

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Новосибирск – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении Высшего образования «Комсомольский-на-Амуре государственный университет» (КнАГУ)

Научный консультант

доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник
Лавренова Людмила Георгиевна

ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук
(ИНХ СО РАН), г. Новосибирск

Официальные оппоненты

доктор химических наук, профессор,
директор Института химических и нефтегазовых технологий
Черкасова Татьяна Григорьевна

ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет
им. Т.Ф. Горбачева» (КузГТУ), г. Кемерово

доктор химических наук, зам. директора по науке,
зав. лабораторией изучения нуклеофильных и ион-радикальных реакций
Третьяков Евгений Викторович

ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)

доктор химических наук, доцент,
зав. кафедрой физической и коллоидной химии
Щербаков Игорь Николаевич

ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» (ЮФУ),
г. Ростов-на-Дону

Ведущая организация

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
Высшего образования «Казанский национальный исследовательский
технологический университет» (КНИТУ), г. Казань

Защита состоится " 03 " октября 2018 г. в 10.00 часов
на заседании диссертационного совета Д.003.051.01 в ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте <http://niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovets>

Автореферат разослан " 30 " июля 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор физико-математических наук



В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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. P. Gütlіch (Германия), проф. Ю. 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 решались 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 (ЭА), рентгеноструктурного (РСА) и рентгенофазового (РФА) анализов, 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 координационных 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 спин-кроссовером $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$, введен ряд крупных нетривиальных внешнесферных анионов: карбораны, *клозо*-бораты, октаэдрические шестиядерные кластеры, каликс[4]арены, анион-радикалы, комплексные анионы.

По разработанным методикам синтеза:

- получены комплексы железа(II) со следующими лигандами:
 - 1,2,4-триазолом (**Htrz**) и 4-амино-1,2,4-триазолом (**NH₂trz**) состава $FeL_3A_n \cdot mH_2O$, $A=Cl^-, Br^-, SO_4^{2-}, SiF_6^{2-}, ReO_4^-, B_{10}H_{10}^{2-}, B_{10}Cl_{10}^{2-}, B_{12}H_{12}^{2-}, B(C_6H_5)_4^-, PF_6^-, NCS^-$, $n = 1, 2, m = 0-5$;
 - 4,4'-*бис*-1,2,4-триазолом (**bitrz**) состава $Fe(bitrz)_2A_2 \cdot mH_2O$, $A=NO_3^-, NCS^-$, $m=1, 3$;

– 4-(пиридил-2)-1,2,4-триазолом (**pytrz**) состава $[\text{Fe}_3(\text{pytrz})_8(\text{H}_2\text{O})_4]\text{A}_2$, $\text{A}=\text{NO}_3^-, \text{Br}^-, \text{ClO}_4^-$;

– *тпрц*(пиразол-1-ил)метаном (**HC(pz)**₃) состава $[\text{FeL}_2]\text{A}_n \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $\text{A}=\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{CF}_3\text{SO}_3^-, \text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3^-, \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{SiF}_6^{2-}, 7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}^-, \text{C}_2\text{B}_9\text{H}_8\text{Br}_4^-, \text{C}_2\text{B}_9\text{H}_8\text{I}_4^-, \text{NCS}^-, \text{C}_2\text{N}_3^-, \text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4^-, [\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}, [\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}, [\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}, [\text{W}_6\text{I}_{14}]^{2-}, [\text{W}_6\text{Br}_{14}]^{2-}, [\text{W}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}, (\text{TC}[4]\text{AS})^{4-}, (\text{C}[4]\text{AS})^{5-}$ и $(\text{C}[4]\text{AS})^{4-}, \text{ReO}_4^-, [\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$, $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$, $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}^{2-}$, $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$, $[\text{Eu}(\text{dipic})_2(\text{dipicH})]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$, TCNQ^- , $n = 1, 2$, $m = 0-62$;

– 2-(2-*тпрт*-бутилтетразол-5-ил)пиридином (**t-butzpy**) состава $[\text{Fe}(t\text{-butzpy})_2\text{A}_2]m\text{H}_2\text{O}$, $\text{A}=\text{SCN}^-, \text{C}_2\text{N}_3^-, m=1, 2$.

• 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 Co(II), Ni(II) и Cu(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 Co(II), Ni(II) и Cu(II) с различными производными метил-, иодо-, карбокси- и метоксикарбонилпиразола, а также комплексы Cu(II) с новыми производными изоксазола (**izox**) и 2-(пиридил-2)-бензимидазола (**pybimz**).

• Получены двойные комплексы, в которых ионы Co(II) и Cu(II) образуют катионные октаэдрические (узел 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: ЭА, 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 различимое изменение цвета преимущественно розовый (пурпурный) \leftrightarrow белый). Показано 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 $^1\text{A}_1 \leftrightarrow ^5\text{T}_2$ 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 ΔS_{tr} колебательной составляющей.

Изучение зависимости эффективного магнитного момента от температуры ($\mu_{эфф}(T)$) 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.

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 (CHNS; 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 1H) 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 M(II).

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 N,O-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 приме-

няться в качестве материалов для устройств молекулярной электроники, систем записи и хранения информации, термохромных индикаторов и меток, температурно-чувствительных материалов в магнитно-резонансной томографии и т.д. Синтезированные соединения были использованы в создании электромеханического преобразователя ($[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{SiF}_6$), термохромного лакокрасочного материала ($[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2](\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и ретарданта роста растений (комплекс CuOHNO_3 с 4-амино-1,2,4-триазол-формальдегидной смолой состава $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{Cu}_2\text{N}_{14}\text{O}_{10}$). 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.

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 $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ 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): резкость перехода (угол наклона кривой зависимости $\mu_{\text{эфф}}(\text{T})$), температуры прямого (при нагревании, $\text{T}_c \uparrow$) и обратного (при охлаждении, $\text{T}_c \downarrow$) спиновых переходов, ширину петли гистерезиса (ΔT_c).

4) данные о магнитных свойствах и биологической активности ряда комплексов $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ с азотсодержащими гетероциклами.

Личный вклад автора. Автором были определены и сформулированы цель и задачи работы, а также пути их решения. Часть экспериментальной работы выполнена соискателем в группе профессора Филиппа Гютлиха (Университет 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, магнетохи-

мических измерений, ИК- и электронной 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.

Апробация. 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), 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 International 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.

Объем и структура 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). Исследования проводились в рамках гранта 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., акаде-

мика 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, государственное задание № 3770 (2015-2016 гг).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обоснована актуальность, поставлены цель и задачи работы, указаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов и основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации (литературный обзор) содержит обзор теоретических и экспериментальных данных, полученных, в основном, на момент начала работ соискателя (2002 г.) и состоит из нескольких частей. В первом блоке описаны причины и условия существования спин-кроссовера (СКО); основные факторы, влияющие на характеристики СКО; методы и модели анализа СКО; методы синтеза, строение и физико-химические свойства координационных соединений железа(II) с азотсодержащими гетероциклическими лигандами; проведен сравнительный анализ характера СКО в этих соединениях и показаны варианты применения материалов с СКО. Во втором блоке рассмотрены общие методы синтеза и физико-химические свойства магнитно-активных координационных соединений кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с производными изоксазола, пиразола, пиридина, 1,2,4-триазола, тетразола. Обзор литературы завершается заключением, в котором обосновывается актуальность данной тематики, определяется проблематика работы, а также предлагаются пути ее решения.

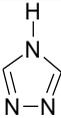
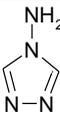
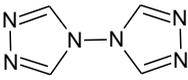
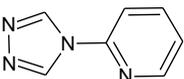
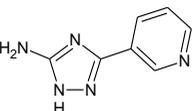
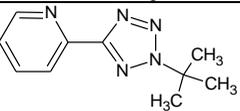
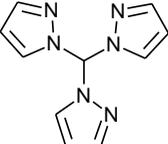
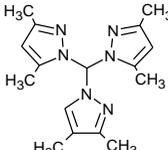
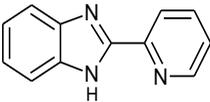
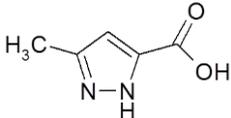
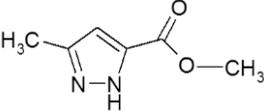
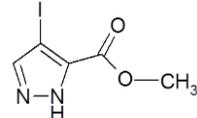
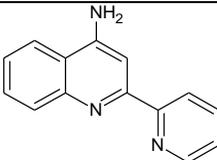
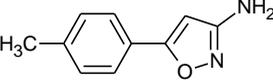
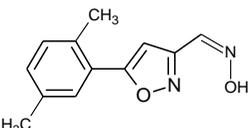
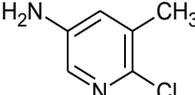
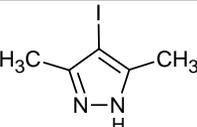
Вторая глава (экспериментальная часть) включает три раздела. В первом описаны исходные материалы. Для синтеза координационных соединений Fe(II), Co(II), Ni(II) и Cu(II) использовали N,O-гетероциклические лиганды (табл. 1) и соли изучаемых анионов, в том числе нетривиальных (табл. 2).

