

УДК 541.6;541.49;54.057;544.176

СПИНОВОЕ СОСТОЯНИЕ 2,6-бис(ПИРАЗОЛ-3-ИЛ)ПИРИДИНОВОГО КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА(II) С РЕДОКС-АКТИВНЫМ ФЕРРОЦЕНИЛЬНЫМ ЗАМЕСТИТЕЛЕМ

© 2021 г. Г. Л. Денисов¹, И. А. Никовский¹, Т. М. Алиев¹,
А. В. Полежаев^{1,2}, Ю. В. Нелюбина^{1,2, *}

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

²Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

*e-mail: unelya@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 12.12.2020 г.

После доработки 08.01.2021 г.

Принята к публикации 11.01.2021 г.

При взаимодействии нового 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинового лиганда (L), содержащего редокс-активный ферроценильный заместитель, с солью двухвалентного кобальта получен комплекс кобальта(II) $[\text{Co}(\text{L})_2](\text{ClO}_4)_2$ (I), выделенный в индивидуальном виде и охарактеризованный методами элементного анализа, спектроскопии ЯМР, циклической вольтамперометрии и рентгеновской дифракции. Согласно данным PCA (CIF file CCDC № 2049714) и метода Эванса, позволяющего на основе спектров ЯМР определять спиновое состояние парамагнитных соединений в растворе, ион кобальта(II) в комплексе I находится в высокоспиновом состоянии и не претерпевает температурно-индуцированного спинового перехода в диапазоне температур 120–370 К.

Ключевые слова: бис(пиразол-3-ил)пиридина, комплексы кобальта, метод Эванса, молекулярный дизайн, рентгеноструктурный анализ, спиновое состояние, спектроскопия ядерного магнитного резонанса, циклическая вольтамперометрия

DOI: 10.31857/S0132344X21060013

Некоторые комплексы переходных металлов могут переключаться между двумя спиновыми состояниями при соответствующем внешнем воздействии [1, 2], например под действием температуры или давления, при облучении светом или приложении магнитного поля. Подобный спиновый переход сопровождается значительными изменениями магнитных и оптических свойств, что определяет перспективы практического применения соответствующих комплексов в дисплеях [3], электролюминесцентных устройствах [4], молекулярных переключателях [5], химических сенсорах [6, 7] и т.п.

Среди большого разнообразия соединений, способных претерпевать спиновой переход (в первую очередь под действием температуры), эта способность наиболее часто встречается у комплексов железа(II) и кобальта(II) в (псевдо)октаэдрическом окружении азотсодержащих лигандов [2]. Однако для всех указанных выше практических применений необходимо иметь контроль над спиновым состоянием иона металла, что достигается при помощи химической модификации лигандов тем или иным образом [8].

2,6-Бис(пиразол-1-ил)пиридина [9] и изомерные им 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридина [10] являются одними из наиболее популярных классов органических лигандов для этой цели из-за широчайших возможностей их химической функционализации, позволяющей проводить “настоящий” [8] молекулярный дизайн 2,6-бис(пиразол-1-ил)пиридиновых [11] и 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридиновых [12] комплексов с заданными параметрами температурно-индуцированного спинового перехода при выборе заместителя с подходящими электронными свойствами.

Другим возможным способом контроля спинового состояния комплексов переходных металлов является введение в лиганд рН-чувствительных групп, которые при протонировании/депротонировании меняют свои электромерные характеристики и тем самым влияют на спиновое состояние иона металла [13]. Для этой же цели иногда выбирают редокс-активные заместители, например ферроцен [14], который сам по себе диамагнитен. Однако его окисление/восстановление позволяет обратимо переключать электронную структуру

лиганда, что используется в катализе [15]. Введение редокс-активного ферроценильного заместителя в *бис*(пиразолил)пиридиновый лиганд может существенно расширить возможности управления спиновым состоянием иона металла за счет модификации *бис*(пиразолил)пиридина и получить первый такой комплекс со способностью к редокс-переключению и температурно-индуцированному спиновому переходу.

В настоящей работе синтезирован новый 2,6-*бис*(пиразол-3-ил)пиридин (**L**), содержащий в положении 5 пиразол-3-ильного кольца ферроценильную группу (схема 1). При его смешении с перхлоратом кобальта(II) в качестве источника иона переходного металла удалось получить соответствующий комплекс $[\text{Co}(\text{L})_2](\text{BF}_4)_2$ (**I**) с высокими выходами.

