

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



Благов Максим Андреевич

**Комплексы Fe(III) на основе гекса- (N_4O_2) и тридентатных (ONS)
лигандов, обладающие термически индуцированным спиновым
переходом**

1.4.4 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук.

Научный руководитель: **Спицына Наталья Германовна**
кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Официальные оппоненты: **Пресняков Игорь Александрович**
доктор физико-математических наук, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Кафедра радиохимии, Лаборатория ядерно-химического материаловедения, ведущий научный сотрудник

Романенко Галина Владиславовна
доктор химических наук, ФГБУН Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения РАН, Лаборатория многоспиновых координационных соединений, главный научный сотрудник

Нелюбина Юлия Владимировна
доктор химических наук, ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Лаборатория «Центр исследования строения молекул», ведущий научный сотрудник

Защита диссертации состоится «3» ноября 2023 г. в 17 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.3 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет, ауд. СХА (преп.).

E-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/014.3/2628>

Автореферат разослан «__» октября 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент

М.И. Шилина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Комплексы Fe(III) на основе гекса- (N_4O_2) и тридентатных (ONS) лигандов, обладающие термически индуцированным спиновым переходом, представляют особый интерес для исследователей в области фундаментальной и прикладной химии. Такие комплексы обладают высокой химической устойчивостью, что позволяет их использовать при создании современных материалов. Спиновый переход – это обратимый процесс изменения электронной конфигурации центрального иона металла между высоко- и низкоспиновым состоянием под влиянием внешних воздействий, например, таких как температура, давление или облучение монохроматическим светом. Впервые явление спинового перехода было открыто Камби в 1931 году на образцах октаэдрических трис-дитиокарбаматных комплексов Fe(III), которые меняли свой магнитный момент при изменении температуры. Для данных комплексов было отмечено, что характер спинового перехода зависит от строения лиганда. Возможность управлять переключением двух спиновых состояний центрального иона металла открывает широкие возможности для использования данных соединений в современной электронной технике с целью миниатюризации элементов памяти, логических компонент, экранов и сенсоров. В свою очередь, гибридные системы на основе переменных по спину комплексов $3d$ металлов позволяют в себе сочетать как основную функцию (возможность переключения спина), так и дополнительные функции, такие как проводимость и магнетизм, что делает данный класс соединений весьма привлекательным для дальнейшего развития и изучения. Среди координационных комплексов переходных металлов $3d$ ряда, ионы с d^4 - d^7 электронной конфигурацией способны демонстрировать спиновый переход. Особо выделяются октаэдрические комплексы Fe(III) с d^5 электронной конфигурацией. Такие комплексы могут демонстрировать обратимый спиновый переход между значениями спина $S=1/2$ (низкоспиновое состояние) и $S=5/2$ (высокоспиновое состояние). Ион Fe(III) способен образовывать переменные по спину комплексы катионного и анионного типа, что значительно расширяет возможности получения гибридных соединений, сочетающих в одной кристаллической решетке несколько функциональных компонент. Таким образом, комплексы Fe(III) катионного типа на основе гексадентатных (N_4O_2) лигандов с N_4O_2 координационным узлом, а также анионного типа на основе тридентатных (ONS) лигандов с $N_2S_2O_2$ координационным узлом представляют интерес для их изучения с точки зрения создания новых гибридных систем и материалов на их основе.

Степень разработанности темы

Исследования спин-переменных комплексов Fe(III) и гибридных систем на их основе в настоящее время активно развиваются ведущими научными центрами во многих странах мира. Можно выделить следующие исследовательские группы:

– катионными комплексами Fe(III) на основе гексадентатных (N_4O_2) лигандов R-Sal₂trien²⁻ (R – заместитель) с координационным узлом N_4O_2 занимаются группы под руководством проф. М. Халкроу (Великобритания), проф. Е. Коронадо (Испания) и проф. К. Фульманн (Франция);

– анионные комплексы Fe(III) на основе тридентатных (ONS) лигандов R-thsa²⁻ и thpy²⁻ с координационным узлом $N_2S_2O_2$ исследуют группы под руководством проф. К. Мюррей (Австралия), проф. С. Флоке (Франция), проф. О. Сато (Япония).

Комплексное изучение магнитного поведения, структурных свойств данных соединений и гибридных систем на их основе вносит фундаментальный вклад в понимание природы спинового перехода. Накопление подобных знаний позволит создать материалы, перспективные для современной электроники.

