe(II), Co(II), Cu(II)) по тридентатно-циклическому типу атомами N(2) пиразольных циклов с образованием моноядерных соединений состава [ML<sub>2</sub>]A<sub>n</sub>·mH<sub>2</sub>O. Молекулы 2-(2-*трет*-бутилтетразол-5-ил)пиридина координируются к Fe(II) по бидентатно-циклическому типу атомами азота пиридинового и тетразольного циклов, координационный полиэдр дополняется до октаэдрического FeN<sub>6</sub> атомами азота анионов (дицианамид или роданид), находящихся в транс-положениях, с образованием моноядерных соединений состава [FeL<sub>2</sub>A<sub>2</sub>]·mH<sub>2</sub>O. Комплексы кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с производными изоксазола, пиразола и пиридина имеют моно-, би- и полиядерное строение.

5. Изучение температурной зависимости магнитной восприимчивости показало, что большинство синтезированных соединений железа(II) с 4-R-1,2,4-триазолами и *трис*(3,5-R<sub>2</sub>-пиразол-1-ил)метанами обладают спин-кроссовером <sup>1</sup>A<sub>1</sub> ↔ <sup>5</sup>T<sub>2</sub>. Спин-кроссовер во всех случаях сопровождается термохромизмом (изменение цвета преимущественно розовый/малиновый ↔ белый). В соединениях между ионами Co(II), Ni(II) и Cu(II) проявляются обменные взаимодействия антиферро- или ферромагнитного характера, знак обменных взаимодействий зависит от состава и строения комплекса.

6. Показано, что характеристики СКО в синтезированных соединениях, как и в ранее полученных, существенно зависят от их состава (природы лиганда и аниона, а также присутствия и числа молекул воды) и структуры. Это позволяет варьировать значения температур прямого (при нагревании,  $T_c \uparrow$ ) и обратного (при охлаждении,  $T_c \downarrow$ ) переходов и ширины петли гистерезиса ( $\Delta T_c$ ), и таким образом влиять на характер СКО. Полученный массив данных по температурам прямого перехода охватывает широкий диапазон:  $T_c \uparrow \in [140-450]$  К. Найдено, что введение второго лиганда или второго металла в состав комплекса является способом влияния на характеристики спин-кроссовера.

7. Методами вакуумной адиабатической калориметрии и ДСК изучено поведение теплоемкости комплексов  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{ReO}_4)_2$  и  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  в интервале температур, включающем область спин-кроссовера. Обнаруженные аномалии  $C_p(T)$  находятся в хорошем согласии с данными метода статической магнитной восприимчивости. Показано, что спин-кроссовер в комплексах  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  является фазовым переходом первого рода, а в комплексе  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{ReO}_4)_2$  - фазовым переходом второго рода. Определены значения  $\Delta H_{\text{tr}}$  и  $\Delta S_{\text{tr}}$ .

8. Впервые проведена систематическая оценка силы поля лигандов 4-R-1,2,4-триазолов ( $R = \text{H}, \text{NH}_2, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$ ) и *tris*(3,5-R<sub>2</sub>-пиразол-1-ил)метанов ( $R = \text{H}, \text{CH}_3$ ) и сделаны выводы о возможности реализации СКО в синтезированных комплексах железа(II). Проведен расчет вклада колебательной составляющей в изменение энтропии при спин-кроссовере. Найдена корреляция между температурой спин-кроссовера ( $T_c \uparrow$ ) и степенью искажения координационного полиэдра в комплексах железа(II) с *tris*(пиразол-1-ил)метаном.

9. Показана практическая применимость полученных соединений в различных областях народного хозяйства. Получены патенты на изобретение электромеханического преобразователя, термохромного лакокрасочного материала и ретарданта роста растений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gütlich P., Goodwin H.A. (Eds.) Spin crossover in transition metal compounds: I-III // Top. Curr. Chem. Berlin. Springer-Verlag. 2004. V. 233-235.
2. Halcrow M.A. Spin-crossover materials properties and applications // U.K: J. Wiley & Sons Ltd. 2013. 562p.
3. Goodwin H.A. Spin transitions in 6-coordinate iron(II) complexes // Coord. Chem. Rev. 1976. V. 18, No. 3. P. 293-325.
4. Gütlich P. Spin crossover in iron(II) complexes // Struct. Bond. 1981. V. 44. 83-195.
5. 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, No. 3. P. 219-234.
6. Bacci M. Static and dynamic effects in spin equilibrium systems // Coord. Chem. Rev. 1988. V. 86. 245-271.
7. Зеленцов В.В. Роль кооперативных эффектов в координационных соединениях 3d-металлов // Коорд. химия. 1992. Т. 18, №. 8. С. 787-795.
8. Gütlich P., Hauser A., Spiering H. Thermal and optical switching of iron(II) complexes // Ang. Chem. Int. Ed. 1994. V. 33. 2024-2054.
9. Kahn O., Codjovi E. Iron(II)-1,2,4-triazole spin transition molecular materials // Phil. Trans. R. Soc. Lond. 1996. V. 354, No. 1706. P. 359-379.
10. 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.
11. Kahn O., Jay M.C. Spin-transition polymers: From molecular materials toward memory devices // Science. 1998. V. 279. 44-48.
12. Gaspar A.B., Ksenofontov V., Seredyuk M., Gütlich P. Multifunctionality in spin crossover materials // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249, No. 23. P. 2661-2676.
13. Bousseksou A., Molnar G., Real J.A., Tanaka K. Spin crossover and photomagnetism in dinuclear iron(II) compounds // Coord. Chem. Rev. 2007. V. 251, No. 13-14. P. 1822-1833.
14. Ларионов С. В. Спиновый переход в координационных соединениях железа(III) и железа(II) // Коорд. химия. 2008. V. 34, №. 4. С. 243-257.
15. Halcrow M.A. Structure: function relationships in molecular spin-crossover complexes // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40, No. 7. P. 4119-4142.
16. Berezovskii G.A., Lavrenova L.G. Thermodynamic properties of spin crossover 3d-metal coordination compounds // J. Therm. Anal. Calorim. 2011. V. 103, No. 3. P. 1063-1072.
17. Bousseksou A., Molnar G., Salmon L., Nicolazzi W. Molecular spin crossover phenomenon: recent achievements and prospects // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40, No. 6. P. 3313-3335.
18. Aromi G., Barrios L.A., Roubeau O., Gamez P. Triazoles and tetrazoles: Prime ligands to gen-

- erate remarkable coordination materials // *Coord. Chem. Rev.* 2011. V. 255, No. 5-6. P. 485-546.
19. Prins F., Monrabal-Capilla M., Osorio E.A., Coronado E., van der Zant H.S.J. Room-temperature electrical addressing of a bistable spin-crossover molecular system // *Adv. Mater.* 2011. V. 23, No. 13. P. 1545-1549.
  20. Cavallini M., Bergenti I., Milita S., Ruani G., Salitros I., Qu Z.R., Chandrasekar R., Ruben M. Micro- and nanopatterning of spin-transition compounds into logical structures // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47, No. 45. P. 8596-8600.
  21. Meded V., Bagrets A., Fink K., Chandrasekar R., Ruben M., Evers F., Bernand-Mantel A., Sel-denthuis J.S., Beukman A., van der Zant H.S.J. Electrical control over the Fe(II) spin crossover in a single molecule: Theory and experiment // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2011. V. 83, No. 24. P. № 245415.
  22. Garcia Y., Ksenofontov V., Gutlich P. Spin transition molecular materials: New sensors // *Hyperfine Interact.* 2002. V. 139, No. 1-4. P. 543-551.
  23. Real J.A., Gaspar A.B., Munoz M.C. Thermal, pressure and light switchable spin-crossover materials // *Dalton Trans.* 2005. V. 12. P. 2062-2079.
  24. Naik A.D., Robeyns K., Meunier C.F., Leonard A.F., Rotaru A., Tinant B., Filinchuk Y., Su B.L., Garcia Y. Selective and reusable iron(II)-based molecular sensor for the vapor-phase detection of alcohols // *Inorg. Chem.* 2014. V. 53, No. 3. P. 1263-1265.
  25. Marchivie M., Guionneau P., Letard J.F., Chasseau D., Howard J.A.K. Thermal trapped iron(II) high spin state investigated by X-ray diffraction // *J. Phys. Chem. Solids.* 2004. V. 65, No. 1. P. 17-23.
  26. Craig G.A., Costa J.S., Rubeau O., Teat S.J., Aromi G. Coupled crystallographic order-disorder and spin state in a bistable molecule: multiple transition dynamics // *Chem. Eur. J.* 2011. V. 17. P. 3120-3127.
  27. Breuning E., Ruben M., Lehn J.M., Renz F., Garcia Y., Ksenofontov V., Gutlich P., Wegelius E., Rissanen K. Spin crossover in a supramolecular Fe-4(II) [2 x 2] grid triggered by temperature, pressure, and light // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000. V. 39, No. 14. P. 2504-2507.
  28. Gutlich P., Garcia Y., Goodwin H. A. Spin crossover phenomena in Fe(II) complexes // *Chem. Soc. Rev.* 2000. V. 29, No. 6. P. 419-427.
  29. Sato O. Optically switchable molecular solids: Photoinduced spin-crossover, photochromism, and photoinduced magnetization // *Acc. Chem. Res.* 2003. V. 36, No. 9. P. 692-700.
  30. Bonhommeau S., Guillon T., Daku L.M.L., Demont P., Costa J.S., Letard J.F., Molnar G., Bousseksou A. Photoswitching of the dielectric constant of the spin-crossover complex [Fe(L)(CN)<sub>2</sub>]-H<sub>2</sub>O // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. V. 45, No. 10. P. 1625-1629.
  31. Bousseksou A., Molnar G., Demont P., Menegotto J. Observation of a thermal hysteresis loop in the dielectric constant of spin crossover complexes: towards molecular memory devices // *J. Mater. Chem.* 2003. V. 13, No. 9. P. 2069-2071.

32. Varret F., Boukheddaden K., Codjovi E., Goujon A. Molecular Switchable Solids: towards photo-controlled magnetism // *Hyperfine Interact.* 2005. V. 165, No. 1-4. P. 37-47.
33. 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 // *Magnetochem.* 2016. V. 2, No. 1. P. №18.
34. Kahn O., Kröber J. Jay M.C. Spin transition molecular materials for displays and data recording // *Adv. Mater.* 1992. V. 4. P. 718-728.
35. Kahn O., Jay C., Garcia Y., Codjovi E. Philips Electronics NV. Chemical spin transition compounds comprising metal-ligand molecules associated with anion - useful as indicators of temperature increase above a threshold and incorporated as anti-falsifiable markers // Patent EU 842988. 1998.
36. Bousseksou A., Vieu C., Letard J.-F., Demont P., Tuchagues J.-P., Malaquin L., Menegotto J., Salmon L. Molecular memory and method for making same // Patent EU1430552A1. 2004.
37. Torin K., Takehiko F., Takuzo A. New phase-transition type spin crossover triazole iron complex // Patent JP2005187413. 2005.
38. Hoon J.S., Il J.J. Spin crossover liquid crystal polymer // Patent KR20070081923. 2007.
39. Letard J.-F., Daro N., Aymonier C., Cansell F., Saint-Martin S. Novel material with spin transition, and method for making same // Patent EP2391631. 2011.
40. Matsuda M., Isozaki H., Tajima H. Electroluminescence quenching caused by a spin-crossover transition // *Chem. Lett.* 2008. V. 37, No. 3. P. 374-375.
41. Muller R.N., Elst V., Laurent S. Spin transition molecular materials: Intelligent contrast agents for magnetic resonance imaging // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125, No. 27. P. 8405-8407.
42. Letard J.-F., Nguyen O., Daro N. Nanoparticules d'un composé à transition de spin // Patent FR2894581. 2007.
43. Létard J.F., Daro N., Nguyen O. Nanoparticles of a spin transition compound // Patent WO2007/065996. 2007.
44. Létard J.-F., Guionneau P., Nguyen O., Costa J.S., Marcén S., Chastanet G., Marchivie M., Goux-Capes L. A guideline to the design of molecular-based materials with long-lived photo-magnetic lifetimes // *Chem. Eur. J.* 2005. V. 11, No. 16. P. 4582-4589.
45. Cannizzo A., Milne C.J., Consani C., Gawelda W., Bressler Ch., van Mourik F., Chergui M. Light-induced spin crossover in Fe(II)-based complexes: The full photocycle unraveled by ultrafast optical and X-ray spectroscopies // *Coord. Chem. Rev.* 2010. V. 254. P. 2677-2686.
46. Cobo S., Ostrovskii D., Bonhommeau S., Vendier L., Molnar J., Salmon L., Tanaka K., Bousseksou A. Single-laser-shot-induced complete bidirectional spin transition at room temperature in single crystals of  $(\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyrazine})(\text{Pt}(\text{CN})_4))$  // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130, No. 28. P. 9019-9024.

47. Roux C., Zarembowich 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  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{STPY})_4(\text{NCS})_2$  complexes - crystal-structures of the spin-crossover species  $\text{Fe}(\text{trans-STPY})_4(\text{NCS})_2$  and of the high-spin species  $\text{Fe}(\text{cis-STPY})_4(\text{NCS})_2$  // *Inorg. Chem.* 1994. V. 33, No. 10. P. 2273-2279.
48. Boillot M.L., Sour A., Delhaès 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. P. 47-59.
49. Garcia Y., Ksenofontov V., Lapouyade R., Gütllich P. Novel transition metal co-ordination compounds with heterocyclic-substituted *bis*-(thien-3-yl)perfluorocyclopentene photochromic ligands are useful in the solid state at room temperature in e.g. opto-magnetic switches // Patent DE10039903A1. 2000.
50. Gütllich P., Gaspar A.B., Garcia Ya. Spin state switching in iron coordination compounds // *Beilstein J. Org. Chem.* 2013. V. 9. P. 342-391.
51. Griffith J.S. On the stabilities of transition metal complexes—II Magnetic and thermodynamic properties // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1956. V. 2. P. 229-236.
52. Schläfer H.L., Gliemann G. Einführung in die Liganfeldtheorie // Akademische Verlagsgesellschaft. Frankfurt/Main. 1967.
53. Chernyshov D., Hostettler M., Tornroos K.W., Burgi H.B. Ordering phenomena and phase transitions in a spin-crossover compound – Uncovering the nature of the intermediate phase of  $[\text{Fe}(\text{2-Pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003. V. 42. P. 3825-3830.
54. Spiering H., Meissner E., Koppen H., Muller E.W., Gutlich P. The effect of the lattice expansion on high spin  $\rightleftharpoons$  low spin transitions // *Chem. Phys.* 1982. V. 68. P. 65-71.
55. Hathcock D.J., Stone K., Madden J., Slattery S.J. Electron donating substituent effects on redox and spin state properties of iron(II) *bis*-terpyridyl complexes // *Inorg. Chim. Acta.* 1998. V. 282. P. 131-135.
56. Hayami S., Shigeyoshi Yu., Akita M., Inoue K., Kato K., Osaka K., Takata M., Kawajiri R., Mitani T., Maeda Yo. Reverse spin transition triggered by a structural phase transition // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 44, No. 31. P. 4899-4903.
57. Лавренова Л.Г. Синтез координационных соединений переходных металлов с полиазотсодержащими гетероциклическими лигандами и спиновое состояние центрального атома // Дисс... доктора химич. наук: ИХХ СО РАН, Новосибирск. 1995. 393с.
58. Hauser A. Ligand field theoretical considerations // *Top. Curr. Chem.* 2004. V. 233. P. 49-58.
59. Cambi L., Szego L. Uber die magnetische susceptibilitiit der komplexen verbindungen // *Berichte der deutschen chemischen gesellschaft.* 1931. V. 10. P. 2591-2598.
60. Figgins P.E., Busch D.H. Complexes of iron(II), cobalt(II) and nickel(II) with biacetyl-*bis*-

- methylimine, 2-pyridinal-methylimine and 2,6-pyridindial-*bis*-methylimine // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. P. 820-824.
61. Charpin P., Nierlich M., Vigner D., Lance M., Thuery P., Zarembowitch J., D'Yvoire F. Crystal and molecular structure of the spin-crossover complex *bis*(pyridine)[N,N'-ethylene*bis*(3-carboxysalicylalimine)]cobalt(II) // J. Crystallogr. Spectrosc. Res. 1988. V. 18. P. 429-437.
  62. Sieber R., Decurtins S., Stoeckli H., Evans C., Wilson D., Yufit J.A.K., Howard S.C., Capelli A. A thermal spin transition in [Co(bpy)<sub>3</sub>][LiCr(Ox)<sub>3</sub>] (Ox=C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>; bpy=2,2'-Bipyridine) // Chem. Eur. J. 2000. V. 6, No. 2. P. 361-368.
  63. Guionneau P. Crystallography and spin-crossover. A view of breathing materials // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 382-393.
  64. Erenburg S.B., Bausk N.V., Varnek V.A., Lavrenova L.G. Influence of the electronic and spatial structure parameters on the spin-transition temperature in unusual chain iron(II) complexes // J. of Magnetism and Magnetic Materials. 1996. V. 157-158. P. 595-596.
  65. Kumar K.S., Šalitroš I., Heinrich B., Fuhr O., Ruben M. A charge neutral iron (II) complex with above room temperature spin crossover (SCO) and hysteresis loop // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. P. 11635-11644.
  66. Sorai M., Seki S. Phonon coupled cooperative low-spin <sup>1</sup>A<sub>1</sub> ↔ high-spin <sup>5</sup>T<sub>2</sub> transition in [Fe(phen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] and [Fe(phen)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>] crystals // J. Phys. and Chem. of Solids. 1974. V. 35, No. 4. P. 555-570.
  67. Slichter C.P., Drickamer H.G. Pressure-induced electronic changes in compounds of iron // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 2142-2160.
  68. Rao P.S., Ganguli P., McGarvey B.R. Proton NMR study of the high-spin-low-spin transition in Fe(phen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> and Fe(pic)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>(EtOH or MeOH) // Inorg. Chem. 1981. V. 20, No. 11. P. 3682-3688.
  69. Zimmermann R., König E. A model for high-spin ↔ low-spin transitions in solids including the effect of lattice vibrations // J. Phys. and Chem. of Solids. 1977. V. 38, No. 7. P. 779-788.
  70. Spiering H. Elastic interaction in spin crossover compounds. Spin crossover in transition metal compounds III; Springer: Berlin Heidelberg. Germany. Top Curr. Chem. 2004. V. 235. P. 171-195.
  71. Cantin C., Kliava J., Marbeuf A., Mikaïlitchenko D. Cooperativity in a spin transition ferrous polymer: Interacting domain model, thermodynamic, optical and EPR study // The Eur. Phys. J. B - Condensed Matter and Complex Systems. 1999. V. 12, No. 4. P. 525-540.
  72. Real J.A., Bolvin H., Bousseksou A., Dworkin A., Kahn O., Varret F., Zarembowitch J. Two-step spin crossover in the new dinuclear compound [Fe(bt)(NCS)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·bpym, with bt = 2,2'-bi-2-thiazoline and bpym = 2,2'-bipyrimidine: experimental investigation and theoretical approach // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114, No. 12. P. 4650-4658.
  73. Koudriavtsev A.B. A modified Bragg and Williams approximation of the two-step spin crosso-