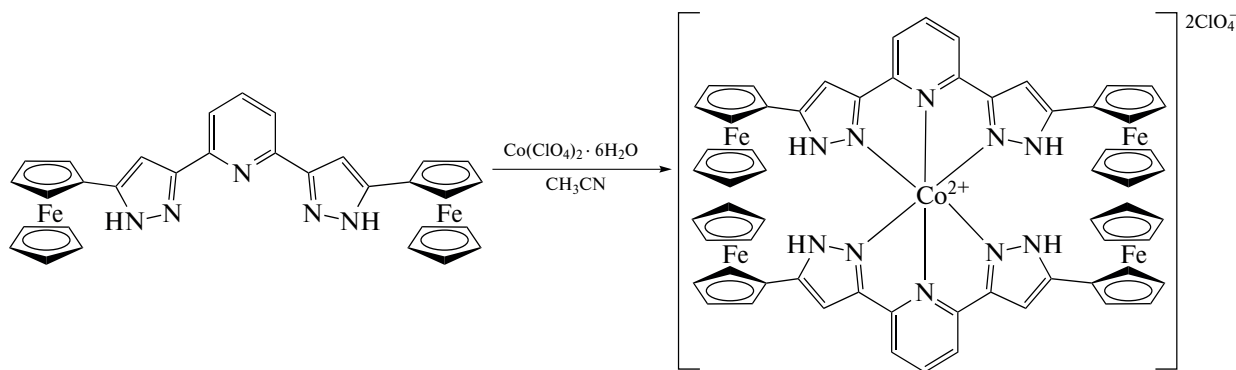


Схема 1.

Спиновое состояние иона кобальта(II) в комплексе **I** установлено по данным РСА его монокристалла при 120 К. Возможность протекания спинового перехода в растворе под действием температуры в диапазоне 230–370 К изучена с помощью традиционно используемого для этих целей метода Эванса, основанного на доступной спектроскопии ЯМР.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом *бис*(пиразол-3-ил)пиридинового лиганда и его комплекса, выполняли на воздухе с использованием коммерчески доступных органических растворителей, перегнанных в атмосфере аргона. $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки. Этерификацию пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты (Acros) этиловым спиртом проводили по литературной методике [16] в присутствии серной кислоты. Анализ на содержание углерода, азота и водорода проводили на микроанализаторе Carlo Erba, модель 1106.

Синтез 2,6-бис(5-ферроценил-1H-пиразол-3-ил)пиридина (L). Раствор диэтилового эфира пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты (2.80 г, 12.5 ммоль) в сухом ТГФ смешивали с NaN (1.22 г, 30.5 ммоль, 50%-ная суспензия в минеральном масле). К полученной суспензии по каплям добавляли раствор ацетил ферроцена (6.27 г, 27.5 ммоль) в 50 мл ТГФ. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 4 ч, упаривали, а твердый

осадок промывали горячим гексаном (2×30 мл), высушивали в вакууме, диспергировали в воде и доводили pH полученной суспензии до 5 добавлением 1 М соляной кислоты. Фиолетовый осадок отфильтровывали, высушивали в вакууме и диспергировали в этиловом спирте с добавлением гидразин гидрата (1.5 мл, 40 ммоль). Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 4 ч. Полученный осадок отфильтровывали, промывали этиловым спиртом и высушивали в вакууме. Выход 2.5 г (35%).

ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 ; 400 МГц; δ , м.д.): 4.09 (с., 5H, Fc), 4.35 (с., 2H, Fc), 4.80 (с., 2H, Fc), 7.14 (с., 2H, Pz), 7.88 (с., 3H, Py), 13.02 (с., 2H, NH).

Найдено, %: C 64.31; H 4.40; N 12.17.
Для $\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{Fe}_2$
вычислено, %: C 64.28; H 4.35; N 12.09.

Синтез $[\text{Co}(\text{L})_2](\text{ClO}_4)_2$ (I). Гексагидрат перхлората железа (0.0365 г, 0.1 ммоль) и 2,6-*бис*(5-ферроценил-1H-пиразол-3-ил)пиридин (0.116 г, 0.2 ммоль) перемешивали в ацетонитриле в течение 3 ч. Для очистки полученный раствор концентрировали и прикапывали диэтиловый эфир до появления осадка. Смесь выдерживали в течение 12 ч при -10°C . Осадок отфильтровывали и высушивали в вакууме. Выход 126 мг (91%). ЯМР ^1H (ДФА- d_7 ; 300 МГц; δ , м.д.): 8.12 (уш.с., 20H, Fc), 8.16 (уш.с., 8H, Fc), 10.49 (уш.с., 8H, Fc), 33.41

(уш.с., 2H, p-Py-H), 53.90 (уш.с., 4H, Pyraz-CH), 83.72 (уш.с., 4H, NH).

