

УДК 541.49:538.214:548.736

**СТРУКТУРА И СПИН-КРОССОВЕР В СОЕДИНЕНИИ ЖЕЛЕЗА(II)  
С ТРИС(ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)МЕТАНОМ И КОМПЛЕКСНЫМ АНИОНОМ  
[Eu(dipic)<sub>2</sub>(Hdipic)]<sup>2-</sup>****О.Г. Шакирова<sup>1</sup>, Л.Г. Лавренова<sup>2,3</sup>, Е.В. Коротаев<sup>2</sup>, Н.В. Куратьева<sup>2,3</sup>,  
Ф.А. Колоколов<sup>4</sup>, А.Б. Бурдуков<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Государственный технический университет, Комсомольск-на-Амуре, Россия

E-mail: Shakirova\_Olga@mail.ru

<sup>2</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: ludm@niic.nsc.ru

<sup>3</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия<sup>4</sup>Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

E-mail: kolokolov@chem.kubsu.ru

Статья поступила 24 марта 2015 г.

Синтезировано координационное соединение железа(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метаном (HC(pz)<sub>3</sub>), содержащее во внешней сфере комплексный анион состава [Fe(HC(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] × × [Eu(dipic)<sub>2</sub>(Hdipic)] · 2H<sub>2</sub>O. Соединение изучено с помощью методов РФА, РСА, электронной и ИК спектроскопии, статической магнитной восприимчивости. Изучение температурной зависимости  $\chi(T)$  в диапазоне температур 80—470 К показало, что в поликристаллической фазе соединения наблюдается спин-кроссовер  $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ . Переход сопровождается термохромизмом (изменение цвета розовый  $\leftrightarrow$  белый).

DOI: 10.15372/JSC20160308

**Ключевые слова:** координационное соединение, железо(II), *трис*(пиразол-1-ил)метан, комплексный анион [Eu(dipic)<sub>2</sub>(Hdipic)]<sup>2-</sup>, спин-кроссовер, термохромизм.

Спин-кроссовер (СКО) в координационных соединениях 3*d*-металлов с электронной конфигурацией  $d^4$ — $d^7$  привлекает неизменное внимание исследователей [1—8]. Спин-кроссовер наблюдается в октаэдрических или псевдо-октаэдрических комплексах с лигандами, имеющими определенную силу поля. Изменение спиновой мультиплетности происходит под влиянием температуры, давления или облучения светом определенной длины волны. Такие комплексы представляют интерес для практического применения [7, 8], в частности, как возможные материалы для создания дисплеев и систем памяти [9—12]. Особый интерес представляют комплексы железа(II) с полиазотсодержащими лигандами, в которых СКО сопровождается термохромизмом, так как это явление имеет самостоятельное практическое значение. Такие соединения могут применяться в качестве термоиндикаторов, термохромных меток, а также температурно-чувствительных материалов в магнитно-резонансной томографии [13, 14].

*Трис*(пиразол-1-ил)метаны представляют собой класс лигандов, перспективный для синтеза комплексов, обладающих СКО [5, 15—18]. Показано, что *трис*(пиразол-1-ил)метан координируется к ионам металла тремя атомами N(2) трех пиразольных колец по тридентатно-циклическому типу. Такой способ координации лиганда приводит к образованию октаэдрического полиэдра с координационным узлом FeN<sub>6</sub>. Для комплексов железа это является предпо-

сылкой реализации СКО. Спин-кроссовер в комплексах железа(II), как правило, наблюдается при высоких температурах, в интервале 310—470 К [ 5 ]. Известно, что температура СКО ( $T_c$ ) существенно зависит от состава соединения — природы лиганда и внешнесферного аниона, присутствия и числа молекул кристаллизационной воды. Представлялось целесообразным продолжить исследования комплексов железа(II) с  $\text{HC}(\text{pz})_3$ , расширить группу синтезированных с данным лигандом комплексов путем введения во внешнюю сферу новых анионов, в частности, анионных комплексов редкоземельных металлов, обладающих люминесценцией.