- ver // Chem. Phys. 1999. V. 241, No. 1. P. 109-126.
74. Bari R.A., Sivardière J. Low-Spin  $\leftrightarrow$  High-Spin transitions in transition-metal-ion compounds // Phys. Rev. B. 1972. V. 5, No. 11. P. 4466-4471.
  75. Bousseksou A., Constant-Machado H., Varret F. A simple ising-like model for spin conversion including molecular vibrations // J. de Physique I (France). 1995. V. 5, No. 6. P. 747-760.
  76. Boča R., Boča M., Dlhán L., Falk K., Fuess H., Haase W., Jaroščíak R., Papánková B., Renz F., Vrbová M., Werner R. Strong cooperativeness in the mononuclear iron(II) derivative exhibiting an abrupt spin transition above 400 K // Inorg. Chem. 2001. V. 40, No. 13. P. 3025-3033.
  77. Bousseksou A., Nasser J., Linares J., Boukheddaden K., Varret F. Ising-like model for the two-step spin-crossover // J. de Physique I (France). 1992. V. 2, No. 7. P. 1381-1403.
  78. Bousseksou A., Varret F., Nasser J. Ising-like model for the two step spin-crossover of binuclear molecules // J. de Physique I (France). 1993. V. 3, No. 6. P. 1463-1473.
  79. Kambara T. Theory of the high-spin  $\leftrightarrow$  low-spin transitions in transition metal compounds induced by the Jahn-Teller effect // J. Chem. Phys. 1979. V. 70, No. 9. P. 4199-4206.
  80. Chiruta D., Linares J., Dimian M., Garcia Y. Size effect and role of short- and long-range interactions on 1D spin-crossover systems within the framework of an Ising-like model // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. V. 5-6. P. 951-957.
  81. Jureschi C.M., Pottier B.L., Linares J., Dahoo R.P., Alayli Y., Rotaru A. Simulation of multi-steps thermal transition in 2D spin-crossover nanoparticles // Physica B: Condensed Matter. 2016. V. 486. P. 160-163.
  82. Jureschi C., Linares J., Rotaru A., Garcia Ya. Multi-step in 3D spin crossover nanoparticles simulated by an Ising model using entropic sampling Monte Carlo technique // Magnetochem. 2016. V. 2, No. 13. P. №2010013.
  83. Linares J., Spiering H., Varret F. Analytical solution of 1D Ising-like systems modified by weak long range interaction. Application to spin crossover compounds // Eur. Phys. J. 1999. V. B10. P. 271-275.
  84. Кудрявцев А.Б., Линерт В. Спиновый переход – необычное химическое равновесие // Журн. структ. химии. 2010. Т. 51, № 2. С. 350-378.
  85. Létard J.F., Guionneau P., Rabardel L., Howard J.A., Goeta A.E., Chasseau D., Kahn O. Structural, magnetic, and photomagnetic studies of a mononuclear iron(II) derivative exhibiting an exceptionally abrupt spin transition. Light-induced thermal hysteresis phenomenon // Inorg. Chem. 1998. V. 37, No. 17. P. 4432-4441.
  86. 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.
  87. Varnek V.A., Lavrenova L.G. A comparative Mössbauer study of solid  $Fe_{0.5}M_{0.5}(ATR)_3(NO_3)_2$

- (M = Zn, Ni, Mn; ATR = 4-amino-1,2,4-triazole) possessing  $^1A_1 \rightleftharpoons ^5T_2$  spin transition // J. Struct. Chem. 1997. V. 38, No. 5. P. 850-852.
88. 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  $Fe(4\text{-амино-1,2,4-триазол})_3(NO_3)_2$  // Журн. структ. химии. 1997. Т. 38, №. 4. С. 704-712.
  89. Wiehl L., Kiel G., Koehler C.P., Spiering H., Guetlich P. Structure determination and investigation of the high-spin  $\leftrightarrow$  low-spin transition of  $[Fe(2\text{-pic})_3]Br_2 \cdot EtOH$  // Inorg. Chem. 1986. V. 25, No. 10. P. 1565-1571.
  90. Mueller E.W., Ensling J., Spiering H., Guetlich P. High-spin  $\leftrightarrow$  low-spin transition in hexacoordinate complexes of iron(II) with monodentate 1-alkyltetrazole ligands: a variable-temperature Moessbauer, magnetic susceptibility, and Far-Infrared study // Inorg. Chem. 1983. V. 22, No. 14. P. 2074-2078.
  91. Grandjean F., Long G.J., Hutchinson B.B., Ohlhausen La Nelle, Neill P., Holcomb J.D. Study of the high-temperature spin-state crossover in the iron(II) pyrazolylborate complex  $Fe[HB(pz)_3]_2$  // Inorg. Chem. 1989. V. 28, No. 24. P. 4406-4414.
  92. Nakamoto T., Tan Zhi-Cheng, Sorai M. Heat capacity of the spin crossover complex  $[Fe(2\text{-pic})_3]Cl_2 \cdot MeOH$ : A spin crossover phenomenon with weak cooperativity in the solid state // Inorg. Chem. 2001. V. 40, No. 15. P. 3805-3809.
  93. Boča R., Fukuda Y., Gembický M., Herchel R., Jaroščíak R., Linert W., Renz F., Yuzurihara J. Spin crossover in mononuclear and binuclear iron(III) complexes with pentadentate Schiff-base ligands // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 325, No. 4. P. 411-419.
  94. Garcia Y., Kahn O., Rabardel L., Chansou B., Salmon L., Tuchagues J.-P. Two-step spin conversion for the three-dimensional compound *tris*(4,4'-bis-1,2,4-triazole)iron(II) diperchlorate // Inorg. Chem. 1999. V. 38. P. 4663-4670.
  95. Deuschl H. Die rontgenstrukturanalyse von 1,2,4-triazol // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1965. V. 69. P. 550-557.
  96. Goldstein P., Ladell J., Abowts G. Refinement of the crystal and molecular structure of 1,2,4-triazole ( $C_2H_3N_3$ ) at low temperature // Acta Crystallogr. 1969. V. 25. P. 135-143.
  97. 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.
  98. 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.
  99. Verelst M., Sommier L., Lecante P., Mosset A., Kahn O. Structural study by Wide-Angle X-ray Scattering of the spin transition molecular materials  $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$  and  $[Fe(Htrz)_3](NO_3)_2$  (Htrz = 1,2,4-4H-triazole; trz = 1,2,4-triazolato) // Chem. Mater. 1998.

- V. 10. P. 980-985.
100. 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.
  101. 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. 3. 7916-7924.
  102. Moulet L., Daro N., Etrillard C., Létard J.-F., Grosjean A., Guionneau P. Rational control of spin-crossover particle sizes: from nano- to micro-rods of  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  // *Magnetochem.* 2016. V. 2, No. 1. P. №10.
  103. Rotaru A., Gural'skiy I.A., Molnar G., Salmon L., Demont P., Bousseksou A. Spin state dependence of electrical conductivity of spin crossover materials // *Chem. Commun. Royal Soc. Chem.* 2012. V. 48. P. 4163-4165.
  104. Sugiyarto K.H., Goodwin H.A. Cooperative spin transitions in iron(II) derivatives of 1,2,4-triazole // *Austr. J. Chem.* 1994. V. 47, No. 2. P. 263-277.
  105. Krober J., Audiere J.-P., Claude R., Cobjovi E., Kahn O., Haasnoot J.G., Groliere F., Jay C., Bousseksou A., Linares J., Varret F., Gonthier-Vassal A. Spin transitions and thermal hysteresis in the molecular-based materials  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  and  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Htrz = 1,2,4-4H-triazole; trz = 1,2,4-triazolato) // *Chem. Mater.* 1994. V. 6. P. 1404-1412.
  106. Drissen W.L., van der Voort P.H. Metal(II) isoxazole complexes: spin crossover in the iron(II) compounds // *Inorg. Chim. Acta.* 1977. V. 21, No. 2. P. 217-222.
  107. Poganiuch P., Decurtins S., Gutlich P. Thermal- and light-induced spin transition in  $[\text{Fe}(\text{mtz})_6](\text{BF}_4)_2$ : first successful formation of a metastable low-spin state by irradiation with light at low temperatures // *J. Amer. Chem. Soc.* 1990. V. 112. P. 3270-3278.
  108. 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. Amer. Chem. Soc.* 1983. V. 105. P. 1682-1683.
  109. 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.
  110. 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.
  111. 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, No. 10. P. 1333-1337.

112. 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.
113. Шелудякова Л.А., Лавренова Л.Г. Исследование особенностей спинового перехода  $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$  в комплексах железа (II) с 1,2,4-триазолом методом ИК-спектроскопии // Журн. структ. химии. 1997. Т. 38, №. 5. С. 1015-1018.
114. Michalowicz A., Moscovici J., Ducourant B., Cracco D., Kahn O. EXAFS and X-ray-powder diffraction studies of the spin transition molecular materials  $[Fe(Htrz)_A(trz)](BF_4)$  and  $[Fe(Htrz)_3](BF_4)_2 \cdot H_2O$  (Htrz=1,2,4-4H-triazole, trz=1,2,4-triazolato) // Chem. Mater. 1995. V. 7, No. 10. P. 1833-1842.
115. Бауск Н.В., Эренбург С.Б., Мазалов Л.Н., Лавренова Л.Г. Исследование изменений пространственного и электронного строения комплексов железа(II) с триазолами при спиновом переходе методом спектроскопии // Журн. структ. химии. 1995. Т. 36, №. 6. С. 1012-1019.
116. Erenburg S.B., Bausk N.V., Lavrenova L.G., Mazalov L.N. Thermally and optically induced spin transition effect on the structure of iron(II) polymeric complexes // J. Synchrotron Rad. 1999. V. 6. P. 576-578.
117. Takeda S., Ueda T., Watanabe A., Maruta G. Magnetic local structures and dynamic behavior of water molecules in a moisture-sensitive spin-crossover system  $[Fe^{II}(R\text{-triazole})_3](X) \cdot nD_2O$  studied by solid-state high-resolution deuterium NMR // Polyhedron. 2001. V. 20, No. 11-14. P. 1263-1267.
118. Michalowicz A., Moscovici J., Charton J., Garcia Y. New results in the EXAFS analysis of thermal vibrations in Fe(II) polymeric triazole-based spin crossover compounds // TOSS. 2000. P. 13.
119. 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.
120. Haasnoot J.G. Mononuclear, oligonuclear and polynuclear metal coordination compounds with 1,2,4-triazole derivatives as ligands // Coord. Chem. Rev. 2000. V. 200-202. P. 131-185.
121. Sorai M. Heat capacity studies of spin crossover systems // Top Curr. Chem. 2004. V. 235. P. 153-170.
122. 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, No. 12. P. 3003-3012.

123. Bessergenev V.G., Beresovski G.A., Lavrenova L.G., Larionov S.V. Thermodynamic studies of thermochromic phase transition in coordination compound of iron with triazole // SPIE Proceedings. San Diego. California. USA. 1995. No. 2531. P. 82.
124. 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.
125. Икорский В.Н. Влияние воды на спиновые переходы в комплексах Fe(II) с триазолами // Доклады Академии Наук. 2001. Т. 377, №. 3. С. 353-355.
126. Bronisz R., Drabent K., Polomka P., Rudolf M.F. The first non-doped/modified iron(II) spin transition system with a thermal hysteresis at room temperature // Conf. Proc. ICAME-95. 1996. V. 50. P. 11-14.
127. Yokoyama T., Murakami Y., Kiguchi M., Komatsu T., Kojima N. Spin-crossover phase transition of a chain Fe(II) complex studied by X-ray-absorption fine-structure spectroscopy // Phys. Rev. B. 1998. V. 58, No. 21. P. 14238-14244.
128. Drabent K., Bronisz R., Rudolf M.F. High-temperature spin-state transitions in  $[\text{Fe}(\text{4-NH}_2\text{trz})_3]\text{SO}_4$  // Conf. Proc. ICAME-95. 1996. V. 50. P. 7-10.
129. Van Koningsbruggen P.J., Garcia Y., Codjovi E., Lapouyade R., Kahn O., Fournes L., Rabardel L. Non-classical Fe<sup>II</sup> spin-crossover behaviour in polymeric iron(II) compounds of formula  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{X}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{NH}_2\text{trz}$  = 4-amino-1,2,4-triazole; X = derivatives of naphthalene sulfonate) // J. Mater. Chem. 1997. V. 7, No. 10. P. 2069-2075.
130. Бушуев М.Б., Лавренова Л.Г., Шведенков Ю.Г., Варнек В.А., Шелудякова Л.А., Волков В.В., Ларионов С.В. Комплексы  $\text{Fe}(\text{HTrz})_3\text{B}_{10}\text{H}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{Trz})_3\text{B}_{10}\text{H}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{HTrz}$  = 1,2,4-триазол,  $\text{NH}_2\text{Trz}$  = 4-амино-1,2,4-триазол. С. Спиновый переход  $^1\text{A}_1 \leftrightarrow ^5\text{T}_2$  в комплексе  $\text{Fe}(\text{HTrz})_3\text{B}_{10}\text{H}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$  // Коорд. химия. 2008. Т. 34, №. 3. С. 195-199.
131. 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.
132. Garcia Y., Ksenofontov V., Mentior S., Dirtu M.M., Gieck C., Bhatthacharjee A., Guetlich P. Rapid cooling experiments and use of an anionic nuclear probe to sense the spin transition of the 1D coordination polymers  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{SnF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{NH}_2\text{trz}$ =4-amino-1,2,4-triazole) // Chem.- A Eur. J. 2008. V. 14, No. 12. P. 3745-3758.
133. Bousseksou A., Molnar G., Matouzenko G. Switching of molecular spin states in inorganic complexes by temperature, pressure, magnetic field and light: Towards molecular devices // Eur. J. Inorg. Chem. 2004. V. 22. P. 4353-4369.

134. 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  $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$  // Коорд. химия. 2001. Т. 27, №. 1. С. 51-56.
135. Garcia Y., Koningsbruggen P.J., Coddjovi E., Lapouyade R., Kahn O., Rabardel L. Non-classical Fe<sup>II</sup> spin-crossover behaviour leading to an unprecedented extremely large apparent thermal hysteresis of 270 K: applications for displays // J. Mater. Chem. 1997. V. 7, No. 6. P. 857-858.
136. 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 [Fe(hyetrz)<sub>3</sub>]A<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (hyetrz = 4-(2'-hydroxyethyl)-1,2,4-triazole and A<sup>-</sup> = 3-nitrophenyl sulfonate) // Chem. Mater. 1997. V. 10. P. 2426-2433.
137. Garcia Y., Koningsbruggen P.J., Lapouyade R., Rabardel L., Kahn O. Wieczorek M., Bronisz R., Ciunik Z., Rudolf M.F. Synthesis and spin-crossover characteristics of polynuclear 4-(2'-hydroxy-ethyl)-1,2,4-triazole Fe(II) molecular materials // C. R. Acad. Sci. Paris. 1998. V. 1. Serie IIC. P. 523-532.
138. Michalowicz A., Moscovici J., Garcia Y., Kahn O. Polymeric spin transition compounds: EXAFS and thermal behaviour // J. Synchrotron Rad. 1999. V. 6. P. 231-232.
139. Roubeau O., Gomez J.A., Balksus E., Haasnoot J., Reedijk J. Spin transition in 1-D chains of iron(II) 1,2 bridged by 4-substituted triazole, the effect of alkyl tail and counterion // TOSS. 2000. P. 29.
140. Armand E., Badoux C., Ruau-del-Teixier A., Kahn O. Langmuir-Blodgett films of spin transition iron(II) metalloorganic polymers. 1. Iron(II) complexes of octadecyl-1,2,4-triazole // Langmuir. 1995. V. 11. P. 3467-3472.
141. Kolnaar J. Molecular magnetic materials, spin transition and spin offs // Ridderkerk: Ridderprint. 1998.
142. Gural'skiy I.A., Quintero C.M., Molnar G., Fritsky I.O., Salmon L., Bousseksou A. Synthesis of spin-crossover nano- and micro-objects in homogeneous media // Chem. Eur. J. 2012. V. 18. P. 9946-9954.
143. Gural'skiy I.A., Molnar G., Fritsky I.O., Salmon L., Bousseksou A. Synthesis of [Fe(hptrz)<sub>3</sub>](OTs)<sub>2</sub> spin crossover nanoparticles in microemulsion // Polyhedron. 2012. V. 38. P. 245-250.
144. Quintero C.M., Gural'skiy I.A., Salmon L., Molnar G., Bergaud C., Bousseksou A. Soft lithographic patterning of spin crossover complexes. Part 1: fluorescent detection of the spin transition in single nano-objects // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 3745-3751.