Второй раздел описывает методики идентификации и исследования соединений. Значения x для разнолигандных комплексов $Fe(Htrz)_{3x}(atrz)_{3-3x}A_n \cdot H_2O$ были определены двумя методами - кулонометрии и ИК-спектроскопии. Для гетерометаллических фаз $Fe_xM_{1-x}(Rtrz)_3(NO_3)_2 \cdot mH_2O$ значения x были определены методом ААС. В третьем разделе приведены приоритетные данные о методах синтеза, представительных рядов октаэдрических комплексов железа(II) с 4-R-1,2,4-триазолами (R=H, NH₂, 2-пу, 4-trz) и *трис*(3,5-R₂-пиразол-1-ил)метанами (R=H, CH₃). Разработаны методики синтеза **21** соединения с 4-R-1,2,4-триазолами и **42** – с *трис*(3,5-R₂-пиразол-1-ил)метанами; **9** гетеролигандных комплексов $Fe(Htrz)_{3x}(NH_2trz)_{3-3x}A_n \cdot H_2O$ (A = NO₃⁻, SiF₆²⁻); **11** гетерометаллических фаз $Fe_{1-x}M_x(Rtrz)_3(NO_3)_2 \cdot mH_2O$ (M = Co(II), Cd; m = 1-3); **25** комплек-

сов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с производными изоксазола, пиразола, пиридина в нейтральных и кислых средах.

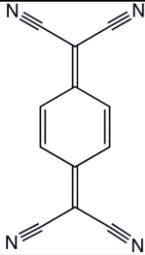
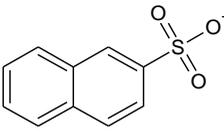
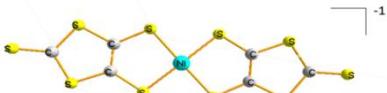
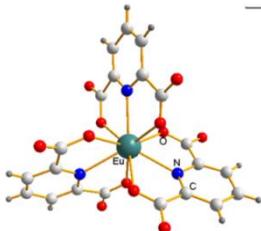
Т а б л и ц а 1

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	5-амино-3-(пиридин-3-ил)-1H-1,2,4-триазол	2-(2- <i>tert</i> -бутилтетразол-5-ил)пиридин
		
<i>трис</i> (пиразол-1-ил)метан	<i>трис</i> (3,5-диметилпиразол-1-ил)метан	2-пиридин-2-ил-1H-бензимидазол
		
3-карбокси-5-метилпиразол	3-метоксикарбонил-5-метилпиразол	4-иодо-3-метоксикарбонил-пиразол
		
4-амино-2-(пиридин-2-ил)-хинолин	3-амино-5-(4-метилфенил)изоксазол	3-(гидроксииминетил)-5(2,5-диметилфенил)изоксазол
		
5-амино-3-метил-2-хлоропиридин	4-иодо-3,5-диметилпиразол	

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)	дицианамид
14-галогеногекса-молибдат(-2)	гексацианоокса-тиогексаренат(-2)	14-галогеногекса-вольфрамат(-2)
<i>n</i> -сульфонато-тиакаликс[4]арен	<i>n</i> -сульфонатокаликс[4]арен	гидрофталат

		
<p>тетрацианохинодиметан (TCNQ)</p>	<p>2-нафталинсульфонат</p>	<p>лаурилсульфат (додецилсульфат)</p>
		
<p><i>бис</i>(1,3-дитиол-2-тион-4,5-дитиолато)никелат(II)</p>	<p><i>трис</i>(пиридин-2,6-дикарбоксилато)европиат(III)</p>	

В третьей главе (обсуждение результатов) приведены экспериментальные результаты – стратегия синтеза, интерпретация особенностей строения на основе данных РСА, РФА, электронной (СДО), ИК-, мессбауэровской и EXAFS-спектроскопии, статической магнитной восприимчивости. Глава состоит из двух условных блоков. Первый посвящен описанию структуры и свойств новых комплексов железа(II), обладающих спин-кроссовером и термохромизмом (разделы 1-7). Проведены оценка силы поля лигандов 1,2,4-триазолов и *трис*(пиразол-1-ил)метанов и расчет колебательной составляющей изменения энтропии при СКО (разделы 8 и 9). Найдена взаимосвязь степени отклонения от идеального октаэдра координационного полиэдра FeN_6 и температуры спин-кроссовера (раздел 10). Во втором блоке обсуждаются данные, полученные для магнитно-активных комплексов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) (разделы 12-14). Приводятся возможности практического использования новых соединений (разделы 11 и 13) и основные результаты (раздел 14).

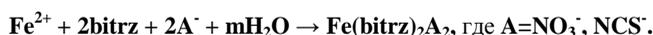
Координационные соединения железа(II) с азотсодержащими гетероциклическими лигандами

Полиядерные цепочечные 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) и этанольных растворов лигандов

при использовании стехиометрических количеств лиганда и металла (L:Fe = 3). Соединения хлоридов, бромидов, тиоцианатов, сульфатов, перренатов, додекагидро-клозо-додекаборатов и декахлоро-клозо-декаборатов железа(II) получены при применении существенного избытка лиганда (L:Fe = 6-12).



Полиядерные слоистые координационные соединения железа(II) с 4,4'-бис-1,2,4-триазолом для нитрат- и изотиоцианат-анионов были выделены из водных растворов соответствующих солей железа(II) с добавлением аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя и подкисляющего реагента и этанольных растворов лигандов при использовании стехиометрических количеств (L:Fe=2) лиганда и металла.

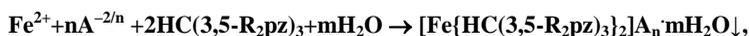


Трехъядерные линейные комплексы нитрата, перхлората и бромидов Fe(II) с 4-(пиридил-2)-1,2,4-триазолом состава $[\text{Fe}_3(\text{pytrz})_8(\text{H}_2\text{O})_4]\text{A}_6$ были синтезированы нами путем взаимодействия растворов соответствующей соли и лиганда по схеме:



Для синтеза комплексов использовали соотношения L:Fe = 3 и 4, при этом состав полученных комплексов не изменялся.

Представительный ряд моноядерных комплексов $\text{Fe}\{\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2\text{A}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ выделен из водно-этанольных или водно-ацетоновых растворов по реакции соответствующих солей и лиганда:



где $\mathbf{R=H, CH_3, n=1, 2}$; или по реакции обмена в растворе нитрата или сульфата *buc(mruc)*(пиразол-1-ил)метан)железа(II) и соли необходимого аниона:



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

Большинство выделенных соединений обладают термохромизмом: при нагревании их цвет становится белым, при охлаждении – розовым(пурпурным). Исключение составляют комплексы $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{PF}_6)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4)_2$, $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{B}_{12}\text{H}_{12} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$, $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{B}_{10}\text{Cl}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{bitrz})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

и $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3\}_2]_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}$, которые имеют белый цвет во всем исследованном интервале температур.

На присутствие воды в составе соединений указывают данные ИК-спектроскопии (область $3400\text{-}3600\text{ см}^{-1}$) и элементного анализа. Количество молекул кристаллизационной воды найдено по данным термогравиметрии. С использованием методов РСА, РФА, ИК-, электронной и мессбауэровской спектроскопии были определены строение соединений, состав координационного узла и способы координации лигандов.

По данным РСА установлено (рис. 1), что в условиях синтеза соединений с 4-(пиридил-2)-1,2,4-триазолом образуются трехъядерные комплексы состава $[\text{M}_3(\text{pytrz})_8(\text{H}_2\text{O})_4]_n\text{A}_2$; способ координации 4,4'-*бис*-1,2,4-триазола приводит к образованию соединений $\text{Fe}(\text{bitrz})_2\text{A}_2\text{mH}_2\text{O}$, 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 $[\text{FeL}_2]_n\text{A}_m\text{mH}_2\text{O}$, где $\text{L} = \text{HC}(\text{pz})_3$, $\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3$.

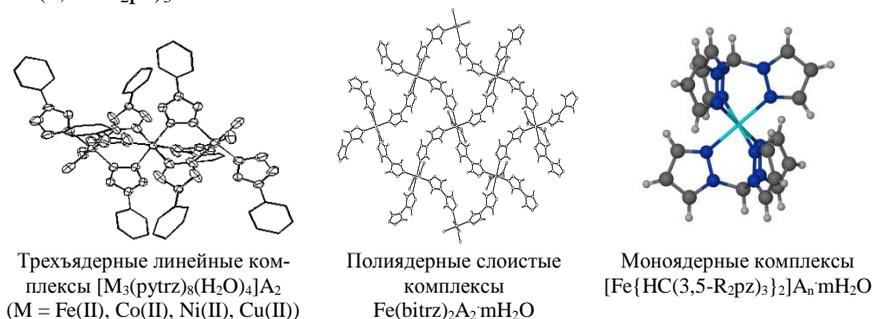


Рис. 1. Структурные типы полученных комплексов

Для вывода о способах координации гетероциклов в поликристаллических комплексах (в тех случаях, когда вырастить монокристалл для РСА не удастся) информативным является анализ положения полос поглощения в ИК-спектрах в диапазонах $1600\text{-}1400\text{ см}^{-1}$ и $700\text{-}600\text{ см}^{-1}$. Так, полосы валентно-деформационных колебаний триазольных циклов Htrz наблюдаются при $1540\text{-}1530\text{ см}^{-1}$, а в ИК-спектрах комплексов они смещены на $10\text{-}15\text{ см}^{-1}$ по сравнению с положением в спектре лиганда в низкочастотную область. Полосы валентно-деформационных колебаний триазольных циклов NH_2trz наблюдаются при $1530\text{-}1520\text{ см}^{-1}$, в спектрах комплексов они смещены на $10\text{-}15\text{ см}^{-1}$ в область высоких частот. В ИК-спектре $\text{HC}(\text{pz})_3$ 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 сравне-

нию со спектром лиганда. Такое смещение и изменение интенсивности полос поглощения свидетельствует о координации атомов азота азольных циклов к металлу.