Цель диссертационной работы заключается в установлении взаимосвязи между кристаллической структурой, электронным строением и магнитными свойствами комплексов Fe(III) на основе гекса- (N_4O_2) и тридентатных (ONS) лигандов, обладающих термически индуцированным спиновым переходом.

Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих **задач**:

1. Анализ и установление магнитоструктурных корреляций депонированных в КБСД кристаллических структур, включающих комплекс $[Fe^{III}(R-Sal_2trien)]^+$.
2. Установление кристаллической структуры и исследование магнитных свойств солей спин-переменных комплексов Fe(III) на основе гекса- (N_4O_2) и тридентатных (ONS) лигандов: $[Fe(3-OMe-Sal_2trien)]NO_3 \cdot H_2O$ (**1**), $[Fe(3-OMe-Sal_2trien)][Fe(tdas)_2] \cdot CH_3CN$ (**2**), $K[Fe(5-Cl-thsa)_2]$ (**3**) и $Li[Fe(thpy)_2] \cdot 3H_2O$ (**4**).
3. Квантово-химический расчет электронного строения спин-переменных комплексов Fe(III) на основе гекса- (N_4O_2) и тридентатных (ONS) лигандов.

Объектами исследования в работе являются октаэдрические комплексы Fe(III) **1-4** на основе гекса- (N_4O_2) и тридентатных (ONS) лигандов, обладающие термически

индуцированным спиновым переходом, а предметом исследования – их кристаллические структуры, электронное строение и магнитные свойства.

Научная новизна

В ходе выполнения работы *впервые*:

1. Определены корреляции между конформацией лиганда $\text{R-Sal}_2\text{trien}^{2-}$, длинами координационных связей металл-лиганд и спиновым состоянием Fe(III) в комплексах $[\text{Fe}(\text{R-Sal}_2\text{trien})]^+$.
2. Синтезированы однофазные поликристаллические образцы солей катионных и анионных комплексов Fe(III) на основе гекса- (N_4O_2) и тридентатных (ONS) лигандов: $[\text{Fe}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Fe}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})][\text{Fe}(\text{tdas})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (2), $\text{K}[\text{Fe}(\text{5-Cl-thsa})_2]$ (3) и $\text{Li}[\text{Fe}(\text{thpy})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (4). Найдены условия получения кристаллов 1-4, пригодных для рентгеноструктурного анализа.
3. Установлены и детально проанализированы кристаллические структуры и магнитные свойства 1-4.
4. Продемонстрировано численное совпадение между долей высокоспиновой фракции и соотношением высоко- и низкоспиновых конформеров катиона $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ в соли 2.
5. Предложены модели, описывающие температурную зависимость магнитного поведения солей 2 и 4.
6. Обнаружено запаздывание структурной перестройки при спиновом переходе $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$ для полиморфной модификации соли 3 с разупорядоченным катионом калия.
7. Квантово-химическими методами изучено электронное строение анионных комплексов $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{5-Cl-thsa})_2]^-$, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{thpy})_2]^-$ и конформеров катионного комплекса $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$.

Теоретическая и практическая значимость

В настоящей работе получены новые сведения об октаэдрических комплексах Fe(III) на основе гекса- (N_4O_2) и тридентатных (ONS) лигандов как фундаментального, так и прикладного характера:

1. Для спин-переменных катионных комплексов $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{R-Sal}_2\text{trien})]^+$ показана взаимосвязь между конформационным состоянием этиленовых мостиков ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) гексадентатного лиганда $\text{R-Sal}_2\text{trien}^{2-}$, длинами связей Fe(III) -лиганд и долей высокоспиновой фракции. На основе квантово-химических расчетов в

рамках ТФП выявлены изменения электронной структуры комплексов $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{R-Sal}_2\text{trien})]^+$, происходящие при переключении конформационного состояния лиганда, вследствие смены спина $S=1/2 \leftrightarrow S=5/2$ иона Fe(III) . В перспективе обнаруженная особенность лиганда $\text{R-Sal}_2\text{trien}^{2-}$ открывает принципиально новые подходы к созданию нового класса спин-переменных катионных комплексов Fe(III) , в которых переключение спина иона может осуществляться за счет направленного воздействия на конформационное состояние лиганда.