145. Gural'skiy I.A., Quintero C.M., Abdul-Kader K., Lopes M., Bartual-Murgui C., Salmon L., Zhao P., Molnár G., Astruc D., Bousseksou A. Detection of molecular spin-state changes in ultrathin films by photonic methods // J. of Nanophotonics. 2012. V. 6. № 063517.
146. 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. неорг. химии, 2007. Т. 52, №. 1. С. 51-56.
147. Garcia Y., Guionneau P., Ksenofontov V., Gutlich P., Kahn O., Chasseau D., Howard J. A novel Fe(II) spin crossover trinuclear compound // TOSS. 2000. P. 25.
148. Kolnaar J., Gytha van Dijk, 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  $[Fe_3(4\text{-isopropyl-1,2,4-triazole})_6(H_2O)_6](\text{tosylate})_6 \cdot 2H_2O$  // Inorg. Chem. 1997. V. 36. P. 2433-2440.
149. Thomann M., Kahn O., Guilhem J., Varret F. Spin conversion versus antiferromagnetic interaction in iron(II) trinuclear species. Crystal structures and magnetic properties of  $[Fe_3(p\text{-MeOptrz})_8(H_2O)_4](BF_4)_6$  and  $[Fe_3(p\text{-MeOptrz})_6(H_2O)_6](\text{tos})_6$  [p-MeOptrz = 4-(p-methoxyphenyl)-1,2,4-triazole, tos = tosylate] // Inorg. Chem. 1994. V. 33. P. 6029-6037.
150. Лавренова Л.Г., Икорский В.Н., Варнек В.А., Оглезнсва 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.
151. Варнек В.А., Лавренова Л.Г. Исследование методом мессбауэровской спектроскопии комплексов  $Fe_xZn_{1-x}(4\text{-амино-1,2,4-триазол})_3(NO_3)_2$ , обладающих спиновым переходом  $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$  // Журн. структ. химии. 1994. Т. 35, №. 6. С. 103-112.
152. Шведенков Ю.Г., Икорский В.Н., Лавренова Л.Г., Дребущак В.А., Юдина Н.Г. Исследование спинового перехода  $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$  в твердых фазах  $Fe_xNi_{1-x}(ATP)_3(NO_3)_2$  (ATP = 4-амино-1,2,4-триазол) // Журн. структ. химии. 1997. Т. 38, №. 4. С. 696-703.
153. Martin J.-P., Zarembowitch J., Dworkin A., Haasnoot J.G., Codjovi E. Solid-state effects in spin transitions - role of iron(II) dilution in the magnetic and calorimetric properties of the series  $[Fe_xNi_{(1-x)}(4,4'\text{-bis}(1,2,4\text{-triazole}))_2(NCS)_2] \cdot H_2O$  // Inorg. Chem. 1994. V. 33, No. 12. P. 2617-2623.
154. Martin J.-P., Zarembowitch J., Bousseksou A., Dworkin A., Haasnoot J.G., Varret F. Solid-state effects on spin transitions - magnetic, calorimetric, and mossbauer-effect properties of  $[Fe_xCo_{(1-x)}(4,4'\text{-bis-1,2,4-triazole})_2(NCS)_2] \cdot H_2O$  mixed-crystal compounds // Inorg. Chem. 1994. V. 33, No. 26. P. 6325-6333.

155. Cantin C., Daubric H., Kliava J., Kahn O. Coexistence of anisotropic and motionally averaged EPR spectra in a Jahn-Teller system:  $\text{Cu}^{2+}$  ion in  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  compound // *Solid State Commun.* 1998. V. 108, No. 1. P. 17-22.
156. Шакирова О.Г., Шведенков Ю.Г., Наумов Д.Ю., Бейзель Н.Ф., Шелудякова Л.А., Довлитова Л.С., Малахов В.В., Лавренова Л.Г. Исследование спинового перехода  $^1\text{A}_1 \leftrightarrow ^5\text{T}_2$  в гетерометаллических твердых фазах  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{Htrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Htrz = 1,2,4-триазол) // *Журн. структ. химии.* 2002. Т. 43, №. 4. С. 649-656.
157. Богданов А.П., Зеленцов В.В., Падалко В.М. Магнетохимия и электронная спектроскопия координационных соединений никеля(II) // *Журн. неорг. химии.* 1977. Т. 22, №. 10. С. 2611-2628.
158. Kusz J., Bronisz R., Zubko M., Bednarek G. On the role of intermolecular interactions on structural and spin-crossover properties of 2D coordination networks  $[\text{Fe}(\text{bbtr})_3]\text{A}_2$  (bbtr=1,4-bis(1,2,3-triazol-1-yl)butane;  $\text{A}=\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ) // *Chem. - A Eur. J.* 2011. V. 17, No. 24. P. 6807-6820.
159. Chakraborty P., Enachescu C., Hauser A. Analysis of the experimental data for pure and diluted  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{bbtr})_3](\text{ClO}_4)_2$  spin-crossover solids in the framework of a mechanoelastic model // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013. No. 5-6. P. 770-780.
160. Krivokapic I., Chakraborty P., Bronisz R., Enachescu C., Hauser A. Significant variation of the singlet–quintet intersystem crossing rate constant in an iron(II) high-spin complex as a function of temperature // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. V. 49. P. 8509 -8512.
161. Seredyuk M., Gaspar A. B., Ksenofontov V., Galyametdinov Y., Verdaguer M., Villain F., Gütlich P. Spin-crossover and liquid crystal properties in 2D cyanide-bridged  $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{M}^{\text{III}}$  metalorganic frameworks // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49, No. 21. P. 10022-10031.
162. Tamsyn M.R., Boujema M., Stuart R.B., Keith S.M. Spin crossover in polymeric and heterometallic Fe(II) species containing polytopic dipyridylamino-substituted-triazine ligands // *Dalton Trans.* 2012. V. 41. P. 2571-2581.
163. Neville S.M., Leita B.A., Halder G.J., Kepert C.J., Moubaraki B., Létard J.-F., Murray K.S. Understanding the two-step spin-transition phenomenon in iron(II) 1D chain materials // *Chem.-Eur. J.* 2008. V. 14. P. 10123-10133.
164. Bonnet S., Molnár G., Costa J.S., Siegler M. A., Spek A. L., Bousseksou A., Fu W.-T., Gamez P., Reedijk J. Influence of sample preparation, temperature, light, and pressure on the two-step spin crossover mononuclear compound  $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$  // *Chem. Mater.* 2009. V. 21, No. 6. P. 1123-1136.
165. Krober J., Codjovi E., Kahn O., Groliere F., Jay C. A spin transition system with a thermal hysteresis at room temperature // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115, No. 21. P. 9810-9811.



166. Kahn O., Sommier L., Codjovi E. Spin transition molecular alloys: an attempt of fine tuning of the transition temperatures // *Chem. Mater.* 1997. V. 9, No. 12. P. 3199-3205.
167. Lefter C., Tricard S., Peng H., Molnár G., Salmon L., Demont P., Rotaru A., Bousseksou A. Metal substitution effects on the charge transport and spin crossover properties of  $[\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  (trz = triazole) // *J. Phys. Chem.* 2015. V. 119, No. 16. P. 8522-8529.
168. Zhao Qi-Hua. Synthesis, crystal structures and properties of *3d-4f* heterometallic coordination polymers, using  $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{CN})_4]^{2-}$  as a versatile building block // *Transition Metal Chem.* 2004. V. 29. P. 144-148.
169. Zhang W., Kjær K.S., Alonso-Mori R., Bergmann U., Chollet M., Fredin L.A., Hadt R.G., Hartsock R.W., Harlang T., Kroll T., Kubicek K., Lemke H.T., Liang H.W., Yi.Liu, Nielsen M.M., Persson P., Robinson J.S., Solomon E.I., Sun Zh., Sokaras D., van Driel T.B., Weng Tsu-Chien, Zhu D., Warnmark K., Sundstrom V., Gaffney K.J. Manipulating charge transfer excited state relaxation and spin crossover in iron coordination complexes with ligand substitution // *Chem. Sci.* 2017. V. 8. P. 515-523.
170. Duchanois T., Etienne T., Cebrian C., Liu L., Monari A., Beley M., Assfeld X., Haacke S., Gros P.C. An iron-based photosensitizer with extended excited-state lifetime: photophysical and photovoltaic properties // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 14. P. 2469-2477.
171. Juliá S., del Mazo J.M., Avila L., Elguero J. Improved synthesis of polyazolylmethanes under solid-liquid phase-transfer catalysis // *Organic Preparations and Procedures International.* 1984. V. 16, No. 5. P. 299-307.
172. Trofimenko S. Geminal poly(1-pyrazolyl)alkanes and their coordination chemistry // *J. Am. Chem. Soc.* 1970. V. 92. P. 5118-5126.
173. Long G.J., Grandjean F., Reger D.L. Spin crossover in pyrazolylborate and pyrazolylmethane complexes // *Top Curr. Chem.* 2004. V. 233. P. 91-122.
174. Bigmore H.R., Lawrence S.C., Mountford P., Tredget C.S. Coordination, organometallic and related chemistry of *tris*(pyrazolyl)methane ligands // *Dalton Trans.* 2005. P. 635-651.
175. Macchioni A., Bellachioma G., Cardaci G., Gramlich V., Rügger H., Terenzi S., Venanzi L.M. Cationic *bis*- and *tris*( $\eta^2$ -(pyrazol-1-yl)methane)acetyl complexes of iron(II) and ruthenium(II): synthesis, characterization, reactivity, and interionic solution structure by noesy NMR spectroscopy // *Organometallics.* 1997. V. 16, No. 10. P. 2139-2145.
176. Martini D., Pellei M., Pettinari C., Skelton B.W., White A.H. Synthesis, spectroscopic and structural characterization of Cu(II) derivatives of *tris*(pyrazol-1-yl)methanes // *Inorg. Chim. Acta.* 2002. V. 333, No. 1. P. 72-82.
177. Mani F. Four-, five-, and six-co-ordinated iron(II) complexes with poly(1-pyrazolyl)methanes // *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1979. V. 15. P. 297-302.

178. McGarvey J.J., Toftlund H., Al-Obaidi A.H.R., Taylor K.P., Bell S.E.J. Photoperturbation of the  $^1A \leftrightarrow ^5T$  spin equilibrium in an iron(II) complex in solution via ligand field excitation // Inorg. Chem. 1993. V. 32. P. 2469-2472.
179. Anderson P.A., Astley T., Hitchman M.A., Keene F.R., Moubaraki B., Murrai K.S., Skelton B.W., Tiekink E.R.T., Toftlund H., White A.H. Structures and spectra of *bis*-tripodal iron(II) chelates,  $[FeL_2]^{2+}$ , where L = *tris*(pyrazol-1-yl)methane, *tris*(pyridin-2-yl)methane, *bis*(pyrazol-1-yl)(pyridin-2-yl)methane and *tris*(pyridin-2-yl)-phosphine oxide. Magnetism and spin crossover in the  $(pz)_3CH$  case // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2000. V. 20. P. 3505-3512.
180. Reger D. L., Little C. A., Rheingold A. L., Lam M., Liable-Sands L.M., Rhagitan B., Concolino T., Mohan A., Long G.J., Briois V. A synthetic, structural, magnetic, and spectral study of several  $\{Fe[tris(pyrazolyl)methane]_2\}(BF_4)_2$  complexes: observation of an unusual spin-state crossover // Inorg. Chem. 2001. V. 40. P. 1508-1520.
181. Field L.D., Messerle B.A., Soler L.P., Hambley T.W., Turner P. Iron(II) complexes containing poly(1-pyrazolyl)methane ligands // J. Organomet. Chem. 2002. V. 655, No. 1-2. P. 146-157.
182. Reger D.L., Little C.A., Smith M.D., Rheingold A.L., Lam K.C., Concolino T.L., Long G.J., Hermann R.P., Grandjean F. Synthetic, structural, magnetic, and Mossbauer spectral study of  $\{Fe[HC(3,5-Me_2pz)_3]_2\}I_2$  and its spin-state crossover behavior // Eur. J. Inorg. Chem. 2002. No. 5. P. 1190-1197.
183. 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  $\{Fe[HC(3,4,5-Me_3pz)_3]_2\}(BF_4)_2$  // Eur. J. Inorg. Chem. 2004. No. 16. P. 3345-3352.
184. Piquer C., Grandjean F., Mathon O., Pascarelli S., Reger D.L., Little C.A., Long G.J. A high-pressure iron K-edge X-ray absorption spectral study of the spin-state crossover in  $\{Fe[HC(3,5-(CH_3)_2pz)_3]_2\}I_2$  and  $\{Fe[HC(3,5-(CH_3)_2pz)_3]_2\}(BF_4)_2$  // Inorg. Chem. 2003. V. 42. P. 982-985.
185. Paulsen H., Duelund L., Zimmermann A., Averseng F., Gerdan M., Winkler H., Toftlund H., Trautwein A. X. Substituent effects on the spin-transition temperature in complexes with *tris*(pyrazolyl) ligands // Monatshefte für Chemie. 2003. V. 134, No. 2. P. 295-306.
186. Guell M., Sola M., Swart M. Spin-state splittings of iron(II) complexes with *tris*pyrazolyl ligands // Polyhedron. 2010. V. 29, No. 1. P. 84-93.
187. Reger D.L., Little C.A., Rheingold A.L., Lam M., Concolino T., Mohan A., Long G.J. Structural, electronic, and magnetic properties of  $\{Fe[HC(3,5-Me_2pz)_3]_2\}(BF_4)_2$  (pz = Pyrazolyl): observation of unusual spin-crossover behavior // Inorg. Chem. 2000. V. 39. P. 4674-4675.
188. Goodman M.A., Nazarenko A.Y., Casavant B.J., Li Z., Brennessel W.W., DeMarco M.J., Long G., Goodman M.S. *Tris*(5-methylpyrazolyl)methane: synthesis and properties of its iron(II) complex // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 1084-1093.

189. Lavrenova L.G., Virovets A.V., Peresyphkina E.V., Strekalova A.D., Piryazev D.A., Daletsky V.A., Sheludyakova L.A., Vasilevskii S.F. Spin-crossover in the complex of iron(II) nitrate with *tris*(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)methane // Inorg. Chim. Acta. 2012. V. 382. P. 1-5.
190. Лавренова Л.Г., Стрекалова А.Д., Вировец А.В., Пирязев Д.А., Далецкий В.А., Шелудякова Л.А., Михайловская Т.Ф., Василевский С. Ф. Спин-кроссовер в координационных соединениях железа(II) с *трис*(3,5-диметилпиразол-1-ил)метаном // Коорд. химия. 2012. Т. 38, №. 8. С. 539-539.
191. Schneider C.J., Moubaraki B., Cashion J.D., Turner D.R., Leita B.A., Batten S.R., Murray K.S. Spin crossover in di-, tri- and tetranuclear, mixed-ligand *tris*(pyrazolyl)methane iron(II) complexes // Dalton Trans. 2011. V. 40, No. 26. P. 6939-6951.
192. Gardinier J.R., Treleven A.R., Meise K.J., Lindeman S.V. Accessing spin-crossover behaviour in iron(II) complexes of N-confused scorpionate ligands // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 12639-12643.
193. 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. No. 5-6. P. 670-682.
194. Reger D. L., Little C.A., Rheingold A.L., Sommer R., Long G.J. Synthesis, solid-state structure, magnetic properties and Mossbauer spectral studies of {Fe[HC(3,5-Me<sub>2</sub>pz)<sub>3</sub>](H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>}(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> // Inorg. Chim. Acta. 2001. V. 316, No. 1-2. P. 65-70.
195. Moubaraki B., Leita B.A., Halder G.J., Betten S.R., Jensen P., Smith J.P., Cashion J.D., Kepert C.J., Letard J.-F., Murray K.S. Structure, magnetism and photomagnetism of mixed-ligand *tris*(pyrazolyl)methane iron(II) spin crossover compounds // Dalton Trans. 2007. V. 39. P. 4413-4426.
196. Salaudeen A.A., Kilner C.A., Halcrow M.A. Mononuclear and dinuclear iron thiocyanate and selenocyanate complexes of *tris*-pyrazolyl methane ligands // Polyhedron. 2008. V. 27, No. 12. P. 2569-2576.
197. Batten S.R., Bjernemose J., Jensen P., Leita B.A., Murray K.S., Moubaraki B., Smith J.P., Toftlund H. Designing dinuclear iron(II) spin crossover complexes. Structure and magnetism of dinitrile-, dicyanamido-, tricyanomethanide-, bipyrimidine- and tetrazine-bridged compounds // Dalton Trans. 2004. V. 20. P. 3370-3375.
198. Лавренова Л.Г., Стрекалова А.Д., Богомяков А.С., Коротаев Е.В., Вировец А.В., Пирязев Д.А., Шелудякова Л.А., Василевский С.Ф. Спин-кроссовер в разнолигандных комплексах железа(II) с *трис*(3,5-диметилпиразол-1-ил)метаном // Коорд. химия. 2015. Т. 41, №. 3. С. 170-177.
199. Лавренова Л.Г., Стрекалова А.Д., Смоленцев А.И., Наумов Д.Ю., Богомяков А.С., Шелудякова Л.А., Василевский С.Ф. Моно- и гетеролигандные комплексы железа(II)