Найдено, %: C 52.61; H 3.65; N 9.84.
Для C₆₂H₅₀N₁₀O₈Cl₂Fe₄Co
вычислено, %: C 52.58; H 3.56; N 9.89.

Монокристаллы комплекса I, пригодные для РСА, получали диффузией паров диэтилового эфира в его раствор в метаноле.

РСА I проведен на дифрактометре Bruker APEX2 CCD (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор, ω-сканирование). Структура расшифрована с использованием программы ShelXT [17] и уточнена в полноматричном МНК с помощью программы Olex2 [18] в анизотропном приближении по F_{hkl}^2 . Положения атомов водорода рассчитаны геометрически, и они уточнены в изотропном приближении по модели наездника. Разупорядоченные молекулы растворителя (метанола и диэтилового эфира) описывали в виде диффузного вклада в общее рассеяние с помощью опции Solvent Mask программы Olex2 [18]. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения представлены в табл. 1.

Структурные данные для комплекса I депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2049714; <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>).

Спектры ЯМР ¹H регистрировали в ДМСО-d⁶ и ДМФА-d⁷ на спектрометрах Bruker Avance 300 и 400 с рабочими частотами для протонов 300.15 и 400 МГц соответственно. Значения химических сдвигов (δ, м.д.) в спектрах определяли относительно остаточного сигнала растворителя (¹H 2.5 м.д. для ДМСО-d⁶ и ¹H 8.03 м.д. для ДМФА-d⁷) или сигнала 1% примеси Me₄Si (¹H 0.0 м.д.). Использовали следующие параметры: диапазон спектра – 120 м.д., время регистрации – 0.1 с, длительность релаксационной задержки – 0.1 с, длительность импульса – 9.5 мкс, количество накоплений – 64. Полученные спады свободной индукции для повышения соотношения сигнал/шум обрабатывали при помощи экспоненциального взвешивания с коэффициентом до 3.

Методом Эванса [19] оценивали температурную зависимость магнитной восприимчивости комплекса I в растворе ДМФА-d⁷ в интервале температур 230–370 К с использованием ампулы для ЯМР спектроскопии с коаксиальной вставкой. Внутреннюю (контрольную) трубку заполняли ДМФА-d⁷ с добавлением ~1% Me₄Si, а внешняя трубка содержала раствор парамагнитного комплекса (~1–5 мг/см³) в ДМФА-d⁷ с той же концентрацией Me₄Si. Молярную магнитную восприимчивость рассчитывали по разнице между химическим сдвигом Me₄Si в чистом ДМФА-d⁷ и

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для комплекса I

Параметр	Значение
<i>M</i>	1416.35
<i>T</i> , К	120
Сингония	Триклинная
Пр. гр.	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Z</i>	2
<i>a</i> , Å	11.258(4)
<i>b</i> , Å	11.619(4)
<i>c</i> , Å	27.555(10)
α, град	86.435(7)
β, град	86.869(7)
γ, град	67.317(7)
<i>V</i> , Å ³	3317(2)
ρ(выч.), г см ⁻³	1.418
μ, см ⁻¹	12.37
<i>F</i> (000)	1442
2θ _{max} , град	54
Число измеренных отражений	34531
Число независимых отражений	14480
Число отражений с <i>I</i> > 3σ(<i>I</i>)	4496
Количество уточняемых параметров	784
<i>R</i> ₁	0.0845
<i>wR</i> ₂	0.2425
GOOF	0.862
Остаточная электронная плотность (max/min), e Å ⁻³	0.886/–0.790

его сдвигом в растворе комплекса (Δδ, Гц) в ДМФА-d⁷ с использованием следующего уравнения:

$$\chi_M = \frac{\Delta\delta M}{\nu_0 S_f c} - \chi_M^{\text{dia}},$$

M – молярная масса комплекса, г/моль; ν₀ – частота спектрометра, Гц; *S_f* – коэффициент формы магнита (4π/3); *c* – концентрация комплекса, г/см³; χ_M^{dia} – молярный диамагнитный вклад в парамагнитную восприимчивость, рассчитанный с использованием констант Паскаля [20]. Концентрацию *c* пересчитывали для каждой температуры в соответствии с изменением плотности растворителя (ρ): *c_T* = *m*_{комп}ρ/*m*_{р-р}, где *m*_{комп}ρ – масса комплекса, а *m*_{р-р} – масса раствора.