Комплексы железа(II) с  $\text{HC}(\text{pz})_3$  являются бифункциональными — они обладают СКО, который сопровождается термохромизмом, изменение цвета малиновый (розовый)  $\Leftrightarrow$  белый. Интересной и нетривиальной задачей является получение соединений, обладающих многофункциональными свойствами — СКО, термохромизмом и люминесценцией. Отметим, что работы в этом направлении являются важной составной частью исследований в области материалов, демонстрирующих явление СКО [ 6 ].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза комплексов использовали  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  Ч, перекристаллизованный из подкисленного водного раствора; аскорбиновую кислоту квалификации Мед, *трис*(пиразол-1-ил)метан синтезировали по методике, описанной в [ 17 ],  $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{dipic})_3] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  синтезировали по методике [ 19 ].

**Синтез  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2][\text{Eu}(\text{dipic})_2(\text{Hdipic})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .** Навеску 0,083 г (0,3 ммоль) соли  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  растворяли в 1 мл дистиллированной воды, подкисленной 0,05 г аскорбиновой кислоты. К полученному раствору медленно прибавляли раствор 0,13 г (0,6 ммоль  $\text{HC}(\text{pz})_3$ ) в 1 мл этанола и раствор 0,34 г (0,3 ммоль)  $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{dipic})_3] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  в 5 мл воды и 3 мл этанола. В течение 5 мин после смешивания из темно-малинового раствора выпадал розовый осадок, который выдерживали в растворе при перемешивании на магнитной мешалке в течение получаса. Затем осадок отфильтровывали, промывали несколько раз этанолом и горячим гексаном, высушивали на воздухе. Выход соединения 0,20 г (60 %). Найдено, %: С 41,8, Н 3,1, N 20,2. Для  $\text{C}_{41}\text{H}_{34}\text{EuFeN}_{15}\text{O}_{14}$  (1168,66 г/моль) вычислено, %: С 42,1, Н 2,9, N 18,0.

Монокристаллы, пригодные для РСА, получены путем медленной кристаллизации из маточного раствора и соответствуют составу  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2][\text{Eu}(\text{dipic})_2(\text{Hdipic})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Элементный анализ на С, Н, N выполнен в аналитической лаборатории ИНХ СО РАН на приборе EURO EA 3000 фирмы EuroVector (Италия).

Дифрактометрическое исследование поликристаллов соединения  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2] \times [\text{Eu}(\text{dipic})_2(\text{Hdipic})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  выполнено на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 при комнатной температуре с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения.

Рентгеноструктурный анализ проведен по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенном двухкоординатным CCD-детектором при температуре 293(2) К с использованием излучения молибденового анода ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом  $\varphi$ -сканирования узких ( $0,5^\circ$ ) фреймов. Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [ 20 ]. Атомы водорода уточнены в приближении жесткого тела для органических лигандов и с фиксированием расстояния O—H на уровне  $0,98 \text{ \AA}$  для кристаллизационных молекул воды.

Результаты рентгеноструктурного эксперимента зарегистрированы в Кембриджском банке структурных данных под номером CCDC 1016008. Данные могут быть запрошены по адресу [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif). Основные параметры структурного эксперимента приведены в табл. 1, избранные длины связей и углы — в табл. 2.

Статическую магнитную восприимчивость поликристаллического образца измеряли методом Фарадея в интервале температур 78—500 К при напряженности внешнего магнитного поля до 1 Т. Значения эффективного магнитного момента вычисляли по формуле  $\mu_{\text{эфф}} = (8\chi'_M T)^{1/2}$ ,