В области $600\text{--}700\text{ см}^{-1}$ спектр Htrz содержит две полосы торсионных колебаний кольца - τ_1 при 680 см^{-1} и τ_2 при 654 см^{-1} , в спектре NH_2trz присутствует одна полоса при 654 см^{-1} (τ_2). В спектрах полученных комплексов железа(II) с Htrz и NH_2trz наблюдается одна полоса при 630 см^{-1} и 620 см^{-1} (τ_2), что указывает на бидентатно-мостиковую координацию кольца 1,2,4-триазола атомами N(1), N(2) (симметрия C_{2v}). Вывод о способе координации NH_2trz подтверждает анализ положения полосы экзоциклической связи $\nu(\text{N-NH}_2)$. Одна полоса в спектрах комплексов железа(II) с NH_2trz присутствует при $\sim 1215\text{ см}^{-1}$, она смещена по сравнению с дублетом $1190, 1205\text{ см}^{-1}$ в спектре некоординированного NH_2trz . Такое смещение также указывает на N(1), N(2) -координацию данного лиганда. В спектрах комплексов железа(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метанами наблюдается смещение полос колебаний C-H при $\nu\sim 3100\text{ см}^{-1}$ по сравнению со спектром лиганда в область низких частот. Это связано с изменением геометрии алканового фрагмента при комплексообразовании и указывает на тридентатно-циклическую (скорпионатную) координацию лиганда. В ИК-спектрах комплексов проявляются также полосы поглощения анионов, свидетельствующие о внешнесферном их положении. Спектры всех низкоспиновых (НС) комплексов железа(II) в области колебаний металл-лиганд ($400\text{--}200\text{ см}^{-1}$) содержат полосу $\nu(\text{Fe}_{\text{НС}}\text{-N})$ при $\sim 305\text{ см}^{-1}$, а спектры высокоспиновых (ВС) комплексов - полосу $\nu(\text{Fe}_{\text{ВС}}\text{-N})$ в области $260\text{--}240\text{ см}^{-1}$.

Таким образом, установлено, что 1,2,4-триазолы в синтезированных соединениях являются бидентатно-мостиковыми лигандами, которые координируются к соседним ионам металла атомами азота N(1), N(2) гетероцикла. При этом образуются соединения полиядерного цепочечного структурного типа (рис. 2).

Объединяющим все четыре типа полученных комплексов фактором является образование координационного узла FeN_6 , что позволяет реализоваться в них феномену СКО.

Систематическое исследование синтезированных 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 - $T_c\uparrow, T_c\downarrow, \Delta T_c$

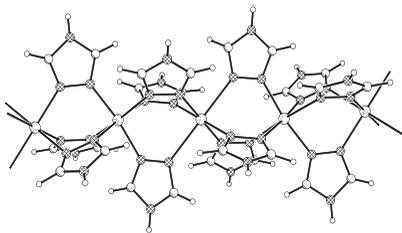


Рис. 2. Структурный тип полиядерных цепочечных комплексов состава $\text{FeL}_3\text{A}_n\text{mH}_2\text{O}$ ($L = \text{Htrz}, \text{NH}_2\text{trz}$)

существенно зависят от состава соединения - заместителя в лиганде, присутствия и числа молекул воды и, в том числе, от внешнесферного аниона (рис. 3).

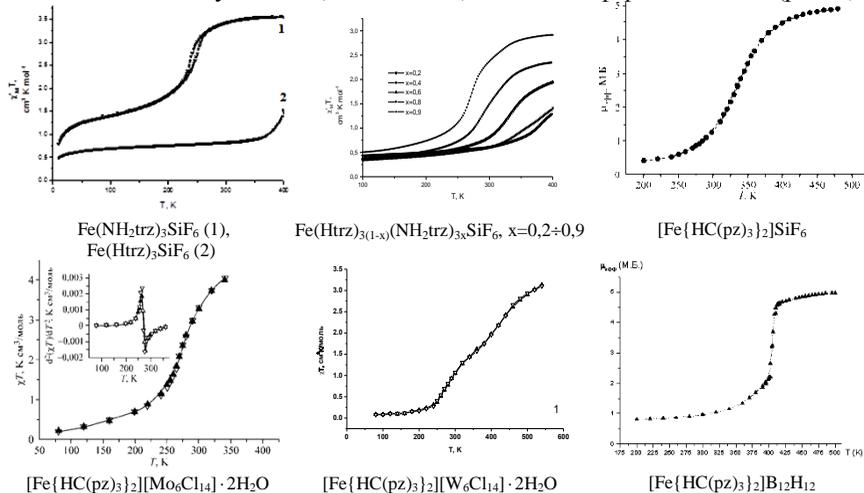
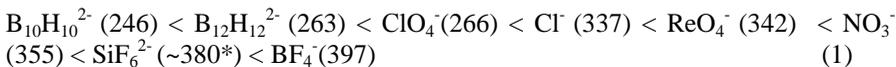


Рис. 3. Температурные зависимости χ_M^T и $\mu_{\text{эфф}}$

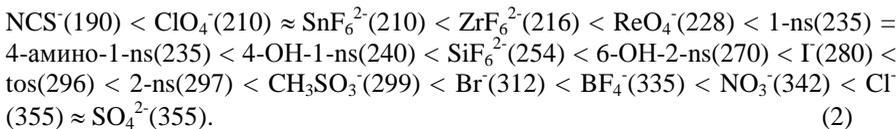
Анализ всех накопленных по комплексам Fe(II) с 1,2,4-триазолами с учетом полученных в настоящей работе данных показывает, что для дегидратированных соединений состава FeL_3A_2 можно представить следующие ряды зависимости $T_c \uparrow$ (K) от аниона:

$\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{A}_n$:

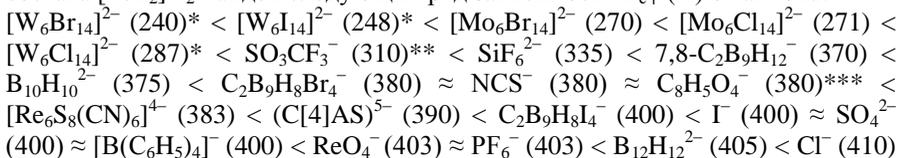


* $T_c \uparrow$ близка к температуре начала разложения комплекса;

$\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{A}_n$:



Для дегидратированных комплексов Fe(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метаном состава $[\text{FeL}_2]\text{A}_2$ найден следующий ряд зависимости $T_c \uparrow$ (K) от аниона:



$$< [\text{Eu}(\text{pic})_2(\text{picH})]^{2-} (415) < \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^- (420) < \text{NO}_3^- (430) < \text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3^- (440) < \text{Br}^- (445) < (\text{TC}[4]\text{AS})^{4-} (450) < \text{BF}_4^- (470) \quad (3)$$

* 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 $T_c \uparrow$ лишь в рядах тех комплексов, для которых реализуется одинаковая кристаллографическая группа, с одинаковым лигандом и внешнесферными анионами одной природы. Так, например, для $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{Hal}_2$ значение $T_c \uparrow$ возрастают в ряду:

$$\text{I} < \text{Br}^- < \text{Cl}^- \quad (4)$$

Согласно уравнению Борна-Ланде

$$\Delta U_{\text{к.р.}} = \left(\frac{N_A \cdot A \cdot |Z_+ \cdot Z_-| \cdot e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot (r_+ + r_-)} \right) \cdot \left(1 - \frac{1}{n} \right),$$

величина энергии кристаллической решетки ионного соединения $\Delta U_{\text{к.р.}}$ при 0 К обратно пропорциональна сумме ионных радиусов катиона и аниона (r_+ и r_-) и связана с константой Маделунга (A) и показателем Борна (n). Очевидно, что при постоянном 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 SiF_6^{2-} , SnF_6^{2-} и ZrF_6^{2-} , а также для кислородсодержащих анионов ReO_4^- и ClO_4^- очевидной взаимосвязи 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 (на значения A и n).

Полученные при 150 К структурные данные для массива комплексов $\text{Fe}(\text{II})$ с *трис*(пиразол-1-ил)метаном позволили рассчитать величины отклонения координационного полиэдра FeN_6 от идеального октаэдра. Величины $F = \frac{1}{24} \sum_{i=1}^{24} |\alpha_i^{\text{tri}} - 60|$ и $\Sigma = \sum_{i=1}^{12} |\alpha_i^{\text{cis}} - 90|$ не коррелируют с найденными температурами спин-кроссовера, однако между F и Σ наблюдается линейная взаимосвязь. Поэтому введем и рассчитаем еще одну величину (X), характеризующую степень пропорциональности отклонения углов в полиэдре FeN_6 (табл. 3).

Как видно из табл. 3, введенная величина X практически постоянна для всех комплексов $\text{Fe}(\text{II})$ с *трис*(пиразол-1-ил)метаном.

Основные геометрические характеристики окружения железа(II) в комплексах при T=150 K

Комплекс	T_c , К	$d_{\text{сред.}}$ (Fe-N)	Σ , °	F , °	$X = \frac{1}{12} \cdot \frac{\Sigma}{F}$
$[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2](\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	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

Вместе с тем, основываясь на результатах PCA комплекса $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2]\text{SiF}_6$ для трех температур (табл. 4), мы можем 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. 4).

Кристаллическая структура $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2]\text{SiF}_6$ является самой высоко-симметричной 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 $T=335$ K можно считать электростатическим вкладом в температуру спин-кроссовера, а любые отклонения от этой величины обусловлены фонным вкладом решетки (поляризуемостью аниона, водородными контактами, дефектами и дислокациями упаковки, тепловыми колебаниями частиц в узлах кристаллической решетки и др.). Расчет фонных составляющих слишком трудоемок, и, возможно, он будет суммироваться из табулированных инкрементов. Чтобы создать такие таблицы, необходимо продолжить сбор структурных данных для комплексов Fe(II) с другими лигандами при разных температурах.