- с *трис*(3,5-диметилпиразол-1-ил)метаном // Коорд. химия. 2016. Т. 42, №. 11. С. 675-682.
200. 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. V. 11. P. 2069-2077.
201. 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. No. 13. P. 1284-1292.
202. Vela S., Novoa J.J., Ribas-Arino J. Insights into the crystal-packing effects on the spin crossover of  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{1-bpp})]^{2+}$ -based materials // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16, No. 48. P. 27012-27024.
203. Kuzu I., Krummenacher I., Hewitt I. J., Lan Y., Mereacre V., Powell A. K., Hofer P., Harmer J., Breher F. Syntheses, structures and electronic properties of zwitterionic iron(II) and cobalt(II) complexes featuring ambidentate *tris*(pyrazolyl)methanide ligands // Chem. Eur. J. 2009. V. 15. P. 4350-4365.
204. Dorbes S., Valade L. Real J.A., Faulmann S.  $[\text{Fe}(\text{sal}(2)\text{-trien})][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ : towards switchable spin crossover molecular conductors // Chem. Commun. 2005. V. 1. P. 69–71.
205. Faulmann C., Dorbes S., Real J.A., Valade L.J. Electrical conductivity and spin crossover: Towards the first achievement with a metal *bis* dithiolene complex // Low Temp. Phys. 2007. V. 142, No. 3-4. P. 261–266.
206. Faulmann C., Dorbes S., Garreau de Bonneval B., Molnar G.; Bousseksou A.; Gomez-Garcia C. J.; Coronado E.; Valade L. Towards molecular conductors with a spin-crossover phenomenon: crystal structures, magnetic properties and Mossbauer spectra of  $[\text{Fe}(\text{salten})\text{Mepepy}][\text{M}(\text{dmit})_2]$  complexes // Eur. J. Inorg. Chem. 2005. V. 16. P. 3261–3270.
207. Faulmann C., Jacob K., Dorbes S., Lampert S., Malfant I., Doublet M.-L., Valade L., Real J.A. Electrical conductivity and spin crossover: a new achievement with a metal *bis* dithiolene complex // Inorg. Chem. 2007. V. 46, No. 21. P. 8548–8559.
208. Takahashi K., Cui H.-B., Okano Y., Kobayashi H., Einaga Y., Sato O. Electrical conductivity modulation coupled to a high-spin–low-spin conversion in the molecular system  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{qsal})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$  // Inorg. Chem. 2006. V. 45. P. 5739–5741.
209. Takahashi K., Cui H.-B., Okano Y., Kobayashi H., Mori H., Tajima H., Einaga Y., Sato O. J. Evidence of the chemical uniaxial strain effect on electrical conductivity in the spin-crossover conducting molecular system:  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{qnal})_2][\text{Pd}(\text{dmit})_2] \cdot 5\text{acetone}$  // Am. Chem. Soc. 2008. V. 130, No. 21. P. 6688-6689.
210. Fukuroi K., Takahashi K., Mochida T., Sakurai T., Ohta H., Yamamoto T., Einaga Y., Mori H. Synergistic spin transition between spin crossover and spin-peierls-like singlet formation in the halogen-bonded molecular hybrid system:  $[\text{Fe}(\text{Iqsal})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$  // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53, No. 7. P. 1983-1986.

211. Nakano M., Fujita N., Matsubayashi G.E., Mori W. Modified chesnut model for spin-crossover semiconductors  $[\text{Fe}(\text{acpa})_2](\text{TCNQ})_n$  // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2002. V. 379. P. 365-370.
212. Kunkeler P.J., van Koningsbruggen P.J., Cornelissen J.P., van der Horst A.N., van der Kraan A. M., Spek A. L., Haasnoot J.G., Reedijk J. Novel hybrid spin systems of 7,7',8,8'-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) radical anions and 4-amino-3,5-*bis*(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole (abpt). Crystal structure of  $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{TCNQ})_2]$  at 298 and 100 K, Mossbauer spectroscopy, magnetic properties, and infrared spectroscopy of the series  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{abpt})_2(\text{TCNQ})_2]$  (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118, No. 9. P. 2190–2197.
213. Cornelissen J.P., van Diemen J.H., Groeneveld L.R., Haasnoot J.G., Spek A.L., Reedijk J. Synthesis and properties of isostructural transition-metal (copper, nickel, cobalt, and iron) compounds with 7,7',8,8'-tetracyanoquinodimethanide(1-) in an unusual monodentate coordination mode: crystal structure of *bis*(3,5-*bis*(pyridin-2-yl)-4-amino-1,2,4-triazole)*bis*(7,7',8,8'-tetracyanoquinodimethanido)copper(II) // *Inorg. Chem.* 1992. V. 31. P. 198–202.
214. Phan H., Benjamin S.M., Steven E., Brooks J.S., Shatruck M. Photomagnetic response in highly conductive iron(II) spin-crossover complexes with TCNQ radicals // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54, No. 3. P. 823–827.
215. Okai M., Takahashi K., Sakurai T., Ohta H., Yamamoto T., Einaga Ya. Novel Fe(II) spin crossover complexes involving a chalcogen-bond and  $\pi$ -stacking interactions with a paramagnetic and nonmagnetic  $\text{M}(\text{dmit})_2$  anion (M = Ni, Au; dmit = 4,5-dithiolato-1,3-dithiole-2-thione) // *J. Mater. Chem. C.* 2015. V. 3. P. 7858-7864.
216. Nihei M., Tahira H., Takahashi N., Otake Yu., Yamamura Ya., Saito K., Oshio H. Multiple bistability and tristability with dual spin-state conversions in  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2][\text{Ni}(\text{mnt})_2]_2 \cdot \text{MeNO}_2$  // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. P. 3553-3560.
217. Roubau O., Gomez J.M.A., Baskus 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, No. 1. P. 144-150.
218. Lee Y.H., Komatsu Ya., Yamamoto Yu., Kato K., Shimizu T., Ohta A., Matsui T., Hayami Sh. Spin crossover polymeric iron(II) complex based on triazole with branched long alkyl chain // *Inorg. Chem. Commun.* 2011. V. 14, No. 9. P. 1498-1500.
219. Kuroiwa K., Kikuchi H., Kimizuka N. Spin crossover characteristics of nanofibrous  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -1,2,4-triazole complexes in liquid crystals // *Chem. Commun.* 2010. V. 46, No. 8. P. 1229-1231.
220. Toftlund H. Spin equilibria in iron(II) complexes // *Coord. Chem. Rev.* 1989. V. 94. P. 67-108.
221. Durti M.M., Rotaru A., Gillard D., Linares J., Codjovi E., Tinant B., Garcia Y. Prediction of the spin transition temperature in Fe(II) one-dimensional coordination polymers: an anion based database // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48, No. 16. P. 7838-7852.

222. Kusz J., Gütlich P., Spiering H. Structural investigations of tetrazole complexes of iron(II) // *Top. Curr. Chem.* 2004. V. 234. P. 129-153.
223. Гапоник П.Н., Войтехович С.В., Ивашкевич О.А. Металлопроизводные тетразолов // *Успехи химии.* 2006. Т. 75, №. 6. С. 569-603.
224. Hassan N., Stelzl J., Weinberger P. Molnar G., Bousseksou A., Kubel F., Mereiter K., Boca R., Linert W. Spectroscopic, structural and magnetic investigations of iron(II) complexes based on 1-isopropyl- and 1-isobutyl-substituted tetrazole ligands // *Inorg. Chim. Acta.* 2013. V. 396. P. 92-100.
225. Tafili-Kryeziu M., Weil M., Muranaka T., Bousseksou A., Hasegawa M., Jun A., Linert W. Effect of the counter-anion on the spin-transition properties of a family of Fe(II) tetrazole complexes,  $[\text{Fe}(\text{i-tz})_6]\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{ClO}_4^-, \text{PF}_6^-, \text{SbF}_6^-, \text{BF}_4^-$ ) // *Dalton Trans.* 2013. V. 42. P. 15796-15804.
226. Decurting S., Gütlich P., Kohler C.P., Spiering H., Hauser A. Light-induced excited spin state trapping in a transition-metal complex - the hexa-1-propyltetrazole-iron(II) tetrafluoroborate spin-crossover system // *Chem. Phys. Lett.* 1984. V. 105, No. 1. P. 1-4.
227. Lemee-Cailleau M.-H., Ecolivet C., Ouladdiaf B., Moussa F., Letard J.-F. Multi-phase spin crossover in  $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$  // *Physica B.* 2009. V. 404. P. 379-381.
228. Seifried M., Knoll C., Giester G., Reissner M., Müller D., Weinberger P. Hexakis(propargyl-1H-tetrazole)Iron(II) $\text{X}_2$  [ $\text{X} = \text{BF}_4, \text{ClO}_4$ ] — spin switchable complexes with functionalization potential and the myth of the explosive SCO compound // *Magnetochem.* 2016. V. 2, No. 12. P. №2010012.
229. Franke P.L., Haasnoot J.G., Zuur A.P. Tetrazoles as ligands iron(II) complexes of monofunctional tetrazole ligands, showing high-spin reversible low-spin transitions // *Inorg. Chim. Acta.* 1982. V. 59. P. 5-9.
230. Soliman A.A., Khattab M.M, Reissner M., Weinberger P., Werner F., Linert W. Synthesis, structure, spectroscopic and magnetic characterization of a novel spin-crossover iron(II) complex with 1-cyclopropyltetrazole ligands // *Inorg. Chim. Acta.* 2007. V. 360. P. 3987-3996.
231. Tafili-Kryeziu M., Caneschi A., Fittipaldi M., Spina G., Lantieri M., Weil M., Hasegawa M., Linert W. Synthesis and characterization of a family of Fe(II) tetrazole complexes  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{mtz})_6]\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{BF}_4^-, \text{ClO}_4^-, \text{PF}_6^-$ ) // *J. Coord. Chem.* 2015. V. 68, No. 19. P. 3457-3471.
232. Hassan N., Weinberger P., Kubel F., Molnar G., Bousseksou A., Dihan L., Boča R., Linert W. Two new Fe(II) spin crossover complexes with tetrazol-1-yl-cycloalkane ligands // *Inorg. Chim. Acta.* 2009. V. 362, No. 10. P. 3629-3636.
233. Van Koningsbruggen P.J., Garcia Y., Kahn O., Kooijman H., Spek A.L., Haasnoot J.G., Moscovici J., Provost K., Michalowicz A., Fournès L., Renz F., Gütlich P. Synthesis, crystal structure, EXAFS, and magnetic properties of catena[ $\mu$ -tris(1,2-bis(tetrazol-1-yl)propane-

- N1,N1')iron(II)]*bis*(perchlorate). First crystal structure of an iron(II) spin-crossover chain compound // *Inorg. Chem.* 2000. V. 39, No. 9. P. 1891-1900.
234. Schweifer J., Weinberger P., Mereiter K., Boca M., Reichl C., Wiesinger G., Hilscher G., van Koningsbruggen P.J., Kooijman H., Grunert M., Linert W. Catena[ $\mu$ -*tris*(1,2-*bis*(tetrazol-1-yl)ethane-N4,N4')iron(II)]*bis*(tetrafluoroborate): synthesis, structure, spectroscopic and magnetic characterization of a chain-type coordination polymer spin-crossover compound // *Inorg. Chim. Acta.* 2002. V. 339. P. 297-306.
235. Quesada M., Prins F., Bill E., Kooijman H., Gamez P., Roubeau O., Spek A.L., Haasnoot J.G., Reedijk J. Counterion effect on the spin-transition properties of the cation  $[\text{Fe}(\text{btzx})_3]^{2+}$  (btzx = *m*-xylylene*bis*(tetrazole)) // *Chem. Eur. J.* 2008. V. 14, No. 28. P. 8486-8499.
236. Bialonska A., Bronisz R., Weselski M. A new family of spin-crossover complexes based on a  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tetrazolyl})_4(\text{MeCN})_2$ -type core // *Inorg. Chem.* 2008. V. 47, No. 11. P. 4436-4438.
237. Quesada M., Kooijman H., Gamez P., Costa J.S., van Koningsbruggen P.J., Weinberger P., Reissner M., Spek A.L., Haasnoot J.G., Reedijk J.  $[\text{Fe}(\mu\text{-btzmp})_2(\text{btzmp})_2](\text{ClO}_4)_2$ : a doubly-bridged 1D spin-transition *bis*tetrazole-based polymer showing thermal hysteresis behaviour // *Dalton. Trans.* 2007. V. 46. P. 5434-5440.
238. Müller D., Knoll C., Stöger B., Artner W., Reissner M., Weinberger P. A modified synthetic pathway for the synthesis of so far inaccessible N1-functionalized tetrazole ligands – synthesis and characterization of the 1D chain-type spin crossover compound  $[\text{Fe}(\text{3ditz})_3](\text{BF}_4)_2$  // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013. No. 5-6. P. 984-991.
239. Galet A., Muñoz M.C., Real J.A.  $\{\text{Fe}(\text{3CNpy})_2[\text{Cu}(\text{3CNpy})(\mu\text{-CN})_2]_2\}$ : a one-dimensional cyanide-based spin-crossover coordination polymer // *Inorg. Chem.* 2006. V. 45, No. 12. P. 4583-4585.
240. Yang F.-L., Li B., Hanajima T., Einaga Y., Huang R.-B., Zheng L.-S., Tao J. An iron(II) incomplete spin-crossover compound: pressure effects and Mossbauer spectroscopy study // *Dalton Trans.* 2010. V. 39, No. 9. P. 2288-2292.
241. Yang F.-L., Tao J., Huang R.-B., Zheng L.-S. Temperature-dependent in situ ligand cyclization via C=C coupling and formation of a spin-crossover iron(II) coordination polymer // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50, No. 3. P. 911-917.
242. Ross T.M., Mobaraki B., Batten S.R., Murray K.S. Spin crossover in polymeric and heterometallic Fe-II species containing polytopic dipyridylamino-substituted-triazine ligands // *Dalton Trans.* 2012. V. 41, No. 9. P. 2571-2581.
243. Białońska A., Bronisz R., Baranowski L. 1D spin-crossover networks containing a  $\text{Fe}^{\text{II}}(1,2,3\text{-triazol-1-yl})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$ -type core // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013. No. 5-6. P. 720-724.
244. Białońska A., Bronisz R. High spin and spin-crossover two-dimensional coordination polymers containing  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tetrazol-2-yl})_4(\text{solv})_2$  (solv = ethanol, acetonitrile) cores linked by flexi-

- ble/elastic spacers // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49, No. 10. P. 4534-4542.
245. Bronisz R., Ciunik Z., Drabent K., Rudolf M.F. New type of 2D nets in iron(II) spin crossover systems  $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{entz})_3]_2\}(\text{BF}_4)_2$  // *Conf. Proc. ICAME-95.* 1996. V. 50. P. 15-18.
246. Bronisz R. On spin crossover phenomena in supramolecular Fe(II)-polytetrazole systems // Ph.D. Thesis. University of Wroclaw. Poland. 1999.
247. Bialonska A., Bronisz R., Rudolf M.F., Weselski M. HS reversible arrow LS transition in iron(II) two-dimensional coordination networks containing *tris*(tetrazol-1-ylmethyl)methane as triconnected building block // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51, No. 1. P. 237-245.
248. Yan Zh., Li M., Gao H.-L., Huang X.-Ch., Li D. High-spin versus spin-crossover versus low-spin: geometry intervention in cooperativity in a 3D polymorphic iron(II)-tetrazole MOFs system // *Chem. Commun.* 2012. V. 48. P. 3960-3962.
249. Bronisz R. Tetrazol-2-yl as a donor group for incorporation of a spin-crossover function based on Fe(II) ions into a coordination network // *Inorg. Chem.* 2007. V. 46, No. 16. P. 6733-6739.
250. Van Koningsbruggen P. J., Garcia Y., Kooijman H., Spek A.L., Haasnoot J.G., Kahn O., Linares J., Codjovi E., Varret F. A new 3-D polymeric spin transition compound:  $[\text{tris}(1,4\text{-bis}(\text{tetrazol-1-yl})\text{butane-N1,N1}')\text{iron(II)}]_{\text{bis}}(\text{perchlorate})$  // *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* 2001. No. 4. P. 466-471.
251. Grunert C.M., Schweifer J., Weinberger P., Linert W., Mereiter K., Hilscher G., Muller M., Wiesinger G., van Koningsbruggen P.J. Structure and physical properties of  $[\mu\text{-tris}(1,4\text{-bis}(\text{tetrazol-1-yl})\text{butane-N4,N4}')\text{iron(II)}]_{\text{bis}}(\text{hexafluorophosphate})$ , a new Fe(II) spin-crossover compound with a three-dimensional threefold interlocked crystal lattice // *Inorg. Chem.* 2004. V. 43, No. 1. P. 155-165.
252. Bartel M., Absmeier A., Jameson G.N.L., Werner F., Kato K., Takata M., Boca R., Hasegawa M., Mereiter K., Caneschi A., Linert W. Modification of spin crossover behavior through solvent assisted formation and solvent inclusion in a triply interpenetrating three-dimensional network // *Inorg. Chem.* 2007. V. 46, No. 10. P. 4220-4229.
253. Хрипач В.А., Жабинский В.Н., Ольховик В.К., Завадская М.И., Драченко О.А., Хрипач Н.Б. Стереоселективный синтез 20-(гидрофурил)стероидов через производные изоксазола // *Журн. орган. химии.* 1996. Т. 32, №. 6. С. 841 - 844.
254. Dondoni A., Giovannini P.P., Massi A. Assembling heterocycle-tethered C-glycosyl and alpha-amino acid residues via 1,3-dipolar cycloaddition reactions // *Organic Lett.* 2004. V. 6, No. 17. P. 2929-2932.
255. Wankhede K.S., Vaidya V.V., Sarang P.S., Salunkhe M.M., Trivedi G.K. Synthesis of novel isoxazole-linked steroidal glycoconjugates - an application of a novel steroidal nitrile oxide // *Tetrahedron Lett.* 2008. V. 49, No. 13. P. 2069-2073.