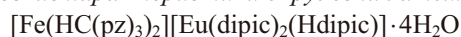
Т а б л и ц а 1

## Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента

Соединение	[Fe(HC(pz) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][Eu(dipic) <sub>2</sub> (Hdipic)]·4H <sub>2</sub> O
Стехиометрическая формула	C <sub>41</sub> H <sub>38</sub> EuFeN <sub>15</sub> O <sub>16</sub>
Молекулярный вес	1204,67
Температура, К	293(2)
Длина волны, Å	0,71073
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	C2/c
Параметры ячейки a, b, c, Å; β, град.	25,2775(4), 13,3140(2), 15,3326(2); 114,857(1)
Объем, Å <sup>3</sup>	4682,07(12)
Z	4
Плотность (расчетная), г/см <sup>3</sup>	1,709
Коэффициент поглощения, мм <sup>-1</sup>	1,726
F(000)	2424
Размер кристалла, мм	0,22×0,14×0,14
Диапазон сбора данных по θ, град.	от 2,52 до 27,51
Диапазон h, k, l	-32 ≤ h ≤ 32, -17 ≤ k ≤ 17, -19 ≤ l ≤ 19
Число измер. / независ. рефлексов	20774 / 5383 [R(int) = 0,0372]
Полнота сбора данных по θ = 25,25, %	99,9
Макс. и мин. пропускание	0,7942 и 0,7027
Число рефлексов / огр. / параметров	5383 / 12 / 355
S-фактор по F <sup>2</sup>	1,058
R-фактор [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0250, wR2 = 0,0617
R-фактор (все данные)	R1 = 0,0289, wR2 = 0,0632
Макс. и мин. остаточной эл. плотности, е/Å <sup>3</sup>	0,728 и -0,601

Т а б л и ц а 2

## Основные геометрические характеристики окружения атома европия в комплексе



Лиганд	d(Eu—N), Å	d(Eu—O), Å	d(O—C), Å	d(C=O), Å	d(C—OH), Å	Комплекс
dipic	2,5135	2,4231	1,2633	1,2399		
Hdipic	2,5099	2,4125 2,5065	1,2393 1,2672	1,2344	1,2735	

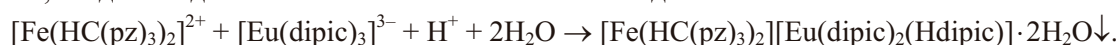
где  $\chi'_M$  — молярная магнитная восприимчивость, исправленная на диамагнетизм. Скорость нагрева (охлаждения) в области СКО — 2 град/мин. Значения  $T_c$  определяли как точку перегиба кривой  $\mu_{эфф}(T)$  по равенству нулю второй производной  $\partial^2\mu_{эфф}/\partial T^2$ .

ИК спектры поглощения снимали на спектрометре IRAffinity-1 Shimadzu в области 4000—400  $\text{см}^{-1}$ . Образцы готовили в виде таблеток в KBr. Спектры диффузного отражения (СДО) регистрировали на сканирующем спектрофотометре UV-3101 PC фирмы Shimadzu в области 400—1000 нм при комнатной температуре.

Термогравиметрический анализ проводили на синхронном термоанализаторе STA-409 PC Netzsch. Масса образца ~10 мг, скорость нагрева 10 К/мин, использован стандартный корундовый держатель образца.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Комплексный катион  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2]^{2+}$  образуется в результате взаимодействия растворов сульфата железа Fe(II) и лиганда. Во избежание окисления  $\text{Fe}^{2+}$  в качестве восстановителя и подкисляющего агента использовали аскорбиновую кислоту. Хорошо растворимый комплекс сульфата железа Fe(II) с  $\text{HC}(\text{pz})_3$  окрашивает растворы в ярко-пурпурный цвет. При взаимодействии этого раствора с раствором соли комплексного аниона протекает реакция обмена. Для синтеза КС использовали стехиометрические мольные соотношения металл:лиганд:анион = 1:2:1, осадок соединения с комплексным анионом выделяется по схеме



Синтезированный комплекс хорошо растворим в этаноле, ацетоне, воде,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , не растворим в гексане, бензоле, толуоле. На присутствие воды в составе соединения указывают данные элементного анализа и ИК спектроскопии. Количество молекул кристаллизационной воды найдено по данным термогравиметрии.