Основные характеристики координационного полиэдра FeN_6 в комплексе $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_2)_2]\text{SiF}_6$

T, K	$d(\text{Fe-N}), \text{\AA}$	$\Sigma, ^\circ$	$F, ^\circ$	X	Форма комплекса
150	1,9732	27,060	1,269	1,78	НС
300	1,9825	31,596	1,968	1,34	НС
400	2,1216	63,912	3,865	1,38	ВС

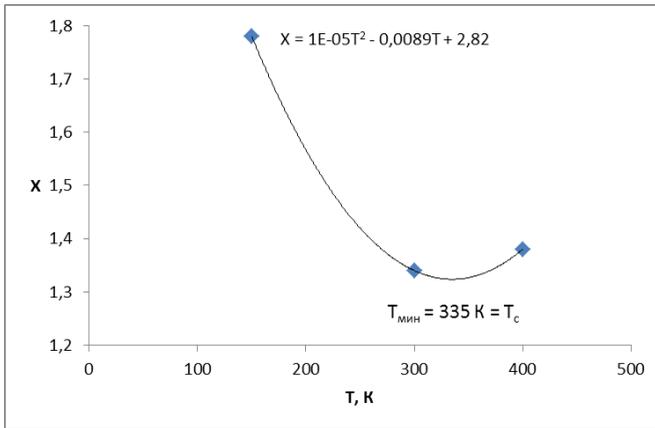


Рис. 4. Зависимость $X(T)$ для $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_2)_2]\text{SiF}_6$.

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.

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 $r(\text{M-L})$: $10Dq_r = 10Dq_{r_0} (r_0/r)^{5\pm 6}$, где $r_0 = r_{\text{M-L}}$ для основного состояния 1A_1 . По данным РСА для комплексов железа(II) с азотсодержащими лигандами расстояния Fe-N лежат в пределах: $1.96 \text{\AA} \leq r_{\text{HC}} \leq 2.00 \text{\AA}$ и $2.14 \text{\AA} \leq r_{\text{BC}} \leq 2.20 \text{\AA}$, следовательно:

$$10Dq_{\text{HC}} = 10Dq_{\text{BC}} \cdot (r_{\text{BC}}/r_{\text{HC}})^{5\pm 6} \cong (1.6 - 1.8) \cdot 10Dq_{\text{BC}}.$$

Рассчитана разность энергетических уровней в октаэдрических комплексах железа(II) с 1,2,4-триазолами и *трис*(пиразол-1-ил)метанами:

$$\Delta E(^1A_1 \rightarrow ^1T_1) = 10Dq_{\text{HC}} - C + 86B^2/10Dq_{\text{HC}}; \Delta E(^5T_2 \rightarrow ^5E) = 10Dq_{\text{BC}}.$$

Используя данные спектров диффузного отражения ($\nu, \text{см}^{-1}$) при ком-

натной температуре, мы оценили величины $10Dq$. Параметры Рака B и C взяты для азотсодержащих комплексов железа(II): $10Dq_{BC} \approx 19B$, где $B \approx (0,7 \div 0,8) \cdot B_{своб.иона}$; $B_{своб.иона} = 917 \text{ см}^{-1}$ и $C = 4,41 \cdot B$. Результаты расчета величин параметров расщепления для BC и HC комплексов железа(II) приведены в табл. 5.

Т а б л и ц а 5

**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) ₃ A ₂	BC	11100 - 11770	600	2650	11100 - 11770	19240 - 20360
	HC	18200 - 19230				
Fe(NH ₂ trz) ₃ A ₂	BC	10870 - 12990	630	2780	10870 -12990	18480 - 19740
	HC	17550 - 18690				
Fe(ettrz) ₃ A ₂	BC	11630 - 11770	620	2730	11630 -11770	18830
	HC	17860				
Fe(prtrz) ₃ A ₂	BC	11400 - 11800	610	2690	11400 - 11800	18460
	HC	17500				
[Fe{HC(Pz) ₃ }] ₂ A ₂	HC	18690 - 20830	690	3040		19650 - 22010
[Fe{HC(3,5-Me ₂ pz) ₃ }] ₂ A ₂	BC	12900 - 14600	720	3180	12900 - 14600	

Эти данные показывают, что незамещенный трис(пиразол-1-ил)метан является лигандом более сильного поля по сравнению с незамещенным 1,2,4-триазолом. Как правило, это приводит к более высоким температурам 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 значительно меньшей степени, чем введение алкильных заместителей. Особенностью соединений с 1,2,4-триазолами является более резкий спин-кроссовер, в большинстве случаев на кривых зависимости $\mu_{эфф}(T)$ обнаруживается гистерезис. Это связано с более высокой степенью кооперативности в комплексах с 1,2,4-триазолом и его производными, которые имеют полиядерное строение.

Таким образом, сила поля лиганда является основным определяющим фактором для температуры спин-кроссовера, а на характер перехода наиболее значительно влияет строение комплекса.

С целью изучения природы спинового перехода изучено поведение теплоемкости комплексов Fe(NH₂trz)₃SiF₆·H₂O, Fe(NH₂trz)₃(ReO₄)₂ и [Fe{HC(pz)₃}]₂(NO₃)₂ в интервале температур, который включает область

СКО. Определены ΔH и ΔS переходов. По данным метода адиабатической калориметрии СКО 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 λ -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.

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: как энтальпия, так и энтропия должны увеличиваться: $\Delta H_{\text{tr}} > 0$ и $\Delta S_{\text{tr}} > 0$. С ростом температуры изменение энергии Гиббса уменьшается, проходя при критической температуре T_c через нуль. В изобарных условиях константа равновесия протекающего процесса СКО описывается уравнением Вант-Гоффа и может быть выражена через мольную долю ВС формы соединения:

$$\begin{cases} \ln K = \ln \frac{x_{\text{BC}}}{x_{\text{HC}}} = \ln \frac{x_{\text{BC}}}{1 - x_{\text{BC}}} \\ \ln K = -\frac{\Delta G}{RT} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \end{cases}$$

Следовательно,

$$x_{\text{BC}} = \frac{1}{1 + e^{\left[\frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}\right]}} \quad \text{и} \quad x_{\text{HC}} = \frac{e^{\left[\frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}\right]}}{1 + e^{\left[\frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}\right]}}.$$

Тогда при низких температурах энтропийный вклад мал, и соединение существует только в HC форме: $\lim_{T \rightarrow 0} x_{\text{BC}} \rightarrow 0$, $\lim_{T \rightarrow 0} x_{\text{HC}} \rightarrow 1$, а при высоких температурах именно изменение энтропии обуславливает доли HC и BC форм координационного соединения:

$$\lim_{1/T \rightarrow 0} x_{\text{BC}} \rightarrow \frac{1}{1 + e^{\left[-\frac{\Delta S}{R}\right]}}, \quad \lim_{1/T \rightarrow 0} x_{\text{HC}} \rightarrow \frac{e^{\left[-\frac{\Delta S}{R}\right]}}{1 + e^{\left[-\frac{\Delta S}{R}\right]}}.$$

Для многоатомной молекулы, обладающей в кристалле колебательной и электронной степенями свободы $\Delta S = \Delta S_{\text{кол.}} + \Delta S_{\text{эл.}}$, изменение энтропии при спин-кроссовере будет связано с отношением обобщенных множителей

Больцмана ($z_{\text{BC}}/z_{\text{HC}}$), 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 ν – собственная частота колебания гармонического осциллятора, сек^{-1} , h - постоянная Планка, k - постоянная Больцмана.

Т а б л и ц а 6
Частоты в области колебаний металл-лиганд в ИК спектрах комплексов

Соединение	$\nu(\text{Fe}/\text{HC-N}), \text{см}^{-1}$	$\nu(\text{Fe}/\text{BC-N}), \text{см}^{-1}$
$\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	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. 6) 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 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 7

Термодинамические характеристики СКО

Соединение	T_{tr} , К	$\Delta_{\text{tr}}H$, кДж/моль	$\Delta_{\text{tr}}S$, Дж/(Моль·К)
[Fe{HC(pz) ₃] ₂](NO ₃) ₂	427,8	13,9 ± 0,3	32,3 ± 0,8
*Fe(NH ₂ trz) ₃ (NO ₃) ₂	343,0 ± 0,6	22,8 ± 0,4	66,5 ± 1
*Fe(NH ₂ trz) ₃ Br ₂	330,7 ± 0,2	22,35 ± 0,30	67,6 ± 0,7
*Fe(NH ₂ trz) ₃ (ClO ₄) ₂	165 ± 1	4,43 ± 0,05	30,0 ± 0,3
*Fe(NH ₂ trz) ₃ I ₂	270,8 ± 1	10,3 ± 0,5	38,4 ± 2,0
Fe(Htrz) _{0,3} (NH ₂ trz) _{2,7} SiF ₆ ·H ₂ O	262 ± 1	7,08 ± 0,35	27,3 ± 1,4
Fe(NH ₂ trz) ₃ SiF ₆ ·H ₂ O	250,7 ± 0,2	11,43 ± 0,10	45,6 ± 0,4
Fe(NH ₂ trz) ₃ (ReO ₄) ₂	230,5 ± 0,5	7,30 ± 0,07	32,8 ± 0,3
[Fe ₃ (pytrz) ₈ (H ₂ O) ₄](NO ₃) ₆	~235	3,2	15

* Berezovskii G.A., Lavrenova L.G. // J. Therm. Anal. Calorim., 2011, 103 (3), 1063-1072.