2. Выявленный эффект запаздывания структурной перестройки при спиновом переходе в полиморфе $\text{K}[\text{Fe}(\text{5-Cl-thsa})_2]$ с разупорядоченным катионом калия 3 открывает новые возможности интерпретации магнитного поведения 2D координационных полимеров Fe(III) на основе лигандов R-thsa^{2-} .
3. Впервые получены сведения о молекулярной структуре анионного комплекса $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{thpy})_2]^-$ в кристаллической структуре соли $\text{Li}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{thpy})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (4).
4. Результаты квантово-химических расчетов электронного строения анионных комплексов $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{5-Cl-thsa})_2]^-$, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{thpy})_2]^-$ и конформеров катионного комплекса $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ вносят вклад в развитие молекулярного дизайна спин-переменных комплексов Fe(III) .

Методология и методы диссертационного исследования

Данная работа выполнена в области физической химии координационных соединений Fe(III) на основе гекса- (N_4O_2) и тридентатных (ONS) лигандов, обладающих термически индуцированным спиновым переходом. Основное внимание уделено установлению корреляций между структурой, электронным строением и магнитными свойствами спин-переменных комплексов Fe(III) . Для идентификации синтезированных соединений 1-4 в работе использовался комплекс физико-химических методов анализа: элементный анализ на C, H, N и S элементы; рентгеноспектральный микроанализ для определения соотношения Fe:K:Cl:S элементов; термогравиметрический анализ для изучения термической стабильности; ИК спектроскопию для подтверждения строения; рентгеноструктурный анализ для определения кристаллической структуры; рентгенофазовый анализ для подтверждения единого фазового состава поликристаллических образцов. Магнитные свойства исследовались с помощью метода статической магнитной восприимчивости и гамма-резонансной спектроскопия на ядрах ^{57}Fe . Квантово-химические расчеты в рамках ТФП были проведены в квантово-химическом пакете Gaussian09 на базе вычислительного центра ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

Структурные исследования соли $K[Fe(5-Cl-thsa)_2]$ были проведены на базе специализированного источника синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов».

Основные положения диссертации, выносимые на защиту

1. Изменение конформации этиленовых мостиков ($-CH_2-CH_2-$) лиганда в комплексах $[Fe^{III}(R-Sal_2trien)]^+$ непосредственно влияет на стабилизацию спинового состояния, меняя характер σ -связывания лиганда с $Fe(III)$.
2. Однофазные поликристаллические образцы, а также пригодные для рентгеноструктурного анализа кристаллы позволяют установить кристаллическую структуру и магнитные свойства спин-переменных комплексов $Fe(III)$ на основе гекса- (N_4O_2) и тридентатных (ONS) лигандов: $[Fe(3-OMe-Sal_2trien)]NO_3 \cdot H_2O$ (**1**), $[Fe(3-OMe-Sal_2trien)][Fe(tdas)_2] \cdot CH_3CN$ (**2**), $K[Fe(5-Cl-thsa)_2]$ (**3**) и $Li[Fe(thpy)_2] \cdot 3H_2O$ (**4**).
3. Внешнесферный катион щелочного металла влияет на характер спинового перехода анионных комплексов $[Fe^{III}(5-Cl-thsa)_2]^-$ и $[Fe^{III}(thpy)_2]^-$ в структурах **3** и **4**, соответственно.
4. Стабилизация НС состояния в анионных комплексах $Fe(III)$ на основе $R-thsa^{2-}$ и $thpy^{2-}$ лигандов определяется σ -связью $Fe-N_{im}$.

Степень достоверности полученных результатов

Достоверность выводов и результатов обеспечена использованием апробированных современных физико-химических методов анализа и квантово-химических расчетов. Полученные данные взаимно согласуются между экспериментальными и теоретическими методами, использованными в работе. Основные результаты исследований по теме диссертации были доложены и обсуждались на российских и международных научных конференциях. Значимость результатов работы признана мировым научным обществом, что подтверждается публикациями в ведущих рецензируемых изданиях, входящих в системы научного цитирования Web of Science, Scopus и RSCI.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на 12 конференциях: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов», Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, 2019, 2021, 2022, 2023 гг. (устные доклады); Актуальные проблемы неорганической химии,

Красновидово, Можайский район Московской области, 2019 и 2020 гг. (устные доклады); 1-ая конференция с международным участием «Физическая химия в России и за рубежом: от квантовой химии до эксперимента», Черноголовка, Московская область, 2019 г. (стендовый доклад); 63-я Всероссийская научная конференция МФТИ, Москва, 2020 г. (устный доклад); Международная научная конференция «Современная химическая физика – на стыке физики, химии и биологии», Черноголовка, Московская область, 2021 г. (устный доклад); X Национальная кристаллохимическая конференция, Приэльбрусье, Чегет, 2021 г. (стендовый доклад); X международная конференция им. В.В. Воеводского, Новосибирск, 2022 г. (устный доклад).