На рис. 1 показано строение комплексных ионов. Структура состоит из изолированных комплексных ионов и водородно-связанных кристаллизационных молекул воды. Строение комплексного катиона является традиционным для данного класса соединений [5]. Комплекс Fe(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метаном имеет незначительно искаженное октаэдрическое строение

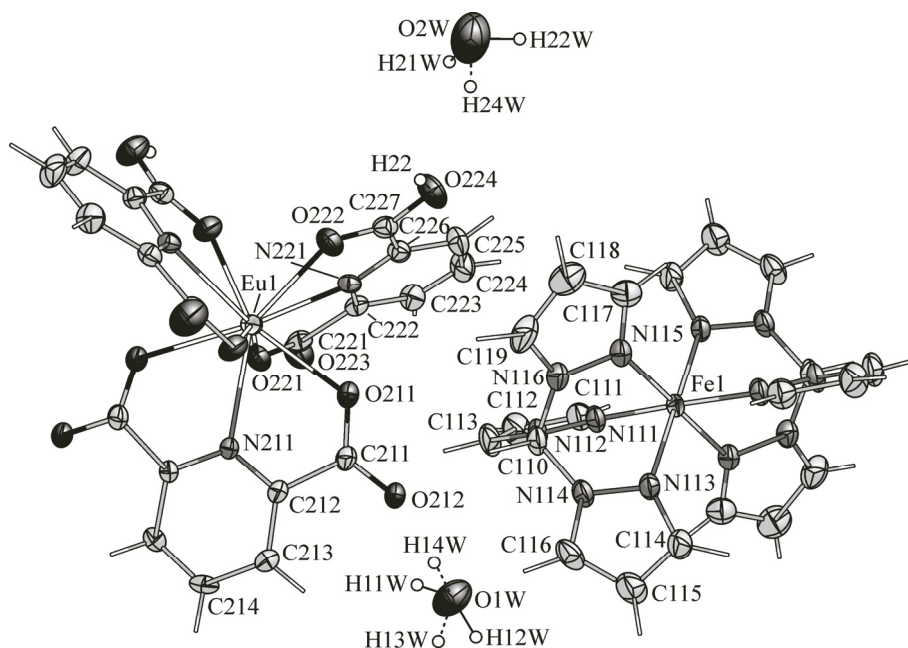


Рис. 1. Строение формульной единицы комплекса  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2][\text{Eu}(\text{dipic})_2(\text{Hdipic})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

координационного полиэдра, состоящего из шести атомов азота двух молекул *трис*(пиразол-1-ил)метана, образующих две противоположные грани октаэдров. Координационные углы N—Fe—N внутри одного лиганда оказываются уменьшенными (87(1)°), а между лигандами, наоборот, увеличенными (92,6(7)°).

При температуре 293(2) К средняя длина связей Fe—N в комплексных катионах составляет 1,9704 Å, что соответствует низкоспиновой (НС) форме комплекса железа(II) [2, 5]. С ними согласуются и величины отклонения координационного полиэдра от идеального октаэдра  $F = \frac{1}{24} \sum_{i=1}^{24} |\alpha_i^{трис} - 60| = 1,500^\circ$  и  $\Sigma = \sum_{i=1}^{12} |\alpha_i^{уис} - 90| = 31,640^\circ$ . По данным [21], для координационного полиэдра комплекса железа(II) в НС форме значения  $F$  и  $\Sigma$  должны быть меньше 2° и 35° соответственно, в то время как соответствующие значения для высокоспиновой формы больше 3° и 60°.

Согласно рентгеноструктурным данным [22], в исходной соли Na<sub>3</sub>[Eu(dipic)<sub>3</sub>]·14H<sub>2</sub>O лиганды эквивалентны и координированы к металлу по тридентатно-циклическому типу атомами азота пиридинового кольца и двумя атомами кислорода двух карбоксильных групп. Координационный полиэдр Eu<sup>3+</sup> представляет собой трехшапочную тригональную призму, КЧ = 9.