Данные табл. 7 свидетельствуют о более существенных изменениях энтропии при СКО, чем можно ожидать для перехода из синглета в квинтет и колебаний только координационного узла FeN₆. Однако расчет для n=13, учитывающий колебания ближайших атомов от координированных атомов азота, лучше согласуется с экспериментом:

$$\Delta S_{\text{кол}} = -R(49 - 6) \ln \left(\frac{1}{1,2} \right) = 65,2 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}, \quad \Delta S = 65,2 + 13,4 = 78,6 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

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: $\lim_{1/T \rightarrow 0} x_{\text{BC}} = 0,99 \cong 1$, $\lim_{1/T \rightarrow 0} x_{\text{HC}} = 0,01 \cong 0$. 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 более полным: $\lim_{1/T \rightarrow 0} x_{\text{BC}} \rightarrow 0,94 \div 1,00$. Таким образом, в изменение энтропии при СКО наиболее существенный вклад вносит колебательная составляющая.

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 их состава были использованы методы атомно-абсорбционной и ИК спектроскопии, разработана методика кулонометрического титрования электрогенерированным бромом аминопроизводных 1,2,4-триазола. Проведенные исследования показывают, что все гетеролигандные комплексы, как и монолигандные, обладают СКО, который сопровождается термохромизмом. Значения температур СКО изменяются в интервале 352-315 К и 404-256 К соответственно (рис. 5). 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 гексафторосиликатной серии в том, что величины $T_c \uparrow$ изменяются линейно – при введении NH_2trz 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 понизить температуру перехода и таким образом избежать его разложения. При этом характер СКО изменяется незначительно. 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.

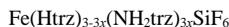
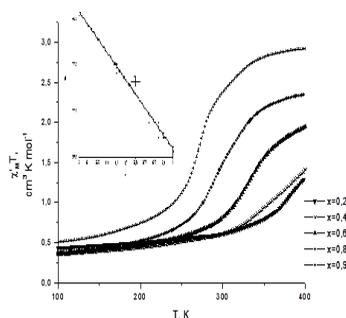
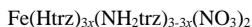
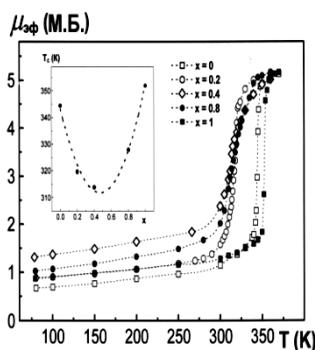


Рис. 5. Температурные зависимости $\mu_{\text{эфф}}$ и $\chi'_{\text{МТ}}$ гетеролигандных комплексов.
На вставках - зависимость $T_c \uparrow$ от x

Синтез гетерометаллических фаз на основе соединений железа(II), обладающих спин-кроссовером, является способом изучения его характера. 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. Введение второго металла, который не претерпевает изменения спинового состояния, позволяет варьировать значения T_c , а также влиять на степень кооперативности в твердой фазе (табл. 8). Синтезированные фазы обладают спиновым переходом ${}^1\text{A}_1 \leftrightarrow {}^5\text{T}_2$, однако замещение железа на другие металлы приводит к существенному увеличению остаточного парамагнетизма при низких температурах и размыванию перехода. В случае Cd-содержащих фаз (рис. 6) переход становится двухступенчатым (фазы II-V, X). Это можно объяснить наличием в цепочечной структуре комплекса неэквивалентных полиэдров, поскольку узлы FeN_6 в окружении аналогичных координационных узлов будут испытывать меньшую деформацию, чем находящиеся в окружении существенно больших по размеру полиэдров CdN_6 . Следует отметить, что единой закономерности уменьшения температуры СКО от мольной доли введенного металла в состав комплекса железа не наблюдается. Отметим, что разбавление может приводить как к понижению T_c , так и к ее повышению (в случае реализации новой кристаллической структуры). Так, 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.

Т а б л и ц а 8

$T_c \uparrow, T_c \downarrow$ and ΔT_c для гетерометаллических фаз

№	Формула	$T_c \uparrow$	$T_c \downarrow$	ΔT_c
	$\text{Fe}(\text{Htrz})_3(\text{NO}_3)_2$	352	347	5
I	$\text{Fe}_{0.89}\text{Co}_{0.11}(\text{Htrz})_3(\text{NO}_3)_2$	344	341	3
II	$\text{Fe}_{0.82}\text{Cd}_{0.18}(\text{Htrz})_3(\text{NO}_3)_2$	312, 279	306, 261	6, 18
III	$\text{Fe}_{0.68}\text{Cd}_{0.32}(\text{Htrz})_3(\text{NO}_3)_2$	316, 274	307, 247	9, 27
IV	$\text{Fe}_{0.63}\text{Cd}_{0.37}(\text{Htrz})_3(\text{NO}_3)_2$	313, 238	300, 225	13, 13
V	$\text{Fe}_{0.51}\text{Cd}_{0.49}(\text{Htrz})_3(\text{NO}_3)_2$	284, 210	275, 210	9, 0
	$\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{NO}_3)_2$	330	323	7
VI	$\text{Fe}_{0.91}\text{Co}_{0.09}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{NO}_3)_2$	325	311	14
VII	$\text{Fe}_{0.85}\text{Co}_{0.15}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{NO}_3)_2$	316	301	15
VIII	$\text{Fe}_{0.71}\text{Co}_{0.29}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{NO}_3)_2$	308	292	16
IX	$\text{Fe}_{0.45}\text{Co}_{0.55}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{NO}_3)_2$	275	271	4
X	$\text{Fe}_{0.60}\text{Cd}_{0.40}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{NO}_3)_2$	316, 217	306, 217	10, 0
XI	$\text{Fe}_{0.31}\text{Cd}_{0.69}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{NO}_3)_2$	346	326	20

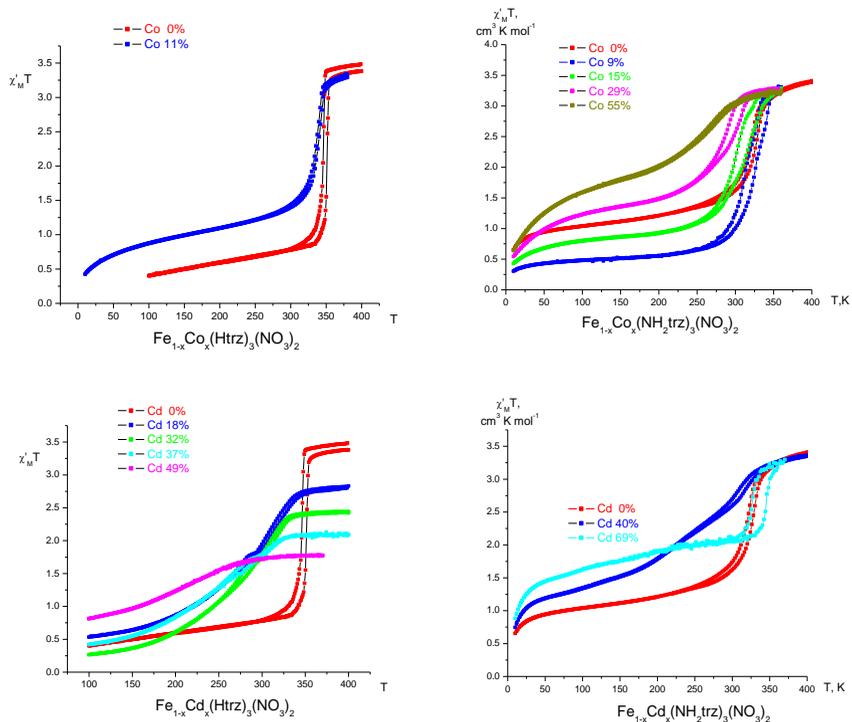


Рис. 6. Зависимости $\chi'_M T(T)$ для гетерометаллических фаз

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, пока не существует. Вследствие этого, дальнейший поиск и исследование новых классов комплексов является важной научной задачей, решение которой должно привести к более глубокому пониманию феномена спин-кроссовера.

Биологическая активность комплексов железа(II)

В ходе определения перекисного окисления липидов (ПОЛ) в микросомах из клеток печени крыс установлено, что растворы $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{I}_2$ обладают прооксидантным действием и способны инициировать ПОЛ без дополнительной активации. Показатели оптической плотности аскорбат-зависимого ПОЛ печени крыс составили 8% для 1 мг/мл и 27% для 10 мг/мл, что указывает на двойственный эффект $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{I}_2$, т.е. он выступает

и как слабый антиоксидант.

В ходе проверки глюкозооксидазной активности ферментов крови найдено, что 1%-ый раствор $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]_2$ выражено препятствует ферментативному окислению глюкозы *in vitro*.

Практическое применение комплексов железа(II)

1. 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.

2. Предложена усовершенствованная модель электромеханического преобразователя, отличающийся тем, что магнитопровод выполнен из композиционного материала с добавлением 4-12 % комплекса $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)\text{SiF}_6]$. В результате использования комплекса железа(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метаном в качестве добавки для материала магнитопровода повышается энергетическая эффективность и коэффициент полезного действия электромеханического преобразователя. Получен патент на изобретение.

Комплексы Co(II), Ni(II), Cu(II), изоструктурные изучаемым комплексам Fe(II) с 1,2,4-триазолами и *трис*(пиразол-1-ил)метаном

Трехъядерные линейные комплексы нитратов Co(II), Ni(II) и Cu(II) с 4-(пиридил-2)-1,2,4-триазолом состава $[\text{M}_3(\text{pytrz})_8(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_6$ и моноядерные комплексы хлоридов Co(II) и Cu(II) с *трис*(3,5-R₂-пиразол-1-ил)метанами (R = H, CH₃) составов $[\text{M}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{M}(\text{HC}(3,5\text{-me}_2\text{pz})_3)_2]\text{A}_n \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (A = $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, $[\text{Cu}_2\text{Br}_6]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^-$, m = 0-4) были синтезированы аналогично комплексам железа(II) с указанными лигандами с целью их сравнительной характеристики. Данные РСА показали, что в одинаковых условиях синтеза комплексы Co(II), Ni(II) и Cu(II) имеют изотипное комплексам Fe(II) строение. При этом для Co(II) и Ni(II) комплексные катионы имеют слабо искаженное октаэдрическое строение координационного полиэдра, а в структуре координационных полиэдров меди(II) проявляется эффект Яна-Теллера – координационный узел имеет четыре короткие химические связи и две более длинные, что приводит к искажению октаэдрической конфигурации и понижению симметрии молекулы.