Комплекс I изучен также методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Циклические вольтамперограммы регистрировали на потенциостате-гальваностате Autolab PGSTAT128N под

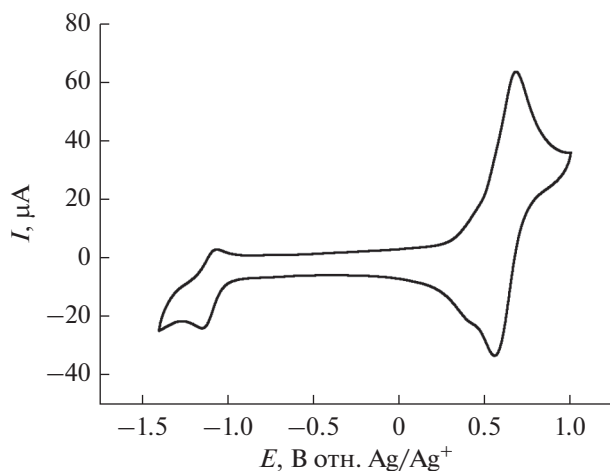


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма 1 мМ раствора комплекса I в ацетонитриле, $C(\text{TBAPF}_6) = 0.1 \text{ M}$, скорость развертки – 100 мВ/с, стеклоуглеродный электрод (3 мм).

управлением программного обеспечения NOVA 2.0 в стандартной трехэлектродной ячейке. В качестве рабочего электрода применяли 3 мм стеклоуглеродный электрод, противоиэлектрода – пла-

тиновая проволока, электрода сравнения – Ag/AgCl в насыщенном растворе KCl. Необходимую проводимость раствора достигали за счет добавления в исследуемый раствор TBAPF₆ до концентрации 0.1 M. Все кривые ЦВА регистрировали со скоростью развертки 100 мВ/с. Перед каждым экспериментом исследуемый раствор продували аргоном в течение 5 мин для удаления растворенного воздуха, а рабочий электрод тщательно полировали. Все измерения проводили при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для синтеза L (схема 2) исходный диэтил-2,6-пиридиндикарбоксилат вводили в реакцию конденсации Кляйзена с ацетилферроценом под действием гидрида натрия в растворе ТГФ. Образовавшийся в результате продукт использовали без предварительной очистки в последующей конденсации с гидразин гидратом в этиловом спирте, которая привела к получению целевого лиганда L с умеренным выходом. Данное соединение отличается малой растворимостью даже в таких растворителях, как ДМСО или ДМФА, поэтому оно выпадает из раствора в ходе реакции и не нуждается в дальнейшей очистке.

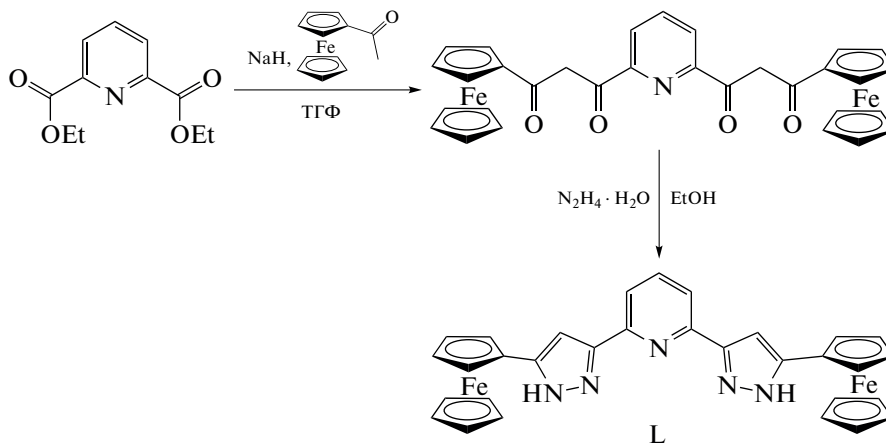


Схема 2.

При дальнейшем взаимодействии синтезированного лиганда L с гидратом перхлората кобальта в качестве источника иона кобальта(II) в ацетонитриле получен с высоким выходом гомолептический комплекс $[\text{Co}(\text{L})_2](\text{ClO}_4)_2$ (I), выделенный в индивидуальном виде и охарактеризованный методами элементного анализа, спектроскопии ЯМР и ЦВА. Согласно результатам метода ЦВА (рис. 1), в ацетонитрильном растворе комплекса I в присутствии гексафторфосфата тетрабутиламмония, выполняющего роль дополнительного электролита, наблюдаются две обратимые одноэлектронные волны окисления со значениями $E_{1/2} = -1.066$ и

0.654 В относительно пары Ag/Ag⁺. Первый процесс соответствует окислению иона кобальта $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^+$, а значение второго потенциала окисления близко к потенциалу пары Fc/Fc⁺. Так как расстояния между полуволнами окисления–восстановления ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$) составляли 80 мВ, оба процесса считались нернстовыми. Для пары сравнения Fc/Fc⁺ в аналогичных условиях значение ΔE_p также равно 80 мВ [21].