В синтезированном нами соединении комплексный анион [Eu(dipic)<sub>2</sub>(Hdipic)]<sup>2-</sup> имеет строение трехлопастного пропеллера, в котором плоские дипиколиновые лиганды занимают место лопастей. Дипиколилат-анионы являются тридентатными лигандами и координируются к иону европия(III) двумя атомами кислорода карбоксильных групп и атомом N пиридинового кольца. При этом расстояния Eu—O 2,44(5) Å заметно короче расстояний Eu—N 2,53(2) Å. Разворот карбоксильных групп относительно плоскости гетероцикла внутри всех кислотных остатков незначителен и лежит в интервале 3,4—14,4°. Лиганды не эквивалентны, Hdipic существенно искажен из-за протонирования (см. табл. 2). Не участвующие в координации к европию атомы кислорода дипиколилат-анионов образуют сеть водородных связей с кристаллизационными молекулами воды, расстояния O—H...O лежат в интервале 2,768(2)—3,083(2) Å. В целом структура [Fe(НС(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][Eu(dipic)<sub>2</sub>(Hdipic)]·4H<sub>2</sub>O является ионной островной, а комплексные ионы упорядочиваются по типу CsCl, создавая две примитивные взаимопроникающие катионную и анионную подрешетки.

В табл. 3 приведены основные колебательные частоты лиганда, аниона и комплекса. На присутствие некоординированных молекул воды в составе исходной соли Na<sub>3</sub>[Eu(dipic)<sub>3</sub>]·14H<sub>2</sub>O и полученного комплекса [Fe(НС(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][Eu(dipic)<sub>2</sub>(Hdipic)]·2H<sub>2</sub>O указывают полосы валентных колебаний в области 3480—3300 см<sup>-1</sup>. Кроме того, в спектре комплекса при 3625—3550 см<sup>-1</sup> проявляется плечо полосы ν(O—H).

Смещение и расщепление полос ν(C—H) в спектре комплекса (при 3117, 3076 и 2996 см<sup>-1</sup>) по сравнению со спектром НС(pz)<sub>3</sub> (при 3123 и 2976 см<sup>-1</sup>) связано с изменением геометрии алканового (апикального) фрагмента при комплексообразовании.

Т а б л и ц а 3

Основные колебательные частоты (см<sup>-1</sup>)  
НС(pz)<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>[Eu(dipic)<sub>3</sub>]·14H<sub>2</sub>O и [Fe(НС(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][Eu(dipic)<sub>2</sub>(Hdipic)]·2H<sub>2</sub>O

Отнесение	НС(pz) <sub>3</sub>	Na <sub>3</sub> [Eu(dipic) <sub>3</sub> ]·14H <sub>2</sub> O	[Fe(НС(pz) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][Eu(dipic) <sub>2</sub> (Hdipic)]·2H <sub>2</sub> O
ν(O—H)		3480—3300	3625—3550, 3480—3300
ν(C—H)	3123, 2976		3117, 3076, 2996
R <sub>кольца Pz</sub>	1566, 1547, 1513, 1428		1513, 1455
ν(COO)		1640—1585, 1430—1370	1616, 1578, 1513, 1428, 1409, 1382, 1363
R <sub>кольца Py</sub>		1070, 1010	1092, 1052, 1020, 993
δ(CH)		866, 770	866—819, 788—767

В ИК спектре лиганда  $\text{HC}(\text{pz})_3$  в области  $1566\text{—}1428\text{ см}^{-1}$  расположены полосы, соответствующие валентно-деформационным колебаниям пиразольного кольца, которые чувствительны к координации. В спектре комплекса данные полосы находятся при  $1513$  и  $1455\text{ см}^{-1}$ , они смещены по сравнению со спектром лиганда, что подтверждает координацию атомов азота пиразольных колец к металлу.

Особенности координации карбоксильных групп ионом европия могут быть установлены при анализе полос валентных колебаний  $\nu(\text{COO})$  при  $1640\text{—}1585$  и  $1430\text{—}1370\text{ см}^{-1}$ . Полосы валентных колебаний  $\nu(\text{COO})$  в спектре  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2][\text{Eu}(\text{dipic})_2(\text{Hdipic})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  несколько смещены и более расщеплены в сравнении со спектром  $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{dipic})_3] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , что может свидетельствовать о неэквивалентности и искаженности карбоксильных групп в комплексе.

Полосы в области  $1070$  и  $1010\text{ см}^{-1}$  в спектре  $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{dipic})_3] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  отнесены авторами [19] к "дыханию" пиридинового кольца. В спектре полученного нами комплекса эти полосы расщеплены (дублет  $1092$  и  $1052\text{ см}^{-1}$  и дублет  $1020$  и  $993\text{ см}^{-1}$ ), соотношение их интенсивностей изменилось в 2 раза, что указывает на перераспределение электронной плотности пиридинового кольца при образовании кислой соли.