Трис(пиразол-1-ил)метаны проявляют себя как тридентатно-циклические лиганды, которые координируются к иону металла тремя атомами азота N(2) трех пиразольных циклов, при этом образуются моноядерные катионные комплексы $[\text{ML}_2]^{2+}$, где L = HC(pz)₃, HC(3,5-me₂pz)₃. Показано, что в кислых средах наблюдается выраженная тенденция к образованию двойных комплексов, содержащих гомолигандные комплексные катионы и галогенидные комплексные анионы различной ядерности. Введение избытка ионов водорода не приводит к протонированию органических оснований

НС(pz)₃ и НС(3,5-me₂pz)₃, но при длительном контакте с кислотами НС(3,5-me₂pz)₃ подвергается частичной деструкции.

Магнетохимическое исследование показало, что синтезированные комплексы кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с pytrz и НС(pz)₃ парамагнитны. В комплексах [M₃(pytrz)₈(H₂O)₄](NO₃)₆ величина $\mu_{эфф}$ при комнатной температуре незначительно превышает ожидаемую для трех невзаимодействующих спинов с $S=1/2$ при $g=2$ (3 М.Б. для комплекса меди(II)). Уменьшение значений $\mu_{эфф}$ при понижении температуры свидетельствует о наличии антиферромагнитных обменных взаимодействий в цепочечных трехъядерных обменных кластерах из ионов M(II), соединенных обменными каналами – бидентатно-мостиковыми молекулами pytrz. Значение $\mu_{эфф}$ комплекса меди(II) выходит на плато 2.0 М.Б. при 25 К, что соответствует одному спину $S=1/2$ при $g=2$ (1.73 М.Б.).

При низких температурах в моноядерных комплексах [M(НС(pz)₃)₂]Cl₂·2H₂O зависимость $\mu_{эфф}(T)$ является результатом обменного взаимодействия антиферромагнитного характера (табл. 9).

Координационные соединения кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с N,O-гетероциклическими лигандами

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 25 новых соединений кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с производными изоксазолов, пиразолов и карбоксипиразолов, *трис*(пиразол-1-ил)метанов, пиридина. Определены строение соединений, состав координационного узла и способы координации лигандов.

Показано, что производные изоксазола, пиразола и пиридина в синтезированных соединениях могут координироваться как моно-, так и как полидентатные лиганды. При наличии в лиганде донорного заместителя (метоксикарбонил-, карбокси-, amino- и оксимной групп) реализуется возможность би-, три- и даже тетрадентатной координации. При этом образуются соединения четырех структурных типов – моно-, би-, трех- и полиядерные. В процессе комплексообразования обнаружено каталитическое влияние ионов меди(II) в реакции гидролиза метоксикарбонилпиразолов.

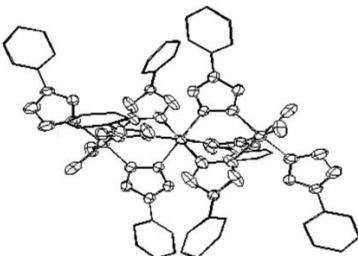
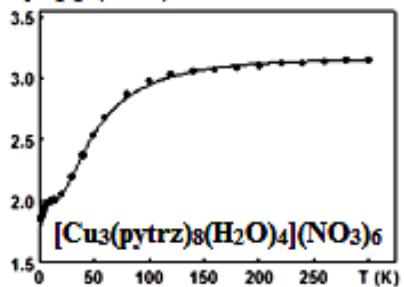
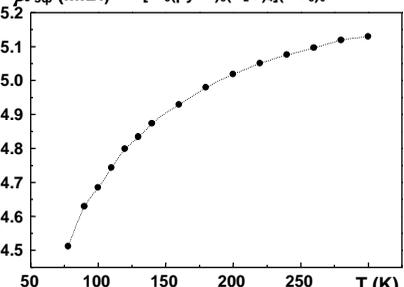
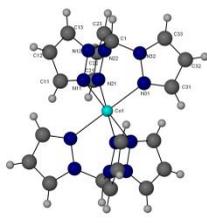
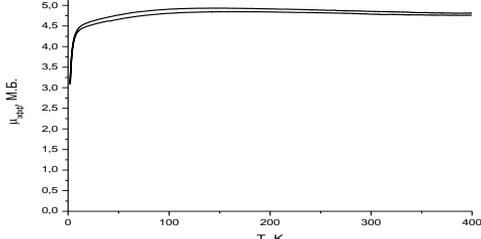
Галогенид-ионы и гетероциклы конкурируют в реакциях комплексообразования с *3d*-металлами и часто первые выступают в роли как монодентатных, так и бидентатно-мостиковых лигандов. При этом легко образуются разнолигандные галогенидные комплексы меди(II) с изученными изоксазолами, пиразолами, пиридинами. Показано, что могут образовываться также анионные галокупратные комплексы.

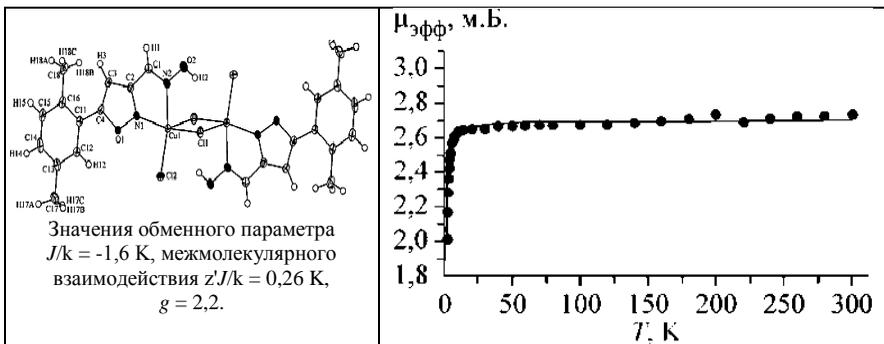
Систематическое исследование соединений методом статической магнитной восприимчивости показало, что большинство синтезированных соединений кобальта(II), никеля(II) и меди(II) обладают слабыми магнитны-

ми обменными взаимодействиями при низких температурах. Как и для ранее полученных комплексов установлено, что знак обменных взаимодействий существенно зависит от состава соединения и его структуры (табл. 9).

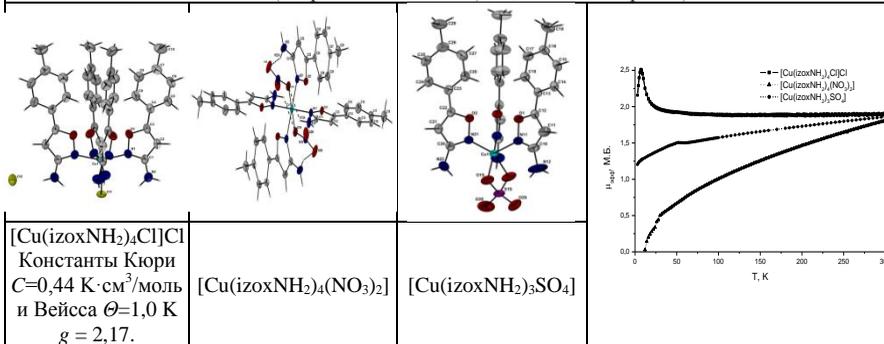
Таблица 9

Соединения и характеристики магнитного взаимодействия в зависимости от состава и структуры

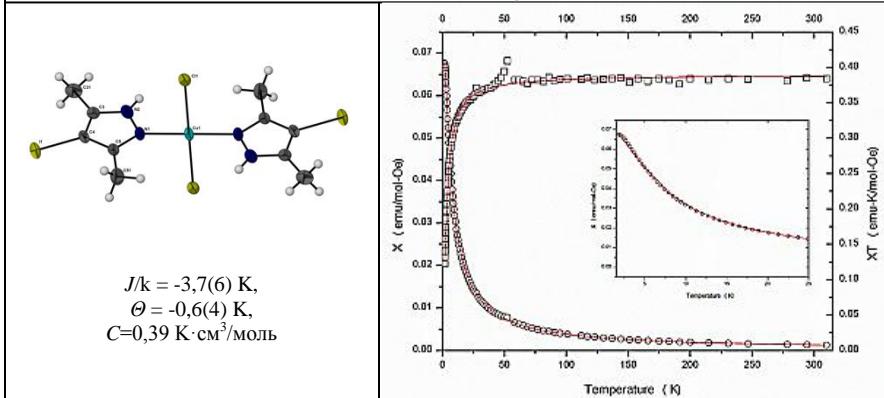
 <p> $g=2.01\pm 0.01$ для центрального иона Cu(II); $g=2.10\pm 0.01$ для терминальных ионов Cu(II); $J(\text{Cu}-\text{Cu})=-23.6\pm 0.2 \text{ см}^{-1}$ для внутрикластерного обмена; $nJ=-0.9\pm 0.1 \text{ см}^{-1}$ для межкластерного обмена. </p>	<p>$\mu_{\text{эфф}}$ (М.Б.)</p>  <p>$[\text{Cu}_3(\text{pytrz})_8(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_6$</p>
<p>pytrz = 4-(пиридил-2)-1,2,4-триазолом</p>	<p>$\mu_{\text{эфф}}$ (М.Б.) $[\text{Ni}_3(\text{pytrz})_8(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_6$</p>  <p>Т (К)</p>
	 <p>Т, К</p>
<p>$[\text{Co}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где $\text{HC}(\text{pz})_3 = \text{трис}(\text{пирозол-1-ил})\text{метан}$</p>	