256. Poma P., Notarbartolo M., Labbozzetta M., Maurici A., Carina V., Alaimo A., Rizzi M., Simoni D., D'Alessandro N. The antitumor activities of curcumin and of its isoxazole analogue are not affected by multiple gene expression changes in an MDR model of the MCF-7 breast cancer cell line: Analysis of the possible molecular basis // *Int. J. Mol. Med.* 2007. V. 20, No. 3. P. 329-335.
257. Stefan H., Feuerstein T.J. Novel anticonvulsant drugs // *Pharmacology and Therapeutics.* 2007. V. 113, No. 1. P. 165-183.
258. Vicentini C.B., Romagnoli C., Andreotti E., Mares D. Synthetic pyrazole derivatives as growth inhibitors of some phytopathogenic fungi // *J. Ag. Food Chem.* 2007. 55, No. 25. P. 10331-10338.
259. Yamamoto T., Fujita K., Asari S., Chiba A., Kataba Y., Ohsumi K., Ohmuta N., Iida Y., Ijichi C., Iwayama S., Fukuchi N., Shoji M. Synthesis and evaluation of isoxazole derivatives as lysophosphatidic acid (LPA) antagonists // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2007. V. 17, No. 13. P. 3736-3740.
260. Munsey M.S., Natale N.R. The coordination chemistry of isoxazoles // *Coord. Chem. Rev.* 1991. V. 109, No. 2. P. 251-281.
261. Karayannis N.M., Mikulski C.M., Sonsino S.D., Bradshaw E.E., Pytlewski L.L. Isoxazole as a ligand // *Inorg. Chim. Acta.* 1975. V. 14. P. 195-200.
262. Cristini A., Ponticelli G. Isoxazole complexes. Complexes with copper(II), cobalt(II), nickel(II) and cadmium(II) // *J. Inorg. and Nucl. Chem.* 1974. V. 36, No. 11. P. 2473-2477.
263. Van Koningsbruggen P.J. Special classes of iron(II) azole spin crossover compounds // *Top. Curr. Chem.* 2004. V. 233. P. 123-149.
264. Guetlich P., van Koningsbruggen P.J., Renz F. Recent advances of spin crossover research // *Struct. and Bond.* 2004. V. 107. P. 27-75.
265. Hibbs W., Arif A.M., van Koningsbruggen P.J., Miller J.S. Spin crossover behavior of  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{isoxazole})_6][\text{BF}_4]_2$  – a structural study // *Cryst. Eng. Comm.* 1999. V. 1. P. 12-14.
266. Hibbs W., van Koningsbruggen P.J., Arif A.M., Shum W.W., Miller J.S. One- and two-step spin-crossover behavior of  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{isoxazole})_6]^{2+}$  and the structure and magnetic properties of triangular  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{isoxazole})_3][\text{ClO}_4]$  // *Inorg. Chem.* 2003. V. 42, No. 18. P. 5645-5653.
267. Bhattacharjee A., van Koningsbruggen P.J., Hibbs W., Miller J.S., Gütlich P. Study of thermal spin crossover in  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{isoxazole})_6](\text{BF}_4)_2$  with Mössbauer spectroscopy // *J. Phys.-Condens. Matter.* 2007. V. 19. № 406202.
268. Bhattacharjee A., van Koningsbruggen P.J., Miller J.S., Gütlich P. Mössbauer spectroscopic study of the thermal spin crossover in  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{isoxazole})_6](\text{ClO}_4)_2$  // *J. Phys. Chem. Solids.* 2008. P. 2713-2718.
269. Gütlich P., Bhattacharjee A., Seredyuk M., Gaspar A.B. Mössbauer spectroscopy in molecular magnetism // *Hyperfine Interact.* 2009. V. 189. P. 3-19.

270. Létard J.-F., Guionneau P., Goux-Capes L. Towards Spin Crossover Applications // *Top. Curr. Chem.* 2004. V. 235. P. 221-249.
271. Sone K., Fukuda Y. *Inorganic Thermochemistry* // Springer-Verlag. Berlin. 1987. 134p.
272. Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов // Л.: Госхимиздат. 1960. С. 727-730.
273. Bloomquist D.R., Willett R.D. Thermochemical phase transitions in transition metal salts // *Coord. Chem. Rev.* 1982. V. 47, No. 1-2. P. 125-164.
274. Hitchman M.A., James G. The nature of the blue isomer of  $\text{Ni}(\text{1,2-diaminoethane})_2(\text{NO}_2)_2$  // *Inorg. Chim. Acta.* 1984. V. 88, No. 2. P. L19-L21.
275. Кукушкин Ю.Н., Бахарева С.И., Душин Р.Б. О термической полимеризации платина(II)-серебро(I) биметаллического комплекса // *Журн. неорганической химии.* 1977. Т. 22, №. 5. С. 1419-1421.
276. Кукушкин Ю.Н. Соединения высшего порядка // Л.: Химия. 1991. С. 112.
277. Choi S., Larrabee J. A. Thermochemical tetrachlorocuprate(II): an advanced integrated laboratory experiment // *J. Chem. Educ.* 1989. V. 66, No. 9. P. 774-776.
278. Мезенцев К.В., Черкасова Т.Г. Обратимый хромовый термоиндикатор // Патент RU 2187081 от 11.03.2001.
279. Черкасова Т.Г., Татарина Э.С., Кузнецова О.А., Трясунов Б.Г. Обратимые термохромные материалы // Патент RU 2097714 от 27.11.1997.
280. Черкасова Е.В., Черкасова Т.Г. Обратимый термохимический индикатор // Патент RU 2499800 от 09.10.2012.
281. Gamez P., Costa J.S., Quesada M., Aromí G. Iron spin-crossover compounds: from fundamental studies to practical applications // *Dalton Trans.* 2009. V. 38. P. 7845-7853.
282. Linares J., Coddjovi E., Garcia Y. Pressure and temperature spin crossover sensors with optical detection // *Sensors.* 2012. V. 12, No. 4. P. 4479-4492.
283. Akou A., Gural'skiy I.A., Salmon L., Bartual-Murgui C., Thibault C., Vieu C., Molnar G., Bousseksou A. Soft lithographic patterning of spin crossover complexes. Part 2: stimuli-responsive diffraction grating properties // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. P. 3752-3757.
284. Cobo S., Molnár G., Real J.A., Bousseksou A. Multilayer sequential assembly of thin films that display room-temperature spin crossover with hysteresis // *Angew. Chem.* 2006. V. 45, No. 35. P. 5786-5789.
285. Gentili D., Demitri N., Schafer B., Liscio F., Bergenti I., Ruani G., Rubence M., Cavallini M. Multi-modal sensing in spin crossover Compounds // *J. Mater. Chem. C.* 2015. V. 3. P. 7836-7844.
286. Matsuda M., Tajima H. Thin film of a spin crossover complex  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2](\text{BF}_4)_2$  // *Chem. Lett.* 2007. V. 36, No. 6. P. 700-701.

287. Reger D.L., Collins J.E., Rheingold A.L., Liable-Sands L.M., Yap G.P.A. Syntheses of cationic lead(II) and tin(II) complexes containing *tris*(pyrazolyl)methane ligands. Control of stereochemistry by variation in ligand substitution // *Inorg. Chem.* 1997. V. 36, No. 3. P. 345-351.
288. Reger D.L., Wright T.D., Little C.A., Lamba J.J.S., Smith M.D. Control of the stereochemical impact of the lone pair in lead(II) *tris*(pyrazolyl)methane complexes. Improved preparation of  $\text{Na}\{\text{B}[3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_4\}$  // *Inorg. Chem.* 2001. V. 40, No. 15. P. 3810-3814.
289. Winkler H., Trautwein A.X., Toftlund H. Rapid spin-state interconversion in the *bis*-complex of *tris*-(1-pyrazolyl)methane with Fe(II) studied by Mossbauer-spectroscopy // *Hyperfine Interact.* 1992. V. 70, No. 1-4. P. 1083-1086.
290. Hung T.Q., Terki F., Kamara S., Dehbaoui M., Charar S., Sinha B., Kim C.G., Gandit P., Gural'skiy I.A., Molnar G., Salmon L., Shepherd H.J., Bousseksou A. Room temperature magnetic detection of spin switching in nanosized spin-crossover materials // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. V. 52. P. 1185 -1188.
291. Gural'skiy I.A., Kucheriv O.I., Shylin S.I., Ksenofontov V., Polunin R.A., Fritsky I.O. Enantioselective guest effect on the spin state of a chiral coordination framework // *Chem. Eur. J.* 2015. V. 21. P. 18076- 18079.
292. Gural'skiy I.A., Reshetnikov V.A., Szebesczyk A., Gumienna-Kontecka E., Marynin A.I., Shylin S.I., Ksenofontov V., Fritsky I.O. Chiral spin crossover nanoparticles and gels with switchable circular dichroism // *J. Mater. Chem. C.* 2015. V. 3. P. 4737-4741.
293. 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.
294. Inoue M., Kubo M. Magnetic interaction in metal complexes with bridging nitrogen-heterocyclic ligands // *Coord. Chem. Rev.* 1976. V. 21, No. 1. P. 1-27.
295. Бучаченко А.Л. Органические и молекулярные ферромагнетики: достижения и проблемы // *Успехи химии.* 1990. Т. 59, №. 4. С. 529-550.
296. Овчаренко В.И., Сагдеев Р.З. Молекулярные ферромагнетики // *Успехи химии.* 1999. Т. 68, №. 5. С. 381-400.
297. Garcia Y., van Koningsbruggen P.J., Kooijman H., Spek A.L., Haasnoot J.G. Synthesis, crystal structure, spectroscopic and magnetic properties of an unprecedented three-dimensional  $\text{Cu}^{\text{II}}$  coordination compound of 1,2-*bis*(1,2,4-triazol-4-yl)ethane // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2000. No. 2. P. 307-314.
298. Бушуев М.Б., Вировец А.В., Наумов Д.Ю., Шведенков Ю.Г., Шелудякова Л.А., Елохина В.Н., 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.
299. Лидер Е.В., Елохина В.Н., Лавренова Л.Г., Шведенков Ю.Г., Шелудякова Л.А., Пересып-

- кина Е.В. Координационные соединения кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с 4-(3,4-дихлорфенил)-1,2,4-триазолом // Коорд. химия. 2007. Т. 33, №. 1. С. 39-46.
300. Лидер Е.В., Кривенко О.Л., Пересыпкина Е.В., Смоленцев А.И., Шведенков Ю.Г., Василевский С.Ф., Лавренова Л.Г. Синтез, кристаллическая структура и магнитные свойства координационных соединений меди(II) с *bis*(пиразол-1-ил)метаном и его производными // Коорд. химия. 2007. Т. 33, №. 12. С. 912-923.
301. Quilico A., Palazzo G. // Proc. XI Intern. Congr. Pure and Applied Chem. (London). 1947. V. 2. P. 253.
302. D'Alcontres G.S., Mollica G. // Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Rendiconti della Classe di Scienze Fisiche. Matematiche e Naturali. 1951. V. 10. P. 52.
303. Gaudiano G., Quilico A., Ricca A. // Atti accad. nazl. Lincei, Rend. Classe sci. fis., mat e nat. 1956. V. 21. P. 253.
304. Clark R.J.H. Metal-halogen stretching frequencies in inorganic complexes // Spectrochim. Acta. 1965. V. 21. P. 955-963.
305. Clark R.J.H., Williams C.S. The far-infrared spectra of metal-halide complexes of pyridine and related ligands // Inorg. Chem. 1965. V. 4. P. 350-357.
306. Goodgame D.M.L., Goodgame M., Weeks M.J. Spectral and magnetic studies of some polymeric complexes of nickel halides with heterocyclic ligands // J. Chem. Soc. 1964. P. 5194-5199.
307. Goodgame D.M.L., Goodgame M., Hayward P.J., Rayner-Canham G.W. Low-energy vibrational spectra of some imidazole complexes // Inorg. Chem. 1968. V. 7. P. 2447-2451.
308. Oliver K.J., Waters T.N., Cook D.F., Rickard C.E.F. The crystal and molecular structure of catena-3,5-dimethylisoxazole- $\mu$ -dichlorodicopper(I), a compound reacting with molecular oxygen // Inorg. Chim. Acta. 1977. V. 24, No. 1. P. 85-89.
309. Zameeruddin S., Sastry B. A., Ponticelli G., Massacesi M. EPR studies on copper(II) in four divalent diamagnetic metallic complexes of 3-amino-5-methylisoxazole // Polyhedron. 1993. V. 22, No. 11. P. 1427-1429.
310. Garnovskii D.A., Antsyshkina A.S., Sadikov G.G., Kurbatov V.P., Eliseeva A.Yu., Vasilchenko I.S., Garnovskii A.D. Crystal and molecular structure of dicopper *bis*(3-amino-5-methylisoxazole)tetraacetate  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-OCOCH}_3)_4\text{L}_2]$  // J. Struct. Chem. 2000. V. 41, No. 3. P. 468-475.
311. Massacesi M., Ponticelli G., Preti C. Isoxazole complexes. Complexes of 3-methyl-5-phenylisoxazole with cobalt(II), nickel(II), copper(II) and copper(I) // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1975. V. 37, No. 7-8. P. 1641-1645.
312. Vasilevsky S.F., Tretyakov E.V., Elguero J. Synthesis and properties of acetylenic derivatives of pyrazoles // Advances in Heterocyclic Chem. 2002. V. 82. P. 1-99.
313. Farghaly A.R., El-Kashef H. Pyrazoles and pyrazolo [4, 3-e]pyrrolo[1, 2-a]pyrazines II // J. Heterocyclic Chem. 2011. V. 48, No. 3. P. 678-683.

314. Bayon J.C., Esteban P., Net G., Rasmussen P.G., Baker K.N., Hahn C.W., Gumz M.M. Dinuclear platinum(II), palladium(II), nickel(II), and copper(II) complexes of 3,5-pyrazoledicarboxylic acid // *Inorg. chem.* 1991. V. 30, No. 11. P. 2572-2574.
315. Angaroni M., Ardizzoia G.A., La Monica G., Beccalli E.M., Masciocchi N., Moret M. Coordinative versatility of the dmcpz ligand (Hdmcpz = 3,5-dimethoxycarbonylpyrazole) in copper compounds. Synthesis, characterization and crystal structures of  $[\text{Cu}(\text{dmcpz})_2(\text{py})_2]$  and  $[\text{Cu}_3(\text{dmcpz})_6](\text{py} = \text{pyridine})$  // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1992. No. 18. P. 2715-2721.
316. Zhang H., Fu D., Ji F., Wang G., Yu K., Yao T. A pyrazolate-bridged cyclic tetranuclear copper(II) complex: synthesis, crystal structure and magnetic properties // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1996. No. 16. P. 3799-3803.
317. Pan L., Frydel T., Sander M.B., Huang X., Li J. The effect of pH on the dimensionality of coordination polymers // *Inorg. Chem.* 2001. V. 40, No. 6. P. 1271-1283.
318. Driessen W.L., Chang L., Finazzo C., Gorter S., Rehorst D., Reedijk J., Lutz M., Spek A.L. Two pyrazolato-bridged, linear trinuclear Cu(II) complexes. Crystal structures and magnetic properties // *Inorg. Chim. Acta.* 2003. V. 350. P. 25-31.
319. King P., Clérac R., Anson C.E., Coulon C., Powell A.K. Antiferromagnetic three-dimensional order induced by carboxylate bridges in a two-dimensional network of  $[\text{Cu}_3(\text{dcp})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  trimmers // *Inorg. Chem.* 2003. V. 42, No. 11. P. 3492-3500.
320. King P., Clerac R., Anson C.F., Powell A.K. The building block approach to extended solids: 3,5-pyrazoledicarboxylate coordination compounds of increasing dimensionality // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2004. No. 6. P. 852-861.
321. Penkova L., Demeshko S., Haukka M., Pavlenko V.A., Meyer F., Fritsky I.O. Bi- and trinuclear copper(II) complexes with a bridging pyrazole/oxime ligand: Structures and magnetic properties // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* 2008. V. 634, No. 12-13. P. 2428-2436.
322. Лавренова Л.Г., Пересыпкина Е.В., Жилин А.С., Шакирова О.Г., Новиков М.Н., Василевский С.Ф. Структура нового комплекса меди(II) с 3-метил-5-карбоксилато-пиразолом // *Журн. структ. химии.* 2008. Т. 49, №. 6. С. 1143-1146.
323. Xing Y.H., Zhou G.H., An Y., Zeng X.Q., Ge M.F. Synthesis and structure of a new trinuclear copper(II) complex with 5-phenylpyrazole-3-carboxylic acid as ligand // *Synthesis and Reactivity in Inorg., Metal-Organic, and Nano-Metal Chem.* 2008. V. 38, No. 6. P. 514-517.
324. Мельников Н.Н., Баскаков Ю.Ф. Химия гербицидов и регуляторов роста растений // М.: Госхимиздат. 1962. 723с.
325. Maspero A., Brenna S., Galli S., Penoni A. Synthesis and characterisation of new polynuclear copper(I) pyrazolate complexes and their catalytic activity in the cyclopropanation of olefins // *J. Organomet. Chem.* 2003. V. 672, No. 1. P. 123-129.