Для подтверждения полученных таким образом данных о составе и строении комплекса I также проведен РСА его монокристаллов (рис. 2), обра-

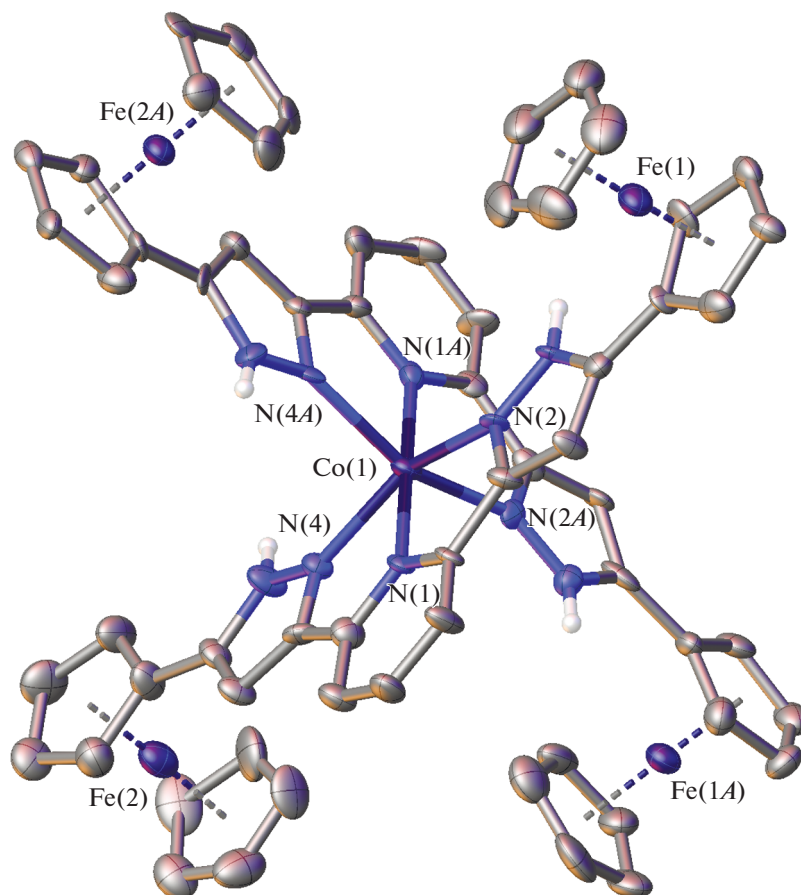


Рис. 2. Общий вид комплекса I. Здесь и далее перхлорат-анионы и атомы водорода (за исключением принадлежащих NH-группам) не показаны, а остальные атомы представлены в виде эллипсоидов тепловых колебаний ($p = 50\%$). Нумерация приведена только для ионов металлов и избранных гетероатомов.

зовавшихся в результате диффузии паров диэтилового эфира в его раствор в метаноле в виде кристаллосольвата с разупорядоченными молекулами указанных растворителей (см. Экспериментальную часть). Это позволило определить спиновое состояние иона кобальта(II), который оказался высокоспиновым при температуре 120 К, о чем свидетельствуют расстояния Co–N с атомами азота двух бис(пиразол-3-ил)пиридиновых лигандов (КЧ 6) (табл. 2), характерные для комплексов кобальта(II) в высокоспиновом состоянии (2.0–2.2 Å [2]). Ионы железа(II) в ферроценильных заместителях ожидаемо находятся в низкоспиновом (диамагнитном) состоянии, наблюдаемом для ферроцена и его производных.

Бис(пиразол-3-ил)пиридиновые лиганды в комплексе I образуют вокруг центрального иона металла координационное окружение, близкое к октаэдрическому (рис. 3). Например, значения угла θ между среднеквадратичными плоскостями двух лигандов и угла $N(Py)MN(Py)$, равные 90° и 180° в случае идеального октаэдра, составляют

$88.1127(13)^\circ$ и $178.1428(7)^\circ$. Более точно форму координационного полиэдра CoN_6 характеризуют так называемые “меры симметрии” [22], описывающие ее отклонение от идеального октаэдра $S(OC-6)$. Чем эти значения меньше, тем лучше форма полиэдра описывается соответствующим многогранником. В комплексе I величина октаэдрической “меры симметрии” $S(OC-6)$, оцененная на основе рентгенодифракционных данных при помощи программы Shape 2.1 [22], оказывается равной 4.021 (табл. 2). Для сравнения “мера симметрии”, характеризующая отклонение от еще одного идеального полиэдра с шестью вершинами – тригональной призмы (TPR-6), традиционно встречающейся у высокоспиновых комплексов железа(II) с N-гетероциклами [23], – принимает заметно более высокое значение в 11.012 (табл. 2).