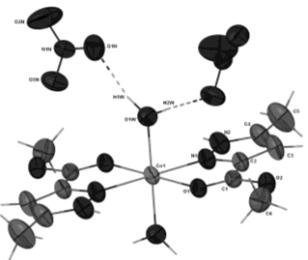
[Cu₂(izoxNOH)₂(μ-Cl)₂Cl₂],
где izoxNOH = 3-(гидроксииминометил)-5-(2,5-диметилфенил)изоксазол



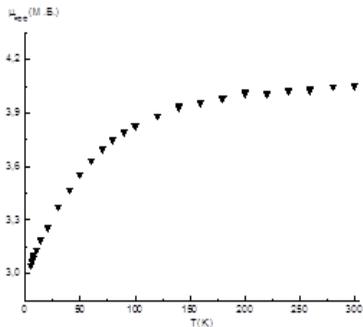
izoxNH₂ = 3-амино-5-(4-метилфенил)изоксазол



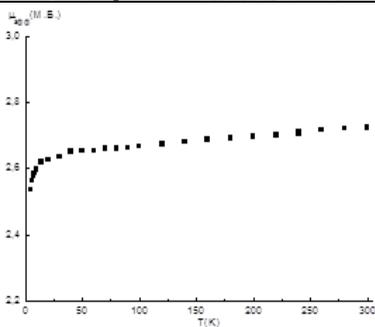
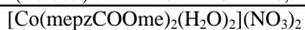
Cu(Ime₂pz)₂Cl₂, где Ime₂pz = 4-иодо-3,5-диметилпиразол



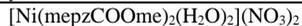
изоструктурные комплексы
Co(II) и Ni(II)



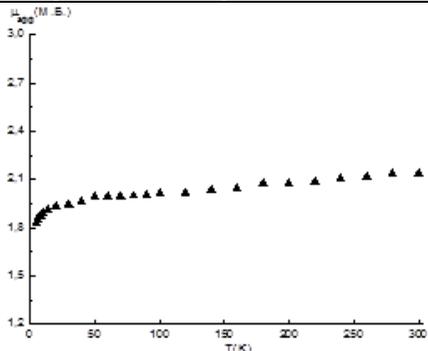
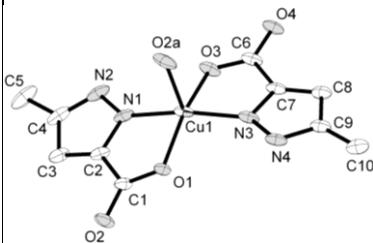
$C = 2,181 (\pm 0.005) \text{ cm}^3 \cdot \text{K} / \text{моль}$ и $\theta = -18,5 (\pm 0.5) \text{ K}$.



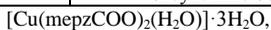
отсутствие обменных взаимодействий



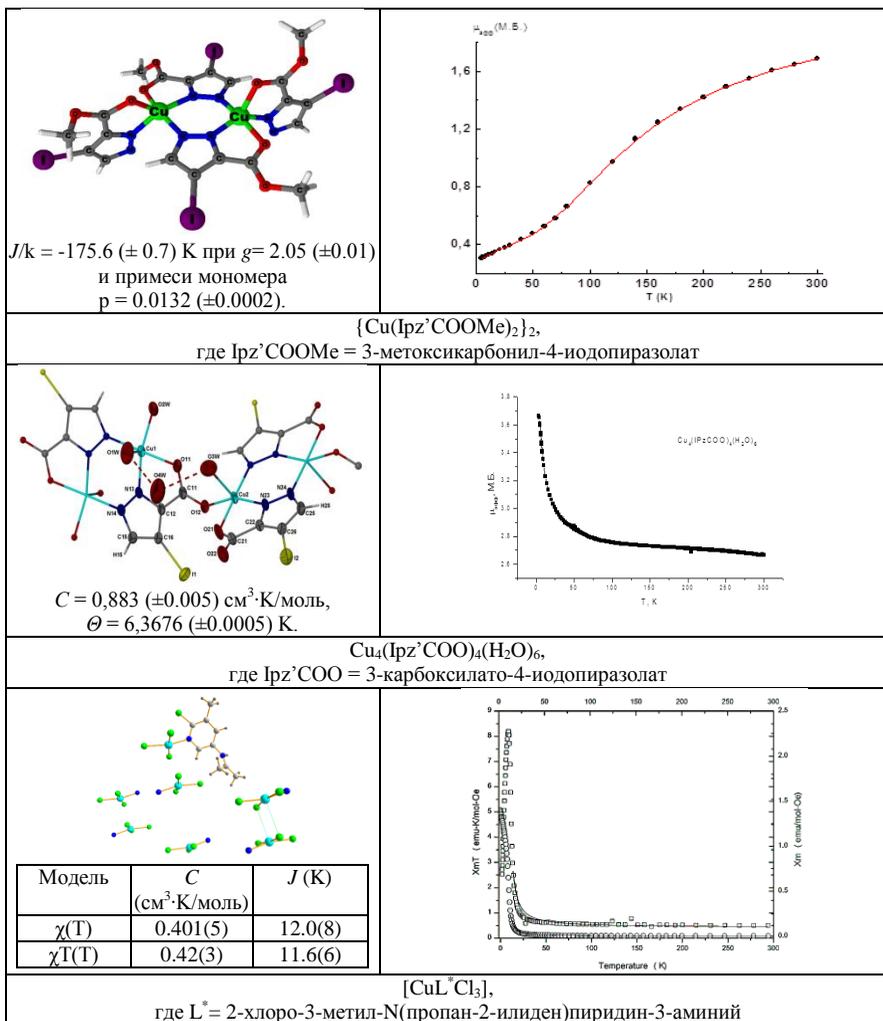
mepzCOOMe = 5-метоксикарбонил-3-метилпиразол



отсутствие обменных взаимодействий



где mepzCOO = 5-карбоксилато-3-метилпиразол



Определение ретардантной активности комплексов меди(II)

Изучено влияние комплекса CuOHNO_3 с 4-амино-1,2,4-триазол-формальдегидной смолой состава $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{Cu}_2\text{N}_{14}\text{O}_{10}$ на проращивание семян огурцов. Прирост длины корня проростков в растворе лиганда относительно контрольного опыта составил 21 %. Раствор комплекса проявляет противоположные свойства: длина корня проростков относительно контрольного опыта ниже на 72 %, взрослого растения ниже на 89 %. Площадь поверхности листа в опытах с лигандом больше контрольного на 17 %, а длина стебля

меньше на 36 %. Площадь поверхности листа в опытах с комплексом практически не отличается от контрольного, а длина стебля взрослого растения меньше на 72 %. Эти данные указывают на то, что лиганд проявляет ярко выраженные свойства активатора роста растений, а полученный на его основе комплекс меди(II) является ретардантом. Получен патент на изобретение.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И 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, NH₂, 2-пу, 4-trz) и 42 комплексов с *трис*(3,5-R₂-пиразол-1-ил)метанами (R=H, CH₃). 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)_{3x}(NH₂trz)_{3-3x}A_n·H₂O (A = NO₃⁻, SiF₆²⁻) и 11 гетерометаллических фаз Fe_{1-x}M_x(Rtrz)₃(NO₃)₂·mH₂O (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 FeL₃A_n·mH₂O (L = Htrz, NH₂trz), трехъядерные линейные [M₃(pytrz)₈(H₂O)₄]A₂ (M=Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II)) и слоистые Fe(bitrz)₂A₂·mH₂O (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 [ML₂]A_n·mH₂O. 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 FeN₆ атомами азота анионов (дицианамид или роданид), находящихся в транс-положениях, с образованием моноядерных соединений состава [FeL₂A₂]·mH₂O. 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-R₂-пиразол-1-ил)метанами обладают спин-кроссовером $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$. Спин-кроссовер во всех случаях сопровождается термохромизмом (изменение цвета преимущественно розовый/малиновый \leftrightarrow 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 (ΔT_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 $Fe(NH_2trz)_3SiF_6 \cdot H_2O$, $Fe(NH_2trz)_3(ReO_4)_2$ и $[Fe(HC(pz)_3)(NO_3)_2] \cdot H_2O$ 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 $Fe(NH_2trz)_3SiF_6 \cdot H_2O$ и $[Fe(HC(pz)_3)(NO_3)_2] \cdot H_2O$ является фазовым переходом первого рода, а в комплексе $Fe(NH_2trz)_3(ReO_4)_2$ - фазовым переходом второго рода. Определены значения ΔH_{tr} и ΔS_{tr} .

8. Впервые проведена систематическая оценка силы поля лигандов 4-R-1,2,4-триазолов (R = H, NH₂, C₂H₅, C₃H₇) и *трис*(3,5-R₂-пиразол-1-ил)метанов (R = H, CH₃) 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 *трис*(пиразол-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.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. 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.
2. Шакирова О.Г., Лавренова Л.Г., Шведенков Ю.Г., Икорский В.Н., Варнек В.А., Шелудякова Л.А., Варанд В.Л., Кригер Т.А., Ларионов С.В. Спиновый переход $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ в твердых фазах $Fe(TP)_{3x}(ATP)_{3-3x}(NO_3)_2 \cdot H_2O$, где TP = 1,2,4-триазол; ATP = 4-амино-1,2,4-триазол // Журн. структ. химии. 2000. Т. 41, № 5. С. 264-273.
3. 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.
4. 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.
5. 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 $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ в гетерометаллических твердых фазах $Fe_xNi_{1-x}(Htrz)_3(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (Htrz = 1,2,4-триазол) // Журн. структ. химии. 2002. Т. 43, № 4. С. 649-656.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. 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.