326. Reedijk J. Pyrazoles and imidazoles as ligands: Part I. Some simple metal(II) perchlorates and tetrafluoroborates solvated by neutral pyrazole and imidazole // *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*. 1969. V. 88, No. 12. P. 1451-1470.
327. Karlin K.D. The role of the pyrazolate ligand in building polynuclear transition metal systems // *Book Series: Progress in Inorg. Chem.* John Wiley & Sons Inc. New York. 1997. V. 46. 475p.
328. Murray H.H., Raptis R.G., Fackler Jr J.P. Syntheses and x-ray structures of group 11 pyrazole and pyrazolate complexes. X-ray crystal structures of *bis*(3,5-diphenylpyrazole)copper(II) dibromide, *tris*( $\mu$ -3,5-diphenylpyrazolato-N,N')trisilver(I)-2-tetrahydrofuran, *tris*( $\mu$ -3,5-diphenylpyrazolato-N,N')trigold(I), and hexakis( $\mu$ -3,5-diphenylpyrazolato-N,N')hexagold(I) // *Inorg. Chem.* 1988. V. 27, No. 1. P. 26-33.
329. Schuitema A.M., Stassen A.F., Driessen W.L., Reedijk J. Synthesis, magnetic properties, and crystal structure of dinuclear antiferromagnetic [Cu<sub>2</sub>(5-aminomethyl-3-methylpyrazole)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] // *Inorg. Chim. Acta*. 2002. V. 337. P. 48-52.
330. Barszcz B., Głowiak T., Jezierska J., Tomkiewicz A. Synthesis of new pyrazole-containing binuclear and mononuclear Cu(II) complexes: crystal structure, EPR, magnetic and spectroscopic properties // *Polyhedron*. 2004. V. 23, No. 8. P. 1309-1316.
331. Mesubi M. A., Anumba F. O. Coordination chemistry of poly(1-pyrazolyl)alkanes, part IV. Copper(II) complexes of *bis*- and *tris*-(1-pyrazolyl)methane // *Transition Metal Chem.* 1985. V. 10, No. 1. P. 5-8.
332. Xia J., Zhang Z. J., Shi W., Wei J. F., Cheng P. Copper(I) cyanide coordination polymers constructed from *bis*(pyrazole-1-yl)alkane ligands: observation of the odd – even dependence in the structures // *Crystal Growth & Design*. 2010. V. 10, No. 5. P. 2323-2330.
333. Cingolani A., Lorenzotti A., Lobbia G.G., Leonesi D., Bonati F., Bovio B. Adducts from mercury(I) and mercury(II) compounds with *Bis*pyrazolylalkanes. X-Ray crystal structure of *Bis*(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)methane (dicyano)-mercury(II) // *Inorg. Chim. Acta*. 1987. V. 132, No. 2. P. 167-176.
334. Reedijk J., Verbiest J. Coordination compounds derived from transition metal salts and *bis*(3,5-dimethylpyrazolyl)methane // *Transition Metal Chem.* 1979. V. 4, No. 4. P. 239-243.
335. Лавренова Л.Г., Иванова А.Д., Богомяков А.С., Смоленцов А.И., Бурдуков А.Б., Шелудякова Л.А., Василевский С.Ф. Синтез, структура и магнитные свойства комплексов бромидов Co(II), Ni(II) и Cu(II) с 3-амино-4-этоксикарбонилпиразолом // *Коорд. химия*. 2015. Т. 41, № 2. С. 85-91.
336. Лавренова Л.Г., Жилин А.С., Богомяков А.С., Шелудякова Л.А., Алексеев А.В., Василевский С.Ф. Магнитные свойства новых комплексов хлоридов 3d-металлов с 3-амино-4-этоксикарбонилпиразолом // *Журн. структ. химии*. 2013. Т. 54, № 4. С. 668-673.
337. Van Albada G.A., Mutikainen I., Turpeinen U., Reedijk J. Crystal structure, magnetism and

- spectroscopy of two strongly antiferromagnetically coupled dinuclear Cu(II) paddlewheel-like compounds with 4-azabenzimidazole as a ligand // *Polyhedron*. 2006. 25, No. 17. P. 3278-3284.
338. Jarvis J.A.J. The crystal structure of a complex of cupric chloride and 1,2,4-triazole // *Acta Crystallogr.* 1962. V. 15, No. 10. P. 964-966.
339. Reimann C.W., Zocchi M. The structure of the trinuclear cation *bis*-[ $\mu$ -(tri-1,2,4-triazolo-N1,N2)-triaquonickel]nickel // *Chem. Commun.* 1968. No. 5. P. 272-272.
340. Reimann C.W., Zocchi M. The crystal structure of *bis*-[ $\mu$ -(tri-1,2,4-triazolo-N1,N2)-triaquonickel]nickel hexanitrate dihydrate,  $[(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3)_3\text{Ni}]_2\text{Ni}(\text{NO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_2$  // *Acta Crystallogr. Section B: Struct. Crystallogr. and Crystal Chem.* 1971. V. 27, No. 3. P. 682-691.
341. Paolini A.D., Gorla E. Uben komplexe des 1,2,4-triazoles // *Gazzetta Chimica Italiana*. 1932. V. 62. P. 1048-1053.
342. Asaji T., Sakai H., Nakamura D. Magnetic phase transitions in dibromo(4H-1,2,4-triazole)copper(II) and related copper(II) complexes as studied by nitrogen-14 nuclear quadrupole resonance and magnetic susceptibility measurements // *Inorg. Chem.* 1983. V. 22, No. 2. P. 202-206.
343. Romanenko G.V., Savelyeva Z.A., Podberezhskaya I.V., Larionov S.V. Structure of the Cu(II) chloride complex with 4-amino-1,2,4-triazole  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4)\text{Cl}_2$  // *Zh. Strukt. Khim.* 1997. V. 38, No. 1. P. 207-212.
344. Dîrtu M.M., Boland Y., Gillard D., Tinant B., Robeyns K., Safin D.A., Devlin E., Sanakis Y., Garcia Y. New mononuclear Cu(II) complexes and 1D chains with 4-amino-4H-1,2,4-triazole // *Int. J. Mol. Sci.* 2013. V. 14. P. 23597-23613.
345. Engelfriet D.W. Layered complexes of 1,2,4-triazole with 3Dn-metal(II) thiocyanates: structure and magnetic properties // Ph.D. thesis. Leiden University. Leiden. 1980.
346. Engelfriet D.W., Groeneveld W.L. 1, 2, 4-Triazole Complexes, IV. Magnetic properties of manganese(II)(1,2,4-triazole) $_2$ (NCS) $_2$ , a twodimensional heisenberg antiferromagnet // *Z. Naturforsch. A.* 1978. V. 33A. P. 848-854.
347. Fabretti A.C., Giusti A., Sessoli R. Catena- $\mu$ -(3,5-Diamino-1,2,4-triazole-N2,N4)-*bis* (thiocyanato-N)manganese(II). Synthesis, crystal structure, infrared and magnetic characterization // *Inorg. Chim. Acta.* 1993. V. 205, No. 1. P. 53-57.
348. Engelfriet D.W., Haasnoot J.G., Groeneveld W.L. Magnetic Susceptibility and Structure of Some Transition Metal(II) Complexes with 1, 2, 4-Triazole // *Z. Naturforsch. A.* 1977. V. 32A, No. 7. P. 783-784.
349. Kelly J.M., Long C., Vos J.G., Haasnoot J.G., Vos G. Group VI metal pentacarbonyl complexes of 1,2,4-triazoles // *J. Organomet. Chem.* 1981. V. 221, No. 2. P. 165-176.
350. Vos G., Haasnoot J. G., Verschoor G.C., Long C., Vos J.G. Carbonyl complexes of 1,2,4-triazoles: II. The crystal structure of pentacarbonyl-4-methyl-1,2,4-triazolechromium(0),

- Cr(CO)<sub>5</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>H<sub>5</sub>). Chromium-to-triazole  $\pi$ -bonding // J. Organomet. Chem. 1982. V. 231, No. 4. P. 315-321.
351. Engelfriet D.W., Verschoor G.C., Vermin W.J. 1,2,4-Triazole complexes. VI. The crystal structure of *tris*- $\mu$ -(4-methyl-1,2,4-triazole-N1,N2)-*bis*[(4-methyl-1,2,4-triazole-N1) *bis*(thiocyanato-N)manganese(II)], Mn<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NCS)<sub>4</sub> // Acta Crystallogr. Section B: Struct. Crystallogr. and Crystal Chem. 1979. V. 35, No. 12. P. 2927-2931.
352. Engelfriet D.W., Verschoor G.C., Den Brinker W. 1,2,4-Triazole complexes. IX. The structure of *tris*- $\mu$ -(4-phenyl-1,2,4-triazole-N1,N2)-*bis*[*bis*(isothiocyanato)(4-phenyl-1,2,4-triazole-N1)cobalt(II)] hydrate, Co<sub>2</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(NCS)<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O (x  $\approx$  2.7) // Acta Crystallogr. Section B: Struct. Crystallogr. and Crystal Chem. 1980. V. 36, No. 7. P. 1554-1560.
353. Vos G., Haasnoot J. G., Groeneveld W. L. Complexes of 1,2,4-triazoles, Part XVI Binuclear complexes of transition metal(II) thiocyanates with 4-ethyl-1,2,4-triazole // Z. Naturforsch. B. 1981. V. 36B, No. 7. P. 802-808.
354. Vos G., Kok A.J., Verschoor G.C. Complexes of 1,2,4-triazoles, Part XVII The crystal structure of *tris*- $\mu$ -(4-ethyl-1,2,4-triazole-N1,N2)-(4-ethyl-1,2,4-triazole-N1)-aquo-*bis*[*bis*(thiocyanato-N)-nickel(II)] hydrate, Ni<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>N<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)(NCS)<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O (x  $\approx$  2.5) // Z. Naturforsch. B. 1981. V. 36B, No. 7. P. 809-813.
355. Лавренова Л. Г., Ларионов С. В., Гранкина З.А. Комплексы металлов с 4-амино-1,2,4-триазолом // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1979. Т. 5, №. 12. С. 88-92.
356. Drabent K., Ciunik Z. Counter anion dependent symmetry of Cu<sup>II</sup>-4-amino-1,2,4-triazole polymeric chains // Chem. Commun. 2001. V. 14. P. 1254-1255.
357. Garcia Y., van Koningsbruggen P.J., Bravic G., Guionneau P., Chasseau D., Cascarano G.L., Kahn O. Synthesis, crystal structure, EXAFS, and magnetic properties of catena-poly[ $\mu$ -*tris*(4-(2-hydroxyethyl)-1,2,4-triazole-N1,N2)copper(II)]diperchlorate trihydrate: relevance with the structure of the iron(II) 1,2,4-triazole spin transition molecular materials // Inorg. Chem. 1997. V. 36. P. 6357-6365.
358. Garcia Y., van Koningsbruggen P.J., Bravic G., Chasseau D., Kahn O. A Cu(II) chain compound showing a ferromagnetic coupling through triple N1, N2 - 1,2,4-triazole bridges // Eur. J. Inorg. Chem. 2003., No. 2. P. 356-362.
359. Antolini L., Fabretti A. C., Gatteschi D., Giusti A., Sessoli, R. Synthesis, crystal and molecular structure, and magnetic properties of *bis*[*tris*( $\mu$ -3,5-diamino-1,2,4-triazole-N1,N2)*tris*(thiocyanato-N)nickel(II)]nickel(II) hexahydrate // Inorg. Chem. 1990. V. 29, No. 1. P. 143-145.
360. Antolini L., Fabretti A. C., Gatteschi D., Giusti A., Sessoli R. Synthesis, crystal and molecular structure, and magnetic properties of *bis*[( $\mu$ -3,5-diamino-1,2,4-triazole-N1,N2-*bis*( $\mu$ -3,5-diamino-1,2,4-triazolato-N1,N2)triaquacobalt(II))]cobalt(III)trichloride nonahydrate // Inorg.



- Chem. 1991. V. 30, No. 25. P. 4858-4860.
361. Lobbia G.G., Bonati F., Ceccih P. A preparation of potassium *tris*(1,2,4-triazol-1-yl)hydroborate and of some metal derivatives // *Synthesis and Reactivity in Inorg., Metal-Organic, and Nano-Metal Chem.* 1991. V. 21, No. 8. P. 1141-1151.
362. Baenziger N. C., Schultz R. J. Crystal structure of dichloro*bis*(1-methyltetrazole)zinc(II) // *Inorg. Chem.* 1971. V. 10, No. 4. P. 661-667.
363. Wijnands P.E.M., Maaskant W.J.A., Reedijk J. Two different copper sites in hexakis(1-methyltetrazole)copper(II)*bis*(tetrafluoroborate) // *Chem. Phys. Lett.* 1986. V. 130, No. 6. P. 536-540.
364. Van den Heuvel E.J., Franke P.L., Verschoor G.C., Zuur A.P. The structure of hexakis(2-methyltetrazole)nickel(II)*bis*(tetrafluoroborate),  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4)_6](\text{BF}_4)_2$  // *Acta Crystallogr. Section C: Crystal Struct. Commun.* 1983. V. 39, No. 3. P. 337-339.
365. Garber L.L. Binuclear molybdenum carbonyl complexes with bridging 1-substituted tetrazole ligands // *Inorg. Chem.* 1982. V. 21, No. 8. P. 3244-3245.
366. Franke P.L., Groeneveld W.L. Tetrazoles as ligands, part III. Transition metal complexes of 1-alkyltetrazoles // *Transition Metal Chem.* 1981. V. 6, No. 1. P. 54-56.
367. Müller E.W., Ensling J., Spiering H., Gütlich P. High-spin  $\leftrightarrow$  low-spin transition in hexacoordinate complexes of iron (II) with monodentate 1-alkyltetrazole ligands: a variable-temperature Moessbauer, magnetic susceptibility, and far-infrared study // *Inorg. Chem.* 1983. V. 22, No. 14. P. 2074-2078.
368. Degtyarik M.M., Gaponik P.N., Lesnikovich A.I., Vrublevskii A.I. Complexes of 1-alkyltetrazoles and 2-alkyltetrazoles with chloride and Cu(II) rhodanide // *Zhurn. Obshchei Khim.* 1985. V. 55, No. 3. P. 516-522.
369. Gaponik P.N., Degtyarik M.M., Sviridov V.V. N-alkiltetrasoles as ligands // *Doklady Akademii Nauk Belarusi.* 1982. V. 26, No. 8. P. 716-718.
370. Лавренова Л.Г., Икорский В.Н., Ларионов С.В., Богатиков А.Н. Гапоник П.Н. Новый ферромагнетик – комплексное соединение дихлоробис(1-аллилтетразол)медь // *Журн. неорг. химии.* 1993. Т. 38, №. 9. С. 1517-1518.
371. Svedenkov Yu.G., Virovets A.V., Lavrenova L.G. Magnetic properties and crystal structure of the dichloro*bis*(1-allyltetrazole)cobalt(II) complex // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2003. V. 52, No. 6. P. 1353 - 1357.
372. Svedenkov Yu., Bushuev M., Romanenko G., Lavrenova L., Ikorskii V., Gaponik P., Larionov S. Magnetic anisotropy of new layered copper(II) bromide complexes of 1-substituted tetrazoles // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005. P. 1678-1682.
373. D'itri F.M., Popov A.I. Pentamethylenetetrazole complexes of copper(I) and copper(II) perchlorates // *Inorg. Chem.* 1967. V. 6, No. 3. P. 597-600.