Незначительное отклонение формы координационного полиэдра иона кобальта(II) в комплексе I от идеального октаэдра, в первую очередь, вызвано “жесткостью” бис(пиразол-3-ил)пиридинового лиганда [24]. Например, аналогичные значения

Таблица 2. Основные геометрические параметры для комплекса I по данным рентгеноструктурного исследования при 120 К*

Параметр	Значение
Co–N(Py), Å	2.044(8)/2.057(8)
Co–N(Pz), Å	2.131(9)–2.153(8)
θ , град	88.1127(13)
N(Py)CoN(Py), град	178.1428(7)
Fe–C(Cp), Å	2.000(12)–2.074(12)
α , град	80.689(17)–84.429(14)
Fe...Fe, Å	7.276(2)/7.640(2)
S(TP-6)	4.021
S(OC-6)	11.012

* θ – двугранный угол между среднеквадратичными плоскостями 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридиновых лигандов, атомы N(Py) и N(Pz) соответствуют атомам азота пиридинового и пиразол-3-ильного фрагментов, а α – углу поворота Cp кольца ферроценильных заместителей относительно плоскости пиразол-3-ильного кольца. S(TP-6) и S(OC-6) – отклонение формы полиэдра CoN_6 от идеальной тригональной призмы (TP-6) и идеального октаэдра (OC-6) соответственно.

“мер симметрии” ранее наблюдались для высокоспиновых комплексов кобальта(II) с другими бис(пиразол-3-ил)пиридинами [25, 26]. Однако нельзя исключить и влияние стерического эффекта объемных ферроценильных заместителей в пятом положении пиразол-3-ильного кольца, кото-

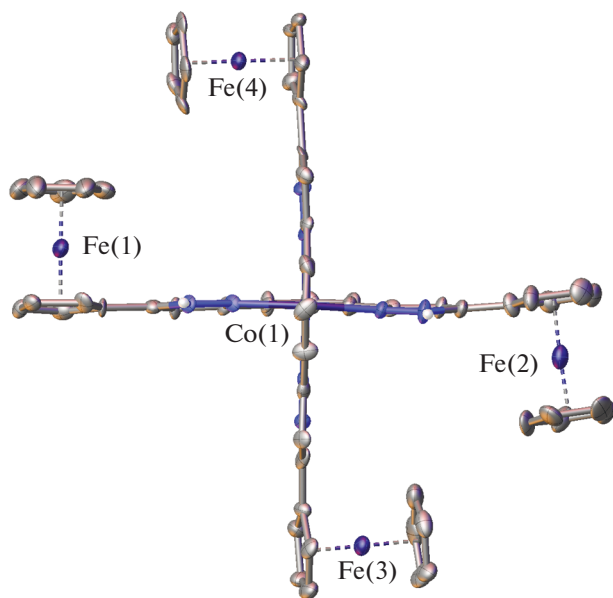


Рис. 3. Проекция комплекса I в перпендикулярном направлении, иллюстрирующая близкую к октаэдрической форму координационного полиэдра иона кобальта(II). Нумерация атомов приведена только для ионов металлов.

рые располагаются перпендикулярно плоскости последнего (табл. 2). При этом указанные заместители оказываются попарно повернутыми друг навстречу другу (рис. 3). Подобное их расположение способствует образованию в кристалле I бесконечных цепочек из катионов $[\text{Co}(\text{L})_2]^{2+}$ (рис. 4), построенных вдоль кристаллографической оси *b* стекинг-взаимодействиями между цикlopентадиенильными кольцами ферроценильных заместителей и связанными с ними пиразол-3-ильными фрагментами с углом между ними в $6.0(5)^\circ$ – $7.9(5)^\circ$ и расстоянием между их центроидами в $3.521(7)$ – $3.828(7)$ Å. Они дополнительно стабилизированы укороченными контактами C–H...N (C...N $3.410(16)$ Å, CHN $159.3(6)^\circ$) между теми же цикlopентадиенильными кольцами и перпендикулярными им пиразол-3-ильными фрагментами соседних катионов $[\text{Co}(\text{L})_2]^{2+}$, а также образованными ими контактами C–H...O с перхлорат-анионами (H...O $2.4361(9)$ – $2.9097(7)$ Å), “обрамляющими” упомянутые бесконечные цепочки. Таким образом, ион кобальта(II) в окружении бис(пиразол-3-ил)пиридиновых лигандов с объемными электронодонорными ферроценильными заместителями в положении 5 пиразол-3-ильных колец в комплексе I находится в высокоспиновом состоянии в кристалле при 120 К, как однозначно следует из данных его РСА при этой температуре.