11. 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-карбоксилатопиразолом // Журн. структ. химии. 2008. Т. 49, № 6. С. 1143-1146.

12. 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.

13. 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.

14. Шакирова О.Г., Лавренова Л.Г., Куратьева Н.В., Наумов Д.Ю., Далецкий В.А. Спин-кроссовер в комплексных соединениях железа(II) с *tris*(пиразол-1-ил)метаном // Коорд. химия. 2010. Т. 36, № 4. С. 275-283.

15. 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.

16. Шакирова О.Г., Куратьева Н.В., Лавренова Л.Г., Богомяков А.С., Петкевич С.К., Поткин В.И. Структура и магнитные свойства нового комплекса хлорида меди(II) с 3-(гидроксиминометил)-5-(2,5-диметилфенил)изоксазолом // Журн. структ. химии. 2010. Т. 51, № 4. С. 730-735.

17. 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.

18. Shakirova O.G. High temperature spin-crossover in coordination compounds of iron(II) with *tris*(pyrazol-1-yl)methane // The fifth Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices. Japan, Nyogo 2011. P. 38 (oral communication).

19. 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 *tris*(пиразол-1-ил)метаном // Коорд. химия. 2011. Т. 37, № 7. С. 511-516.

20. Иванов С.Н., Шакирова О.Г., Шпилёв М.А. Электромеханический преобразователь // Патент на изобр-е 2472242 от 24.10.2011.

21. Shakirova O.G., Lavrenova L.G., Naumov D.Yu., Daletsky V.A., Sheludyakova L.A. High-temperature spin crossover in the

[FeL₂][FeL(NCS)₃](NCS)·2H₂O complex, L = *tris*(pyrazol-1-yl)methane // Polyhedron. 2012. V. 31, No. 1. P. 64-68.

22. 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 Со(II), Ni(II), Cu(II) с 5-карбоксии и 5-метоксикарбонилпиразолами // Коорд. химия. 2012. Т. 38, № 8. С. 582-589.

23. 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.

24. 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.

25. 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 *трис*(пиразол-1-ил)метаном // Журн. Структ. химии. 2014. Т. 55, № 1. С. 50-57.

26. Shakirova O.G., Kuratieva N.V., Korotaev E.V., Lavrenova L.G. 2 New iron(II) complexes [Fe(HC(pz)₃)₂]A₂ with spin-crossover // Solid State Phenomena. 2015. V. 233-234. P. 534-537.

27. Шакирова О.Г., Лавренова Л.Г., Богомяков А.С., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Синтез и магнитные свойства комплексов *клозо*-боратов железа(II) с *трис*(3,5-диметилпиразол-1-ил)метаном // Журн. неорг. химии. 2015. Т. 60, № 7, С. 869-873.

28. 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 *трис*(пиразол-1-ил)метаном и кластерными анионами // Журн. структ. химии. 2015. Т. 56, № 8. С. 1581-1587.

29. Шакирова О.Г., Абросимова Л.Ф. Термохромный лакокрасочный материал // Патент на изобр-е № 2602893 от 13.10.2015.

30. 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.

31. 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 [Eu(dipic)₂(Hdipic)]²⁻ // Журн. структ. химии. 2016. Т. 57, № 3. С. 499-505.

32. 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.

33. Проценко А.Н., Шакирова О.Г. Ретардант роста вегетативных органов огурцов и способ его получения // Патент на изобре-е 2582354 от 01.04.2016.

34. Шакирова О.Г., Лавренова Л.Г., Куратьева Н.В., Богомяков А.С., Шелудякова Л.А., Мосалкова А.П., Григорьев Ю.В. Исследование комплексов дицианамида и роданида железа(II) с 2-(2-*трет*-бутилтетразол-5-ил)пиридином // Журн. структ. химии. 2017. Т. 58, № 5. С. 954-960.

35. 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 sulfonatocalix[4]arene // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 476. P. 129-135.

36. 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.

Выражаю искреннюю благодарность коллегам:

Научному консультанту Лавреновой Людмиле Георгиевне, д.х.н., проф.; CHNS-анализ, ААС: Зубаревой Анне Петровне, к х.н., ИНХ СО РАН; Кошеевой Ольге Сергеевне, к х.н., ИНХ СО РАН; РСА и РФА: Наумову Дмитрию Юрьевичу, к.х.н., ИНХ СО РАН; Куратьевой Наталье Владимировне, к.х.н., ИНХ СО РАН; Вировцу Александру Викторовичу, д.х.н., ИНХ СО РАН; Магнетохимия: Икорскому Владимиру Николаевичу, д.х.н.; Богомякову Артему Степановичу, к.х.н., МТЦ СО РАН; Шведенкову Юрию Геннадьевичу, к.ф.-м.н.; Prof. Dr. Mark M. Turnbull, Klark University, USA; Коротаеву Евгению Владимировичу, к.ф.-м.н., ИНХ СО РАН; Ткаченко Ивану Анатольевичу, к.х.н., ИХ ДВО РАН; ИК-спектроскопия: Шелудяковой Лилии Андреевне, к.ф.-м.н., ИНХ СО РАН; Кацубе Сергею Александровичу, д.х.н., проф. ИОФХ КазНЦ РАН; Герасимовой Татьяне Павловне, к.ф.-м.н., ИОФХ КазНЦ РАН; СДО: Юшиной Ирине Викторовне, ИНХ СО РАН; Мессбауэровская спектроскопия: Варнеку Владимиру Алексеевичу, к.ф.-м.н., ИНХ СО РАН; Петрову Сергею Анатольевичу, к.ф.-м.н., ИХТТМ СО РАН; Prof. Dr. Philipp Gütllich, Johannes Gutenberg–Universitat Mainz, Germany; EXAFS: Эренбургу Симону Борисовичу, к.ф.-м.н., ИНХ СО РАН; Трубиной Светлане Владимировне, к.ф.-м.н., ИНХ СО РАН; Вакуумная адиабатическая калориметрия и ДСК: Березовскому Глебу Александровичу, к.ф.-м.н., ИНХ СО РАН; к.ф.-м.н. Пищуру Денису Петровичу, к.ф.-м.н., ИНХ СО РАН; Термический анализ: Логвиненко Владимиру Александровичу, д.х.н., проф. ИНХ СО РАН; Проценко Александру Евгеньевичу, к.т.н., КнАГУ; Синтез анионов и лигандов: Кузнецову Николаю Тимофеевичу, академику ИОНХ РАН;

Жижину Константину Юрьевичу, чл.-корр. проф. ИОНХ РАН; Антипину Игорю Сергеевичу, чл.-корр., проф. ИОФХ КазНЦ РАН; Соловьевой Светлане Евгеньевне, д.х.н., ИОФХ КазНЦ РАН; Мустафиной Асие Рафаэлевне, д.х.н., ИОФХ КазНЦ РАН; Поткину Владимиру Ивановичу, чл.-корр., проф. ИФОХ НАН Беларуси; Ягубскому Эдуарду Борисовичу, д.х.н., проф. ИПХФ РАН; Швачко Юрию Николаевичу, к.ф.-м.н., ИФМ УрО РАН; Василевскому Сергею Францевичу, д.х.н., проф. ИХКГ СО РАН; Григорьеву Юрию Викторовичу, к.х.н., ИФХП БГУ; Миронову Юрию Владимировичу, д.х.н., ИНХ СО РАН; Шестопалову Михаилу Александровичу, к.х.н., ИНХ СО РАН.

Выражаю признательность моим оппонентам д.х.н., проф. Татьяне Григорьевне Черкасовой, д.х.н. Евгению Викторовичу Третьякову, д.х.н., доценту Игорю Николаевичу Щербакову, д.х.н., доценту Андрею Александровичу Князеву (ведущая организация) за рецензирование работы и ценные замечания.

Выражаю благодарность ректору ФГБОУ ВО «КнАГУ» д.т.н., проф. Эдуарду Анатольевичу Дмитриеву и декану Факультета экологии и химической технологии к.х.н., доц. Василию Васильевичу Телешу, директору ИНХ СО РАН чл.-корр., проф. Владимиру Петровичу Федину и сотрудникам ИНХ СО РАН д.х.н., проф. РАН Максиму Наильевичу Соколову, д.х.н., проф. Станиславу Васильевичу Ларионову, д.х.н., проф. Владимиру Ивановичу Белеванцеву, к.х.н. Евгении Васильевне Макотченко, к.х.н. Виктору Людвиговичу Варанду, к.х.н. Алексее Борисовичу Бурдукову, Василию Арнольдovichу Далецкому за плодотворное сотрудничество.

Спасибо коллегам из лабораторий 301, 311, 312 ИНХ СО РАН к.х.н. Марку Борисовичу Бушуеву, к.х.н. Татьяне Евгеньевне Кокиной, к.х.н. Елизавете Викторовне Лидер, к.х.н. Василию Васильевичу Коковкину за дружескую поддержку.

ШАКИРОВА Ольга Григорьевна

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

Автореф. дисс. на соискание ученой степени доктора химических наук

Подписано к печати и в свет 28.06.2018.

Формат 60x84/16. Бумага 65 г/м². Ризограф EZ570E.

Усл. печ. л. 2,32. Уч.-изд. л. 2,26. Тираж 140 экз. Заказ 29264.

Полиграфическая лаборатория

ФГБОУ ВО «Комсомольский-на-Амуре государственный университет»
681013, г. Комсомольск-на-Амуре, пр. Ленина 27.