Личный вклад автора

Автором диссертации была проведена работа по поиску и анализу литературы по теме исследования. Автор участвовал в постановке задач и разработке плана исследований. Большая часть экспериментальных исследований, на основе которых получены результаты диссертации, выполнена лично автором или при его непосредственном участии. Проведение всех этапов синтеза соединений, подбор условий получения кристаллов, пригодных для РСА, подготовка образцов для физико-химических исследований были выполнены лично автором в лаборатории молекулярных проводников и магнетиков в ФИЦ ПХФ и МХ РАН. Квантово-химические расчеты в программном пакете Gaussian09 были проведены диссертантом на базе вычислительного кластера в ФИЦ ПХФ и МХ РАН. Интерпретация данных химического, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов, магнетохимических измерений, ИК, ^{57}Fe ГР, XANES и EXAFS спектроскопии проведена автором совместно с научным руководителем и соавторами. Диссертант принимал участие в написании, обсуждении и оформлении публикаций по теме диссертационной работы совместно с научным руководителем к.х.н., в.н.с. ФИЦ ПХФ и МХ РАН Спицыной Н.Г. и соавторами работ. В работах, опубликованных в соавторстве, основополагающий вклад принадлежит соискателю.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 6 научных статей в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.4 – «Физическая химия».

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 188 страницах, состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), результатов и их обсуждения (гл. 3), заключения, списка литературы, включающего 147 ссылок, списка сокращений и условных обозначений, приложения. Работа содержит 81 рисунок и 38 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи научного исследования, изложены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, выделены положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** дан аналитический обзор литературы по теме исследования: рассмотрены теоретические аспекты, относящиеся к явлению спинового перехода в октаэдрических комплексах Fe(III), и основные современные физико-химические методы исследования данных комплексов; представлено современное состояние теоретических и экспериментальных исследований катионных комплексов Fe(III) с N_4O_2 координационным узлом на основе гексадентатного (N_4O_2) лиганда $R-Sal_2trien^{2-}$; проведен анализ литературных источников по анионным комплексам Fe(III) с $N_2S_2O_2$ координационным узлом на основе тридентатных (ONS) лигандов тиосемикарбазона салицилового альдегида ($R-thsa^{2-}$) и пировиноградной кислоты ($thpy^{2-}$).

Во **второй главе**, посвященной экспериментальной части, приведены методы получения кристаллов пригодных для рентгеноструктурного анализа, условия синтеза и характеристика поликристаллических образцов **1-4**, описаны экспериментальные методики исследования, использованное оборудование и подробности квантово-химических расчетов.

Глава 3 посвящена обсуждению результатов, полученных для комплексов Fe(III) на основе гекса- и тридентатных лигандов с координационными узлами N_4O_2 и $N_2S_2O_2$, и состоит из пяти разделов.

В **разделе 3.1** рассмотрена взаимосвязь структурных параметров координационного октаэдра Fe(III) и конформации лиганда Sal_2trien^{2-} (рис. 1) при спиновом переходе на примере описанных в литературе кристаллических структур, содержащих катионный комплекс $[Fe^{III}(Sal_2trien)]^+$. На основании литературного анализа

структур 29 соединений и данных их термомангнитных исследований, были построены магнитоструктурные корреляции длин связей координационного октаэдра Fe(III) от доли высокоспиновой фракции, также определены типы конформеров катиона $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Sal}_2\text{trien})]^+$ (рис. 1 и 2). Показано, что в диапазоне значений доли высокоспиновой фракции от 40 % до 85 % в кристаллической структуре может наблюдаться численное соответствие между НС и ВС типами конформеров $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Sal}_2\text{trien})]^+$ и значением γ_{BC} . Факт численного несоответствия разупорядочения этиленовых мостиков ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) лиганда в $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Sal}_2\text{trien})]^+$ и доли высокоспиновой фракции на начальных $\gamma_{\text{BC}} < 40$ % и конечных $\gamma_{\text{BC}} > 85$ % степенях спиновой конверсии можно отнести к эффектам кооперативности кристаллической упаковки при спиновом переходе (рис. 2).