Согласно результатам метода Эванса [19], основанного на использовании спектроскопии ЯМР, в таком же спиновом состоянии он остается и в растворе комплекса I в ДМФА, выбор которого в качестве растворителя позволил нам зарегистрировать спектры ЯМР в широком диапазоне температур (230–370 К). Метод Эванса активно используется в поиске новых комплексов металлов с температурно-индуцированным спиновым переходом [8] как самый доступный способ измерения магнитной восприимчивости растворов. Для этого в стандартную ампулу для ЯМР спектроскопии, содержащую раствор парамагнитного комплекса и стандартного соединения, такого как тетраметилсилан (ТМС), в известной концентрации, помещают специальную коаксиальную вставку, содержащую раствор ТМС в том же растворителе, в котором при охлаждении не будет наблюдаться образования осадка, что является одним из ограничений метода Эванса. Разница в значениях химического сдвига ТМС в спектре ЯМР, зарегистрированном от этих двух растворов, позволяет рассчитать магнитную восприимчивость раствора исследуемого парамагнитного соединения и тем самым однозначно установить спиновое состояние иона металла. Для раствора комплекса I в ДМФА рассчитанное таким образом значение χT (рис. 5) практически не отклоняется от значения $3.9 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}$, соответствующей иону кобальта(II) в высокоспиновом состоянии ($S = 3/2$), на

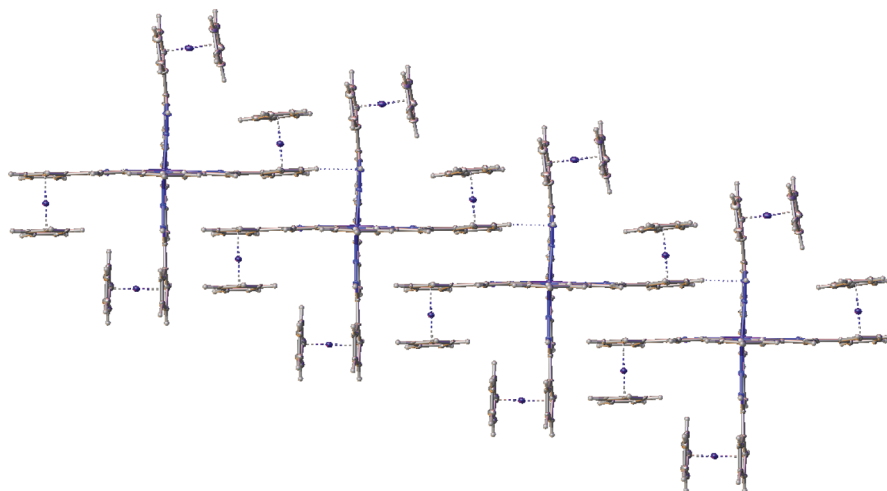


Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса I, иллюстрирующий образование в кристалле бесконечных цепочек за счет стейкинг-взаимодействий.

всем интервале температур 230–370 К, доступных для выбранного растворителя. Наблюдаемая стабилизация высокоспинового состояния в растворе, в котором отсутствуют эффекты кристаллической упаковки [8], однозначно свидетельствует о “внутримолекулярной” природе данного явления.

Таким образом, синтезирован и охарактеризован комплекс кобальта(II) с новым 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридиновым лигандом, содержащим редокс-активный ферроценильный заместитель в положении 5 пиразол-3-ильного кольца. Согласно результатам проведенного для него низкотемпературного рентгенодифракционного исследования, в первую очередь длинам связей Co–N, ион кобальта(II) в указанном комплексе находится в высо-

коспиновом состоянии ($S = 3/2$) даже при 120 К. Он также не претерпевает температурно-индуцируемого спинового перехода в растворе в ДМФА, что подтверждается данными спектроскопии ЯМР (метод Эванса) в диапазоне температур 230–370 К. Можно предположить, что дальнейшая замена иона кобальта(II) на ион железа(II), который в окружении 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридиновых лигандов может менять свое спиновое состояние под действием температуры [12], позволит получить первый комплекс 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридина, сочетающий способность к редокс-переключению и температурно-индуцированному спиновому переходу.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгенодифракционные исследования проведены с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 17-13-01456).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sato O., Tao J., Zhang Y.-Z. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. № 13. P. 2152.
2. *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications* / Ed. Halcrow M.A. Chichester (United Kingdom): John Wiley & Sons, Ltd., 2013.