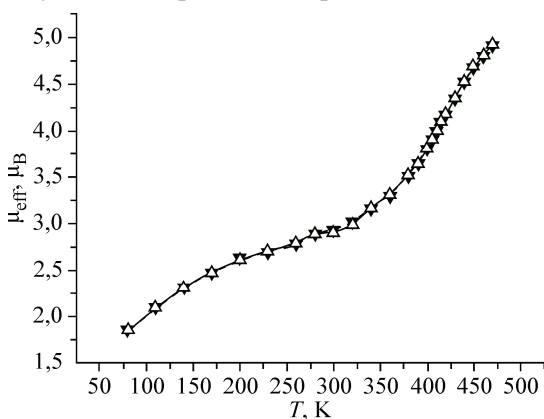
Полосы в области  $900\text{—}770\text{ см}^{-1}$  относятся к неплоским деформационным колебаниям  $\delta(\text{CH})$ -групп пиридинового кольца. Увеличение относительной интенсивности полос при  $866$  и  $770\text{ см}^{-1}$  свидетельствует об увеличении поляризуемости  $\text{dipic}$ .

Люминесцентные свойства, типичные для солей европия, в синтезированном нами комплексе  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2][\text{Eu}(\text{dipic})_2(\text{Hdipic})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  не проявляются при возбуждении в диапазоне длин волн  $220\text{—}370\text{ нм}$ . Вопрос о влиянии катионного комплекса железа(II)  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2]^{2+}$  на люминесценцию анионного комплекса европия(III) остается открытым, исследования в этом направлении будут нами продолжены.

В спектре диффузного отражения (СДО) комплекса при комнатной температуре в области  $430\text{—}650\text{ нм}$  проявляется одна широкая полоса с  $\lambda_{\text{макс}} = 518\text{ нм}$ , которую можно отнести к  $d\text{—}d$ -переходу  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$  в сильном искаженно-октаэдрическом поле лигандов, узел  $\text{FeN}_6$ . Положение полосы хорошо согласуется с ранее полученными нами данными для низкоспиновых комплексов состава  $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]A_2$  [5].

Используя данные СДО ( $\nu, \text{см}^{-1}$ ) при комнатной температуре, по уравнениям, приведенным в [2, 5], мы оценили силу поля лиганда (параметр  $\Delta_{\text{HC}}, \text{см}^{-1}$ ) *трис*(пиразол-1-ил)метана в комплексе. Расчетная величина  $\Delta_{\text{HC}}$  составила  $20330\text{ см}^{-1}$ . Условие появления СКО выполняется:  $19000 \leq \Delta_{\text{HC}} \leq 23000\text{ см}^{-1}$ .

Магнетохимическое исследование дегидратированного образца в диапазоне температур  $80\text{—}470\text{ К}$  показало, что соединение обладает высокотемпературным СКО  ${}^1A_1 \leftrightarrow {}^5T_2$  (рис. 2). Нам не удалось выйти на плато, соответствующее высокоспиновой форме, вследствие того, что при дальнейшем повышении температуры начинается разложение комплекса. С целью определения максимальной температуры нагрева были изучены термические свойства комплекса. Степень потери массы при  $40\text{—}120\text{ }^\circ\text{C}$  соответствует процессу дегидратации, при температуре



более  $470\text{ К}$  начинается процесс частичного разложения образца.

Ход кривых  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  нагрева и охлаждения различается незначительно, температура перехода  $T_c = 407\text{ К}$ . Высокие значения величины  $\mu_{\text{эфф}}$  при комнатной температуре обусловлены присутствием магнитно-активного аниона.