374. D'itri F.M., Popov A.I. Infrared spectra of transition metal complexes of pentamethylene-tetrazole // *Inorg. Chem.* 1967. V. 6, No. 8. P. 1591-1594.
375. Bowers D.M., Popov A.I. Some tetrazole complexes of transition metal halides // *Inorg. Chem.* 1968. V. 7, No. 8. P. 1594-1598.
376. Mo X.J., Gao E.Q., He Z., Li W.J., Yan C.H. An unexpected in situ formation of a substitute tetrazole ligand and its Mn(II) and Cu(II) complexes // *Inorg. Chem. Commun.* 2004. V. 7, No. 3. P. 353-355.
377. Degtyarik M.M., Lyakhov A.S., Ivashkevich L.S., Matulis V.E., Matulis V.E., Gruschinski S., Ivashkevich O.A. Copper(II) tetrafluoroborate complexes with the N3,N4-bridging coordination of 1-(tert-butyl)-1H-tetrazole: synthesis, crystal structure and magnetic properties // *Dalton Trans.* 2015. V. 44, No. 42. P. 18518-18526.
378. Sundaraganesan N., Saleem H., Mohan S. Vibrational spectra, assignments and normal coordinate analysis of 2-amino-5-bromopyridine // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 2003. V. 59, No. 5. P. 1113-1118.
379. Arab Ahmadi R., Hasanvand F., Bruno G., Amiri Rudbari H., Amani S. Synthesis, spectroscopy, and magnetic characterization of copper (II) and cobalt (II) complexes with 2-amino-5-bromopyridine as ligand // *Коорд. химия.* 2013. Т. 39, №. 12. P. 761-765.
380. Luque A., Sertucha J., Lezama L., Rojo T., Román P. Synthesis, characterisation and crystal structure of 2-aminopyridinium (2-amino-5-bromo-pyridine)tribromocuprate(II) and *bis*(2-aminopyridinium)tetrabromocuprate(II) // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1997. P. 847-854.
381. Kovalchukova O.V. Features of structure, geometrical, and spectral characteristics of the (HL)<sub>2</sub>[CuX<sub>4</sub>] and (HL)<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>X<sub>6</sub>] (X= Cl, Br) complexes // *Current Trends in X-Ray Crystallogr. InTech.* 2011.
382. Scott B., Willett R.D. A copper(II) bromide dimer system exhibiting piezochromic and thermochromic properties: the crystal structure and electronic spectroscopy of the two room-temperature phases of *bis*(tetrapropylammonium) hexabromodicuprate(II) // *J. Amer. Chem. Soc.* 1991. V. 113, No. 14. P. 5253-5258.
383. Honda M., Katayama C., Tanaka J., Tanaka, M. Structure of the 2/1 complex dibenzotetrathiafulvalenium hexabromodicuprate(II), 2C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>S<sub>4</sub><sup>+</sup> Cu<sub>2</sub>Br<sub>6</sub><sup>2-</sup> // *Acta Crystallogr. Sect. C.* 1985. V. C41, No. 5. P. 688-690.
384. Bencini A., Gatteschi D. Calculations of the electronic structure and magnetic properties of weakly coupled transition-metal clusters. The [Cu<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> dimers // *J. Amer. Chem. Soc.* 1986. V. 108, No. 19. P. 5763-5771.
385. Landee C.P., Djili A., Mudgett D.F., Newhall M., Place H., Scott B., Willett R.D. Alternating exchange in homonuclear ferrimagnetic linear chains. tetrakis(tetramethylenesulfoxide) cop-

- per(II) hexahalodicuprate(II) (halo = chloro, bromo): crystal structures and magnetic susceptibilities // *Inorg. Chem.* 1988. V. 27, No. 4. P. 620-627.
386. Scott B., Geiser U., Willett R.D., Patyal B., Landee C.P., Greeney R.E., Manfredini T., Pellacani G.C., Bonamartini-Corradi A., Battaglia L.P. Structural and magnetic properties of dimorpholinium hexahalodicuprate(II) salts: study of two planar  $\text{Cu}_2\text{X}_6^{2-}$  dimers // *Inorg. Chem.* 1988. V. 27, No. 14. P. 2454-2460.
387. Scott B., Willett R. D. Magnetostructural correlations in copper(II) bromide salts // *J. Appl. Phys.* 1987. V. 61, No. 8. P. 3289-3291.
388. Willett R.D., Chow C. The crystal structure of  $(\text{Ph}_4\text{As})\text{CuCl}_3$  and the molecular structure and electronic spectrum of a non-planar  $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$  ion // *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chem.* 1974. V. 30, No. 1. P. 207-214.
389. Bencini A., Gatteschi D., Zanchini, C. Anisotropic exchange in transition-metal dinuclear complexes // *Inorg. Chem.* 1985. V. 24, No. 5. P. 704-708.
390. Textor M., Dubler E., Oswald H. R. Crystal and molecular structure of tetraphenylphosphonium trichlorocuprate(II), a complex containing nonplanar dimetric trichlorocuprate(2-) units // *Inorg. Chem.* 1974. V. 13, No. 6. P. 1361-1365.
391. Willett R.D. Geiser U. Structural characteristics of  $\text{ACuCl}_3$  salts // *Croat. Chem. Acta.* 1984. V. 57, No. 3. P. 737-747.
392. Battaglia L.P., Bonamartini-Corradi A., Geiser U., Willett R. D., Motori A., Sandrolini F., Antolini L., Manfredini T., Menabue L., Pellacani G.C. The crystal structures, magnetic and electrical properties of two polymeric chlorocuprate(II) compounds // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1988. P. 265-271.
393. Bontchev P.R., Mehandjiev D.R., Ivanova B.B., Bontchev R.P. A mononuclear complex of copper(II) with a calcium channel antagonist nifedipine. Synthesis, properties, crystal structure // *Transition Metal Chem.* 2003. V. 28, No. 7. P. 745-748.
394. Pal S., Pushparaju J., Sangeetha N. R., Pal S. Copper(II) complexes containing a  $\text{CuN}_4\text{O}_2$  coordination sphere assembled via pyridine-imine-amide coordination: Synthesis, structure and properties // *Transition Metal Chem.* 2000. V. 25, No. 5. P. 529-533.
395. Qian J., Tian J.L., Feng L., Gu W., Zhao X.J., Yan S.P. Syntheses, structures, and spectroscopic properties of binuclear copper (II) complexes containing *N,N*-bis(2-pyridylmethyl)amine ligands // *J. Coord. Chem.* 2009. V. 62, No. 20. P. 3276-3283.
396. Du M., Guo Y.M., Chen S.T., Bu X.H., Ribas J. Crystal structures, spectra and magnetic properties of di-2-pyridylamine (dpa)  $\text{Cu}^{\text{II}}$  complexes  $[\text{Cu}(\text{dpa})_2(\text{N}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-ox})(\text{dpa})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2$  // *Inorg. Chim. Acta.* 2003. V. 346. P. 207-214.
397. Shi T.Q., Liu D.S., Zhou G.P., Liu S.F. Chloridobis(1,10-phenanthroline- $\kappa$ 2N, N')copper(II) iodide monohydrate // *Acta Crystallogr. Section E: Structure Reports Online.* 2007. V. 63,

- No. 4. m950-m952.
398. Potočňák I., Burčák M., Dušek M., Fejfarová K. Chlorobis(1,10-phenanthroline-κ<sup>2</sup>N,N') copper(II) dicyanamide // Acta Crystallogr. Section E: Structure Reports Online. 2006. V. 62, No. 5. m1009-m1011.
399. Murphy G., Nagle P., Murphy B., Hathaway B. Crystal structures, electronic properties and structural pathways of four [Cu(phen)<sub>2</sub>Cl][Y] complexes (phen= 1,10-phenanthroline; Y= BF<sub>4</sub><sup>-</sup>·0.5 H<sub>2</sub>O, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>·H<sub>2</sub>O or BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>) // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1997. No. 15. P. 2645-2652.
400. Potočňák I., Dunaj-Jurčo M., Mikloš D., Kabešová M., Jäger L. Bis(dicyanamide)bis(1,10-phenanthroline)copper(II) // Acta Crystallogr. Section C: Crystal Structure Communications. 1995. V. 51, No. 4. P. 600-602.
401. Youngme S., Wannarit N., Pakawatchai C., Chaichit N., Somsook E., Turpeinen U., Mutikainen I. Structural diversities and spectroscopic properties of bis and tris(1,10-phenanthroline)copper(II) complexes // Polyhedron. 2007. V. 26, No. 7. P. 1459-1468.
402. Potočňák I., Pohlová M., Wagner C., Jaeger L. Tris(1,10-phenanthroline)copper(II) tricyanomethanide // Acta Crystallogr. Section E: Struct. Reports Online. 2002. V. 58, No. 10. m595-m596.
403. Astley T., Gulbis J.M., Hitchman M.A., Tiekink E.R.T. Structure, spectroscopic and angular-overlap studies of tris(pyrazol-1-yl)methane complexes // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1993. P. 509-515.
404. Reger D.L., Little C.A., Smith M.D., Long G.J. Solid-state structural and magnetic investigations of {M[HC(3,5-Me<sub>2</sub>pz)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>}(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (M= Fe, Co, Ni, Cu): observation of a thermally induced solid-state phase change controlling an iron(II) spin-state crossover // Inorg. Chem. 2002. V. 41, No. 17. P. 4453-4460.
405. Boča R., Linert W. Is there a need for new models of the spin crossover? // Monatshefte für Chemie. 2003. V. 134, No. 2. P. 199-216.
406. Potts K.T. The chemistry of 1,2,4-triazoles // Chem. Rev. 1961. V. 61, No. 2. P. 87-127.
407. Herbst R.M., Garrison J.A. Studies on the formation of 4-aminotriazole derivatives from acyl hydrazides // J. Org. Chem. 1953. V. 18, No. 7. P. 872-877.
408. Синтезы органических препаратов, под. ред. Казанского // М.: ИЛ. 1952. Т. 3. С. 56.
409. Haasnoot J.G., Groeneveld W.L. Preparation and vibrational spectra of 4,4'-bi-1,2,4-triazole and some of its complexes with transition metal(II) thiocyanates // Z. Naturforsch. B. 1979. V. 34B. P. 1500-1506.
410. Wiley R.H., Hart A.J. Reaction of diformylhydrazine with amino-heterocycles // J. Org. Chem. 1953. V. 18. P. 1368.
411. Шакирова О.Г., Лавренова Л.Г., Куратьева Н.В., Наумов Д.Ю., Далецкий В.А. Спин-кроссовер в комплексных соединениях железа(II) с трис(пиразол-1-ил)метаном // Коорд. химия. 2010. Т. 36, №. 4. С. 275-283.

412. Mezei G., Raptis R.G. Effect of pyrazole-substitution on the structure and nuclearity of Cu(II)-pyrazolato complexes // *Inorg. Chim. Acta*. 2004. V. 357. P. 3279-3288.
413. Barra C.V., Rocha F.V., Netto A.V.G., Shimura B., Frem R.C.G., Mauro A.E., Carlos I.Z., Ananias S.R., Quilles M.B. New palladium(II) complexes with pyrazole ligands // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2011. V. 106. P. 483-488.
414. Василевский С.Ф., Шварцберг М.С. Окислительное иодирование замещенных N-метилпиразолов // *Изв. АН. Сер. хим.* 1980. №. 5. С. 1071-1077.
415. Пунтус Л.Н., Золин В.Ф., Кудряшова В.А., Царюк В.И., Легендзевич Я., Гавришевская П., Шостак Р. Полосы переноса заряда в спектрах возбуждения люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  в солях европия и изомеров пиридиндикарбоновых кислот // *Физика твердого тела*. 2002. Т. 44, №. 8. С. 1380-1384.
416. Бондаревская Е.А., Кириллова Т.В., Буянова Е.В. Определение аминного азота в кремнийорганических соединениях методом кулонометрического титрования // *Журн. аналит. химии*. 1975. Т. XXX, №. 5. С. 989-992.
417. Carlin R.L. *Magnetochemistry* // Springer-Verlag. Berlin. Heidelberg. Germany. 1986. 328p.
418. Bruker AXS Inc. 2004. APEX2 (Version 1.08). SAINT (Version 7.03). SADABS (Version 2.11). Bruker Advanced X-ray Solutions. Madison. Wisconsin. USA.
419. Sheldrick G. M. A short history of SHELX // *Acta Crystallogr. Section A: Foundations of Crystallogr.* 2008. V. 64, No. 1. P. 112-122.
420. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallogr. Section C: Structural Chem.* 2015. V. 71, No. 1. P. 3-8.
421. Krieger T.A., Plyasova L.M., Yurieva T.M. In-situ X-ray diffraction of catalysts. Phase transformation of Cu/Cr-Oxides with different initial structure under redox conditions // *Materials Science Forum*. 1999. V. 321-324. P. 386-391.
422. Стрелков П.Г., Ицкевич Е.С., Кострюков В.Н., Мирская Г.Г., Самойлов Б.Н. Термодинамические исследования при низких температурах. II. Измерение теплоёмкости твердых тел и жидкостей между 12 и 300 К // *Журн. физ. химии*. 1954. Т. 28, №. 3. С. 459-472.
423. Иванова Е.М. Токсическое действие меди и механизм ее детоксикации растениями рапса // Дис. ... канд. биол. наук. Москва. 2011. 129 с.
424. Колмыкова Т.С., Лукаткин А.С., Духовский П., Куликова Н.Н. Эффект препарата силк в условиях комплексного воздействия температурного и водного стрессов на растения томата // *Сельскохозяйственная биология*. 2012. №. 1. С. 86-92.
425. Baker R.C., Coons L.B., Hodgson E. Low speed preparation of microsomes: a comparative study // *Chemico-biological interactions*. 1973. V. 6, No. 5. P. 307-316.
426. Стальная И.Д. Метод определения диеновой конъюгации ненасыщенных высших жирных кислот // *Современные методы в биохимии*. М.: Медицина. 1977. С. 63-64.

427. 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  $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$  // Коорд. химия. 1999. Т. 25, №. 2. С. 208-213.
428. 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.
429. 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  $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$  // Химия в интересах устойчивого развития. 2002. №. 6. С. 795-800.
430. Шакирова О.Г., Далецкий В.А., Лавренова Л.Г., Трубина С.В., Эренбург С.Б., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Комплексы *клозо*-боратов железа(II) с производными 1,2,4-триазола. Спин-кроссовер в комплексах *клозо*-боратов железа(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метаном // Журн. неорг. химии. 2013. Т. 58, №. 6. С. 739-745.
431. 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.
432. Березовский Г.А., Шакирова О.Г., Шведенков Ю.Г., Лавренова Л.Г. Фазовые переходы в комплексах гексафторосиликата и перрената железа(II) с 4-амино-1,2,4-триазолом // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77, №. 7. С. 1178-1182.
433. Weir R.D., Halstead K.E., Staveley L.A.K. Calorimetric study of transitions in hexahydrated fluorosilicates  $MSiF_6 \cdot 6H_2O$  // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1980. No. 69. P. 202-209.
434. Сухаревский Б.Я., Бойко Ф.А., Быков А.М., Ганенко В.Е., Цыбульский Е.О., Шаталова Г.Е. Неустойчивость структуры  $CuSiF_6 \cdot 6H_2O$  вблизи фазового перехода первого рода // Докл. АН СССР. 1981. Т. 256, №. 6. С. 1390-1393.
435. Березовский Г.А., Бессергенов В.Г., Лавренова Л.Г., Икорский В.Н. Термодинамические свойства комплексных соединений бромида и перхлората железа(II) с 4-амино-1,2,4-триазолом // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76, №. 8. С. 1387-1391.
436. Шакирова О.Г., Лавренова Л.Г., Шведенков Ю.Г., Березовский Г.А., Наумов Д.Ю., Шелудякова Л.А., Долгушин Г.В., Ларионов С.В. Синтез и физико-химическое исследование комплексов железа(II), кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с 4-(пиридил-2)-1,2,4-триазолом // Коорд. химия. 2004. Т. 30, №. 7. С. 507-513.
437. Shakirova O.G., Virovets A.V., Naumov D.Y., Shvedenkov Y.G., Elokhina V.N., Lavrenova

- L.G. Synthesis and crystal structure of Cu(II) complex with 4-(pyridyl-2)-1,2,4-triazole // Inorg. Chem. Commun. 2002. V. 5, No. 9. P. 690-693.
438. Шакирова О.Г., Наумов Д.Ю., Шведенков Ю.Г., Алферова Н.И., Долгушин Г.В., Лавренова Л.Г. Синтез, кристаллическая структура и физико-химическое исследование комплекса никеля(II) с 4-(пиридил-2)-1,2,4-триазолом // Журн. структ. химии. 2003. Т. 44, №. 4. С. 701-708.
439. Liu J., Song Y., Yu Z., Zhuang J., Huang X., You X. A novel linear trinuclear copper(II) compound with 4-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole as a bridging ligand // Polyhedron. 1999. V. 18, No. 10. P. 1491-1494.
440. Лавренова Л.Г., Байдина И.А., Икорский В.Н., Шелудякова Л.А., Ларионов С.В. Синтез и исследование комплексов переходных металлов с 3,5-диметил-4-амино-1,2,4-триазолом // Журн. неорг. химии. 1992. Т. 37, №. 3. С. 630-636.
441. 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  $Fe(ТР)_{3x}(АТР)_{3-3x}(NO_3)_2 \cdot H_2O$ , где ТР = 1,2,4-триазол; АТР = 4-амино-1,2,4-триазол // Журн. структ. химии. 2000. Т. 41, №. 5. С. 264-273.
442. Варнек В.А. Определение параметров мессбауэровских спектров при помощи программ многоканального анализатора // Журн. структ. химии. 1993. Т. 34, №. 5. С. 188-190.
443. Barszcz B. Complexes of Mn(II) with azoles. 1. Factors determining the stability of Mn(II) complexes with chosen amino derivatives of 1,2,4-triazole and pyrazole // Polish J. Chem. 1989. V. 63, No. 1-3. P. 9-18.
444. Lenarcik B., Kurdziel K., Gabryszewski M. Stability and structure of transition-metal complexes with azoles in aqueous-solution. Complexing behavior of 1,2,4-triazole, 3-amino-1,2,4-triazole and 4-amino-1,2,4-triazole // J. Inorg. Nucl. Chem. 1980. V. 42, No. 4. P. 587-592.
445. Шакирова О.Г., Грюнерт М., Наумов Д.Ю., Гютлих Ф., Лавренова Л.Г. Исследование спинового перехода  $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$  в разнолигандных комплексах гексафторосиликата железа(II) с 1,2,4-триазолом и 4-амино-1,2,4-триазолом // Журн. структ. химии. 2010. Т. 51, №. 1. С. 51-57.
446. Muller E.W., Ensling J., Spiering H., Gülich P. High-spin-reversible-low-spin transition in hexacoordinate complexes of iron(II) with monodentate 1-alkyltetrazole ligands - a variable-temperature mossbauer, magnetic-susceptibility, and far-infrared study // Inorg. Chem. 1983. V. 22, No. 14. P. 2074-2078.
447. Шакирова О.Г., Лавренова Л.Г., Куратьева Н.В., Наумов Д.Ю., Далецкий В.А., Шелудякова Л.А., Логвиненко В.А., Василевский С.Ф. Спин-кроссовер в комплексных соединениях железа(II) с *tris*(пиразол-1-ил)метаном // Коорд. химия. 2010. Т. 36, №. 4. С. 275-283.