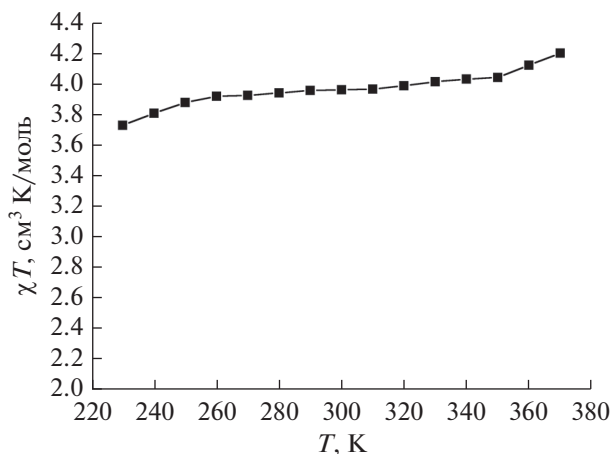


Рис. 5. Температурная зависимость магнитной восприимчивости комплекса I в растворе ДМФА по данным метода Эванса спектроскопии ЯМР.

3. Kahn O., Martinez C. J. // *Science*. 1998. V. 279. № 5347. P. 44.
4. Matsuda M., Isozaki H., Tajima H. // *Thin Solid Films*. 2008. V. 517. № 4. P. 1465.
5. Senthil Kumar K., Ruben M. // *Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 346. P. 176.
6. Coronado E., Giménez-Marqués M. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. № 43. P. 15986.
7. Bartual-Murgui C., Akou A., Thibault C. et al. // *J. Mat. Chem. C*. 2015. V. 3. № 6. P. 1277.
8. Halcrow M.A. // *Crystals*. 2016. V. 6. № 5. P. 58.
9. Halcrow M.A. // *Coord. Chem. Rev.* 2009. V. 253. № 21. P. 2493.
10. Halcrow M.A. // *Coord. Chem. Rev.* 2005. V. 249. № 25. P. 2880.
11. Kershaw Cook L.J., Kulmaczewski R., Mohammed R. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. № 13. P. 4327.
12. Nikovskiy I., Polezhaev A.V., Novikov V.V. et al. // *Chem. Eur. J.* 2020. V. 26. P. 5629.
13. Gaudette A.I., Thorarinsdottir A.E., Harris T.D. // *Chem. Commun.* 2017. V. 53. № 96. P. 12962.
14. Romero-Morcillo T., Valverde-Muñoz F.J., Piñeiro-López L. et al. // *Dalton Trans.* 2015. V. 44. № 43. P. 18911.
15. Luca O.R., Crabtree R.H. // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. № 4. P. 1440.
16. Polezhaev A.V., Chen C.-H., Kinne A.S. et al. // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. № 16. P. 9505.
17. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. A*. 2008. V. 64. P. 112.
18. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // *J. Appl. Cryst.* 2009. V. 42. P. 339.
19. Evans D.F. // *J. Chem. Soc.* 1959. P. 2003.
20. Bain G.A., Berry J.F. // *J. Chem. Educ.* 2008. V. 85. № 4. P. 532.
21. Bligh R.Q., Moulton R., Bard A.J. et al. // *Inorg. Chem.* 1989. V. 28. № 13. P. 2652.
22. Alvarez S. // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. P. 13447.
23. Kershaw Cook L., Mohammed R., Sherborne G. // *Coord. Chem. Rev.* 2015. V. 289–290. P. 2.
24. Alvarez S. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. № 22. P. 6795.
25. Павлов А.А., Белов А.С., Савкина С.А. и др. // *Коорд. химия*. 2018. Т. 44. № 4. С. 236 (Pavlov A.A., Belov A.S., Savkina S.A. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2018. V. 44. № 8. P. 489).
<https://doi.org/10.1134/S1070328418080067>
26. Павлов А.А., Никовский И.А., Полежаев А.В. и др. // *Коорд. химия*. 2019. Т. 45. № 6. С. 341 (Pavlov A.A., Nikovskii I.A., Polezhaev A.V. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2019. V. 45. № 6. P. 402).
<https://doi.org/10.1134/S1070328419060046>