Таким образом, синтезирован новый комплекс железа(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метаном состава

Рис. 2. Кривая зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  для дегидратированного комплекса

[Fe(НС(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][Eu(dipic)<sub>2</sub>(Hdipic)]·2H<sub>2</sub>O, содержащий во внешней сфере объемный комплексный анион. Показано, что соединение обладает высокотемпературным СКО  $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$  и термохромизмом (переход цвета розовый  $\leftrightarrow$  белый). Сравнение свойств полученного комплекса с ранее накопленными данными для соединений этого класса [ 17, 18 ] показывает, что введение в кристаллическую решетку комплексного аниона большого размера не привело к существенному изменению  $T_c$  и термической стабильности соединения, заметных изменений в характере кривой зависимости  $\mu_{эф}(T)$  в области СКО также не наблюдается.

Авторы выражают благодарность И.В. Юшиной за съемку спектра диффузного отражения и Н.П. Короткевич за проведение дифрактометрического исследования.

Исследования проводились в рамках Государственного контракта № 02.740.11.0628, выполняемого в рамках Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009—2013 гг. и грантов Российского фонда фундаментальных исследований № 12-03-98502-р\_восток\_a и № 14-03-90006 Бел\_a. Авторы признательны за оказанную финансовую поддержку.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gütlich P., Goodwin H.* // Top Curr. Chem. – 2004. – **233**. – P. 1.
2. *Hausser A.* // Adv. Polym. Sci. – 2004. – **233**. – P. 49.
3. *Bousseksou A., Molnár G., Salmon L., Nicolazzi W.* // Chem. Soc. Rev. – 2011. – **40**. – P. 3313.
4. *Aromi G., Barrios L.A., Roubeau O., Gamez P.* // Coord. Chem Rev. – 2011. – **255**. – P. 485.
5. *Lavrenova L.G., Shakirova O.G.* // Eur. J. Inorg. Chem. – 2013. – P. 670.
6. *Halcrow M.A.* // Spin-crossover Materials Properties and Applications. – U.K.: J. Wiley&Sons Ltd., 2013.
7. *Kahn O., Kröber J., Jay C.* // Adv. Mater. – 1992. – **4**. – P. 718.
8. *Gamez P., Costa J.S., Quesada M., Aromi G.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 2009. – № 38. – P. 7845.
9. *Bousseksou A., Vieu C., Letard J.-F., Demont P., Tuchagues J.-P., Malaquin L., Menegotto J., Salmon L.* // Patent EU1430552, 2004.
10. *Torin K., Takehiko F., Takuzo A.* // Patent JP2005187413, 2005.
11. *Hoon J.S., Il J.J.* // Patent KR20070081923, 2007.
12. *Letard J.-F., Daro N., Aymonier C., Cansell F., Saint-Martin S.* // Patent EP2391631, 2011.
13. *Muller R.N., Elst V., Laurent S.* // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – **125**. – P. 8405.
14. *Letard J.-F., Nguyen O., Daro N.* // Patent FR2894581, 2007.
15. *Reger D.L., Little C.A., Rheingold A.L., Lam M., Liable-Sands L.M., Rhagitan B., Concolino T., Mohan A., Long G.J., Briois V.* // Inorg. Chem. – 2001. – **40**. – P. 1508.
16. *Paulsen H., Duelund L., Zimmermann A., Averseng F., Gerdan M., Winkler H., Toftlund H., Trautwein A.X.* // Monatshefte für Chemie. – 2003. – **134**. – P. 295.
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.* // Координац. химия. – 2010. – **36**. – С. 275 [Russ. J. Coord. Chem. – 2010. – **36** (Engl. Transl.)].
18. *Shakirova O.G., Lavrenova L.G., Daletsky V.A., Shusharina E.A., Griaznova T.P., Katsyuba S.A., Sykachev V.V., Skripacheva V.V., Mustafina A.R., Soloveva S.E.* // Inorg. Chim. Acta. – 2010. – **363**. – P. 4059.
19. *Albertsson J.* // Acta Chim. Scandinavica. – 1970. – 24. – P. 1213.
20. APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11) and SHELXTL (Version 6.12). Bruker Advanced X-ray Solutions. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2004.
21. *Guionneau P., Marchivie M., Bravic G., Letard J.-F., Chasseau D.* // Top Curr. Chem. – 2004. – **234**. – P. 97.
22. *Kim J.-G., Yoon S.K., Sohn Y., Kang J.-G.* // J. Alloys Comp. – 1998. – **274**. – P. 1.