448. Шакирова О.Г., Далецкий В.А., Лавренова Л.Г., Куратьева Н.В., Шушарина Е.А., Шелудякова Л.А., Василевский С.Ф. Высокотемпературный спиновый переход в комплексах трифторметилсульфоната, перрената и тетрафенилбората железа(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метаном // Коорд. химия. 2011. Т. 37, №. 7. С. 511-516.
449. Shakirova O.G., Lavrenova L.G., Daletsky V.A., Shusharina E.A., Griaznova T.P., Katsyuba S.A., Syakaev V.V., Skripacheva V.V., Mustafina A.R., Solovieva S.E. High-temperature spin-crossover in coordination compounds of iron(II) with *tris*(pyrazol-1-yl)methane // Inorg. Chim. Acta. 2010. V. 363, No. 14. P. 4059-4064.
450. Shakirova O.G., Kuratieva N.V., Korotaev E.V., Lavrenova L.G. 2 New iron(II) complexes [Fe(HC(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>A<sub>2</sub> with spin-crossover // Solid State Phenomena, 2015, V. 233-234, P. 534-537.
451. Guionneau P., Marchivie M., Bravic G., L'etard J.-F., Chasseau D. Structural aspects of spin crossover. Example of the [(FeL<sub>n</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] complexes // Top. Curr. Chem. 2004. V. 234. P. 97-128.
452. Griaznova T.P., Katsyuba S.A., Shakirova O.G., Lavrenova L.G. Variable temperature ir spectroscopy and quantum chemistry as the tool for diagnostics of metal spin state // Chem. Phys. Lett. 2010. V. 495, No. 1-3. P. 50-54.
453. Wheate N.J., Abbott G.M., Tate R.J., Clements C.J., Edrada-Ebel R.A., Johnston B.F. Side-on binding of p-sulphonatocalix[4]arene to the dinuclear platinum complex trans-[[PtCl(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>μ-dpzm]<sup>2+</sup> and its implications for anticancer drug delivery // J. Inorg. Biochem. 2009. V. 103, No. 3. P. 448-454.
454. Coleman A.W., Jebors S., Cecillon S., Perret P., Garin D., Marti-Battle D., Moulin M. Toxicity and biodistribution of para-sulfonato-calix[4] arene in mice // New J. Chem. 2008. V. 32, No. 5. P. 780-782.
455. De Silva E., Ficheux D., Coleman A.W. Anti-thrombotic activity of water-soluble calix[n]arenes // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 2005. V. 52, No. 3-4. P. 201-206.
456. Boudebbouze S., Coleman A.W., Tauran Y., Mkaouar H., Perret F., Garnier A., Brioude A., Kim B.J., Maguin E., Rhimi M. Discriminatory antibacterial effects of calix[n] arene capped silver nanoparticles with regard to Gram positive and Gram negative bacteria // Chem. Commun. 2013. V. 49, No. 64. P. 7150-7152.
457. Stephens E.K., Tauran Y., Coleman A.W., Fitzgerald M. Structural requirements for anti-oxidant activity of calix[n]arenes and their associated anti-bacterial activity // Chem. Commun., 2015. V. 51, No. 5. P. 851-854.
458. Shakirova O., Kuratieva N., Korotaev E., Lavrenova L., Ovsyannikov A., Antipin I., Solovieva S. Synthesis, crystal structures and high-temperature spin-crossover of new inclusion compounds of iron(II) *tris*(pyrazol-1-yl)methane complex with p-sulphonatocalix[4]arene // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 476. P. 129-135.



459. Yoshida I., Yamamoto N., Sagara F., Ishii D., Ueno K., Shinkai S. Reevaluation of the acid dissociation-constants of the hydroxyl-groups in tetrasodium 25,26,27,28-tetrahydroxycalix[4]arene-5,11,17,23-tetrasulfonate // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1992. V. 65, No. 4. P. 1012-1015.
460. Shinkai S. Calixarenes - the 3rd-generation of supramolecules // Tetrahedron. 1993. V. 49, No. 40. P. 8933-8968.
461. Matsumiya H., Terazono Y., Iki N., Miyano S. Acid-base properties of sulfur-bridged calix[4]arenes // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2002. V. 2, No. 6. P. 1166-1172.
462. Hawthorne M.F. The role of chemistry in the development of boron neutron-capture therapy of cancer // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1993. V. 32, No. 7. P. 950-984.
463. Спрышкова Р. А. Биологические основы нейтроннозахватной терапии на боре-10 // Дисс... доктора биол. наук. М.: ОНЦ им. Н.Н.Блохина РАМН. 1999.
464. Erenburg S.B., Bausk N.V., Lavrenova L.G., Varnek V.A., Mazalov L.N. Relation between electronic and spatial structure and spin-transition parameters in chain-like Fe(II) compounds // Solid State Ionics. 1997. V. 101-103, No. 1. P. 571-577.
465. Шакирова О.Г., Лавренова Л.Г., Богомяков А.С., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Синтез и магнитные свойства комплексов *κ*-боратов железа(II) с *tris*(3,5-диметилпиразол-1-ил)метаном // Журн. неорг. химии. 2015. Т. 60, № 7. С. 869-869.
466. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений // М.: Мир. 1987. Т. 2. 443с.
467. Шакирова О.Г., Далецкий В.А., Лавренова Л.Г., Варнек В.А., Рудаков Д.А., Поткин В.И. Спин-кроссовер в комплексах карборанов железа(II) с *tris*(пиразол-1-ил)метаном // Журн. структ. химии. 2014. Т. 55, № 1. С. 50-57.
468. Wiesboeck R.A., Hawthorne M.F. Dicarbaundecaborane (13) and derivatives // J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86, No. 8. P. 1642-1643.
469. Кононова Е.Г. Колебательные спектры и особенности электронного строения 11-вершинных *κ*- и *нидо*-карборанов // Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. Москва. 2005. 120с.
470. Shakirova O.G., Lavrenova L.G., Naumov D.Yu., Daletsky V.A., Sheludyakova L.A. High-temperature spin crossover in the  $[\text{FeL}_2][\text{FeL}(\text{NCS})_3](\text{NCS}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  complex, L = *tris*(pyrazol-1-yl)methane // Polyhedron. 2012. V. 31, No. 1. P. 64-68.
471. Шакирова О.Г., Лавренова Л.Г., Коротаев Е.В., Шелудякова Л.А., Варнек В.А., Шестопалов М.А., Миронов Ю.В. Спин-кроссовер в координационных соединениях железа(II) с *tris*(пиразол-1-ил)метаном и кластерными анионами // Журн. структ. химии. 2015. Т. 56, № 8. С. 1581-1587.
472. Sugano S., Tanabe Y., Kamimura H. Multiplets of Transition Metal Ions // Pure Appl. Phys. Academic. New York. 1970. V. 33. P. 1-333.

473. Figgis B.N., Hitchman M.A. Ligand Field theory and its application // N.Y.: Wiley-VCH. 2000. 376p.
474. Воротников Ю.А., Михайлов М.А., Брылев К.А., Пирязев Д.А., Куратьева Н.В., Соколов М.Н., Миронов Ю.В., Шестопапов М.А. Синтез, кристаллическая структура и люминесцентные свойства комплексов  $(4\text{-ViBnNMe}_3)_2[\{\text{M}_6(\mu_3\text{-I})_8\}\text{I}_6]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $(4\text{-ViBnNMe}_3)$  – 4-винилбензилтриметиламмоний) // Изв. АН Серия хим. 2015. С. 2591-2596.
475. Zietlow T.C., Schaefer W.P., Sadeghi B., Hua N., Gray H.B. Hexanuclear tungsten cluster structures: tetradecachlorohexatungstate(2-), tetradecabromohexatungstate(2-), and tetradecaio-dohexatungstate(2-) relevance to unusual emissive behavior // Inorg. Chem. 1986. V. 25, No. 13. P. 2195-2198.
476. Shvachko Yu.N., Starichenko D.V., Korolyov A.V., Yagubskii E.B., Kotov A.I., Buravov L.I., Lyssenko K.A., Zverev V.N., Simonov S.V., Zorina L.V., Shakirova O.G., Lavrenova L.G. The conducting spin-crossover compound combining Fe(II) cation complex with TCNQ in a fractional reduction state // Inorg. Chem. 2016. V. 55. P. 9121–9130.
477. Шакирова О.Г., Лавренова Л.Г., Коротаев Е.В., Куратьева Н.В., Колоколов Ф.Ф., Бурдуков А.Б. Структура и спин-кроссовер в соединении железа(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метаном и комплексным анионом  $[\text{Eu}(\text{dipic})_2(\text{Hdipic})]^{2-}$  // Журн. структ. химии. 2016. Т. 57, №. 3. С. 499-505.
478. Kim J.-G., Yoon S.K., Sohn Y., Kang J.-G. Luminescence and crystal field parameters of the  $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{DPA})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  complex in a single crystalline state // J. Alloys Comp. 1998. V. 274, No. 1-2. P. 1-9.
479. Ларионов С.В. Спектрально-люминесцентные свойства комплексного соединения палладия с *бис*-(салицилиден)-1,2-пропилендиамином // Коорд. химия. 1999. Т. 25, №. 6. С. 436-438.
480. Шакирова О.Г., Лавренова Л.Г., Куратьева Н.В., Богомяков А.С., Шелудякова Л.А., Мосалкова А.П., Григорьев Ю.В. Исследование комплексов дицианамиды и роданида железа(II) с 2-(2-*трет*-бутилтетразол-5-ил)пиридином // Журн. структ. химии. 2017. Т. 58, №. 5. С. 954-960.
481. Mosalkova A.P., Voitekhovich S.V., Lyakhov A.S., Ivashkevich L.S., Lach J., Kersting B., Gaponik P.N., Ivashkevich O.A. 2-tert-Butyl-5-(2-pyridyl)-2H-tetrazole as a chelating ligand in the direct synthesis of novel Cu(II) and heterobimetallic Cu(II)/Mn(II) complexes // Dalton. Trans. 2013. V. 42, No. 8. P. 2985-2997.
482. Герасимчук Н.Н. Координационные соединения железа (II) с ацидолигандами метанидного и амидного типов // Дис. ... канд. хим. наук. Киев. 1985. 191с.
483. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений // М: Мир. 1991. 536с.

484. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии // М.: Мир. 1979. С. 429.
485. Kulshreshtha S. K., Sasikala R., König E. Calorimetric investigations of the low-spin ( $^1A_1$ )  $\leftrightarrow$  high-spin ( $^5T_2$ ) transition in solid dithiocyanatobis(2,2'-bi-2-thiazoline)Iron // Chem. Phys. Lett. 1986. V. 123, No. 3. P. 215-217.
486. Kulshreshtha S.K., Iyer R.M., König E., Ritter G. The nature of spin-state transitions in Fe(II) complexes // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 110, No. 2. P. 201-204.
487. Kulshreshtha S.K., Iyer R.M. Nature of the high-spin ( $^5T_2$ )  $\leftrightarrow$  low-spin ( $^1A_1$ ) transition in [Fe(bipy)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 108, No. 5. P. 501-504.
488. Claude R., Real J.A., Zarembowitch J., Kahn O., Ouahab L., Grandjean D., Boukheddaden K., Varret F., Dworkin A. Spin transition in iron Fe(py)<sub>2</sub>L(NCS)<sub>2</sub> complexes where py = pyridine and L = 2, 2'-bipyrimidine (bpym) and 1,10-phenanthroline (phen): magnetic, calorimetric, and Moessbauer-effect investigation. Crystal structure of [Fe(py)<sub>2</sub>bpym(NCS)<sub>2</sub>]·0.25py // Inorg. Chem. 1990. V. 29, No. 22. P. 4442-4448.
489. Шакирова О.Г., Пищур Д.П., Коротаев Е.В., Лавренова Л.Г. Калориметрическое и магнетохимическое исследование спин-кроссовера в комплексах железа(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метаном // XXI Int. Conf. on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2017): Abstracts. ISBN 978-5-90168-841-0. Novosibirsk: NIIC SB RAS. 2017. P. 202.
490. Березовский Г.А., Пищур Д.П., Шакирова О.Г., Лавренова Л.Г. Термодинамические свойства комплексов Fe(II) с 1,2,4-триазолами // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83, №. 11. С. 2015-2019.
491. Березовский Г.А., Бушуев М.Б., Лавренова Л.Г. Термодинамические свойства комплексов Fe(prtrz)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O и Fe(prtrz)<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O (prtrz= 4-пропил-1,2,4-триазол) // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78, №. 11. С. 1939-1943.
492. Berezovskii G., Bushuev M., Pishchur D., Lavrenova L. Heat capacity of polynuclear Fe(HTrz)<sub>3</sub>(B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>)·H<sub>2</sub>O and trinuclear [Fe<sub>3</sub>(PrTrz)<sub>6</sub>(ReO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> complexes (HTrz= 1,2,4-triazole, PrTrz= 4-propyl-1,2,4-triazole) manifesting  $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$  spin transition // J. Therm. Anal. Calorim. 2008. V. 93, No. 3. P. 999-1002.
493. Хаускрофт К., Констебл Э. Современный курс общей химии. Том 1. // М: Мир. 2002. С. 302-310.
494. Иванов С.Н., Шакирова О.Г., Шпилёв М.А. Электромеханический преобразователь // Патент на изобр-е 2472242 от 24.10.2011.
495. Шакирова О.Г., Абросимова Л.Ф. Термохромный лакокрасочный материал // Патент на изобретение № 2602893 от 13.10.2015.
496. Shakirova O.G., Kuratieva N.V., Lavrenova L.G., Bogomyakov A.S., Petkevich S.K., Potkin V.I. Structure and magnetic properties of a novel complex of copper(II) chloride with 3-(hydroxyiminomethyl)-5-(2,5-dimethylphenyl)isoxazole // J. Struct. Chem. 2010. V. 51, No. 4. P. 703-708.

497. Shakirova O.G., Kuratieva N.V., Lavrenova L.G., Protsenko A.N., Tkachenko I.A., Petkevich S.K., Potkin V.I. Syntheses, structures and properties of magnetically active copper(II) compounds with 3-amino-5-(4-methylphenyl)isoxazole // *Polyhedron*. 2018. V. 146. P. 121-128.
498. Калинин В.Т., Ракитин Ю.В. Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости. // М.: Наука. 1980. 302 с.
499. Ginsberg A.P., Lines M.E. Magnetic exchange in transition metal complexes. VIII. Molecular field theory of intercluster interactions in transition metal cluster complexes // *Inorg. Chem.* 1972. V. 11, No. 12. P. 2289-2290.
500. Hunter C.A., Sanders J.K.M. The nature of  $\pi-\pi$  interactions // *J. Am. Chem. Soc.* 1990. V. 112, No. 14. P. 5525-5534.
501. Sinnokrot M.O., Valeev E.F., Sherrill C.D. Estimates of the ab initio limit for  $\pi-\pi$  interactions: the benzene dimer // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124, No. 36. P. 10887-10893.
502. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений // М: ВШ. 1985. С. 178-181.
503. Curtis N. F., Curtis Y. M. Some nitrate-amine nickel(II) compounds with monodentate and bidentate nitrate ions // *Inorg. Chem.* 1965. V. 4, No. 6. P. 804-809.
504. Bonner J.F., Fisher M.E. Linear magnetic chains with anisotropic coupling // *Phys. Rev.*, 1964, V. 135, No. 3A, 640-658.
505. White R.M. Quantum theory of magnetism // *Magnetic properties of materials*. 3rd edition. Springer. 2007. 359p.
506. Шакирова О.Г., Лавренова Л.Г., Куратьева Н.В., Наумов Д.Ю., Богомяков А.С., Шелудякова Л.А., Михайловская Т.Ф., Василевский С.Ф. Синтез, структура и свойства комплексов Co(II), Ni(II), Cu(II) с 5-карбоксо- и 5-метоксикарбонилпиразолами // *Коорд. химия*. 2012. Т. 38, №. 8. С. 582-582.
507. Козьминых В.О., Кириллова Е.А., Щербаков Ю.В., Муковоз П.П., Виноградов А.Н., Карманова О.Г., Козьминых Е.Н. Металлопроизводные р- $\pi$ -электроноизбыточных поликарбонильных систем с сочлененными  $\alpha$  и  $\beta$ -диоксофрагментами. Сообщение 1. Обзор литературы // *Вестник Оренбургского гос. ун-та*. 2008. Т. 9, №. 91. С. 185-198.
508. Janiak C. A critical account on  $\pi-\pi$  stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2000. No. 21. P. 3885-3896.
509. Kovalchukova O.V., Palkina K.K., Strashnova S.B., Zaitsev B.E. Synthesis, structure, geometrical, and spectral characteristics of the  $(HLn)_2[CuCl_4]$  complexes. Crystal and molecular structure of *bis*(2-methylimidazolium) tetrachlorocuprate(II) // *Russ. J. Coord. Chem.* 2008. V. 34, No. 11. P. 830-835.
510. Strashnova S.B., Plyukhin A.B., Kovalchukova O.V., Strashnov P.V., Sergienko V.S., Zaitsev B.E. Coordination compounds of some d metals with anthrapyridinedione derivatives: Crystal structure of 2-phenyl-4-(piperidyl-1)-anthra[1,2-b]pyridine-7,12-dionium hexabromodicy-

- prate(II) (HL<sup>1</sup>)<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>] // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57, No. 11. P. 1455-1459.
511. Landee C.P., Turnbull M.M. Review: A gentle introduction to magnetism: units, fields, theory, and experiment // J. Coord. Chem. 2014. V. 67, No. 3. P. 375-439.
512. Long G.S., Wei M., Willett R.D. Crystal structures and magnetic properties of a novel layer perovskite system: (3-Picoliniumylammonium)CuX<sub>4</sub> (X= Cl, Br) // Inorg. Chem. 1997. V. 36, No. 14. P. 3102-3107.
513. Проценко А.Н., Шакирова О.Г. Изучение продукта конденсации 4-амино-1,2,4-триазола и формальдегида, получение комплекса меди(II) на его основе и сравнение их биологической активности // Успехи современного естествознания. 2016. №5. с. 38-42.
514. Проценко А.Н., Шакирова О.Г. Ретардант роста вегетативных органов огурцов и способ его получения // Патент на изобр-е 2582354 от 01.04.2016.