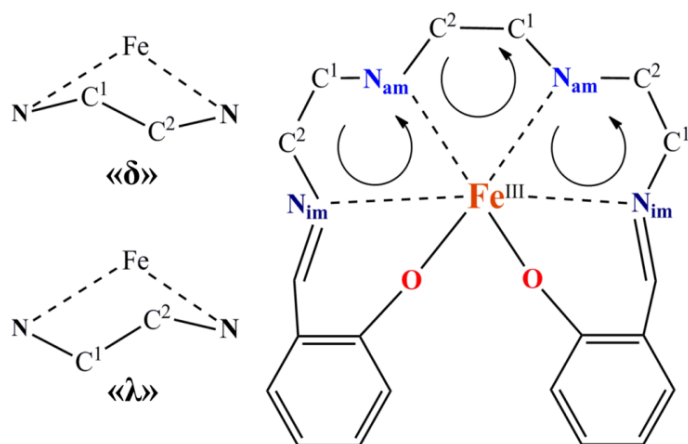


Рисунок 1 – Схема Δ -энантиомера комплекса $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Sal}_2\text{trien})]^+$, демонстрирующая два варианта ориентации этиленовых мостиков ($-\text{C}(1)\text{H}_2-\text{C}(2)\text{H}_2-$) лиганда « δ » или « λ » в трех пятичленных циклах FeN_2C_2 . Стрелки в каждом цикле указывают направление обхода (против часовой стрелки) при нумерации фрагментов $-\text{CH}_2-$, начиная с атома железа

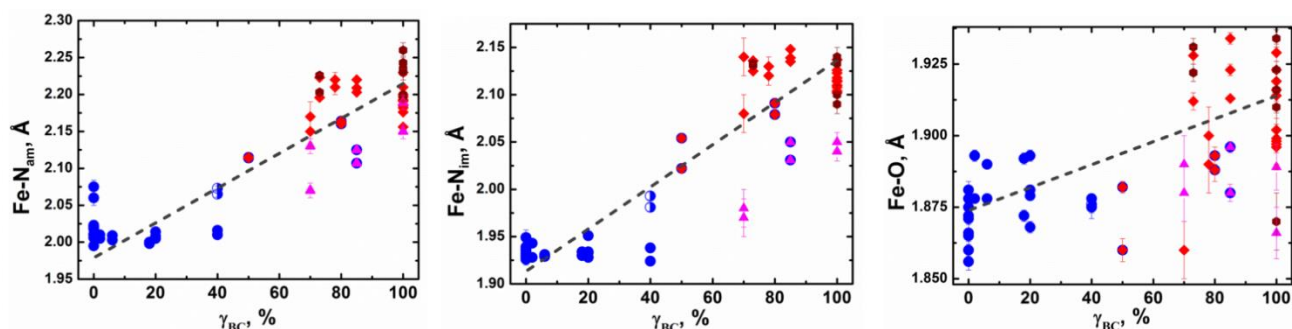


Рисунок 2 – Графики корреляций длин связей координационного узла Fe(III) для комплексного катиона $[\text{Fe}(\text{Sal}_2\text{trien})]^+$ от доли высокоспиновой фракции (γ_{BC}): Fe–N_{am} (слева), Fe–N_{im} (посередине) и Fe–O (справа). Серая пунктирная линия – график линейной аппроксимации; синие кружки (●) – НС конформер $\lambda\delta\lambda$; красные ромбы (◆) – ВС конформер $\lambda\lambda\lambda$; коричневые шестиугольники (■) – ВС конформер $\delta\delta\delta$; розовые треугольники (▲) – ВС конформер $\delta\delta\lambda$; наполовину закрашенные синие кружки – ВС/НС конформер $0\delta\lambda$

В разделе 3.2 приведены результаты исследования соли $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**) методом гамма-резонансной спектроскопии на ядрах ^{57}Fe (рис. 3). Для соли **1** обнаружено отсутствие спинового перехода в диапазоне температур 5-305 К. В случае с нитрат анионом NO_3^- , донорный 3-ОМе- заместитель в лиганде катиона не привел к сдвигу температуры спинового перехода в низкотемпературную область. Это говорит о том, что в **1** влияние кристаллического окружения спин-переменного катиона на возможность протекания спинового перехода гораздо существенней, нежели электронный эффект заместителя лиганда. Получены значения квадрупольного расщепления и изомерного сдвига, характерные для низкспинового состояния $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$.

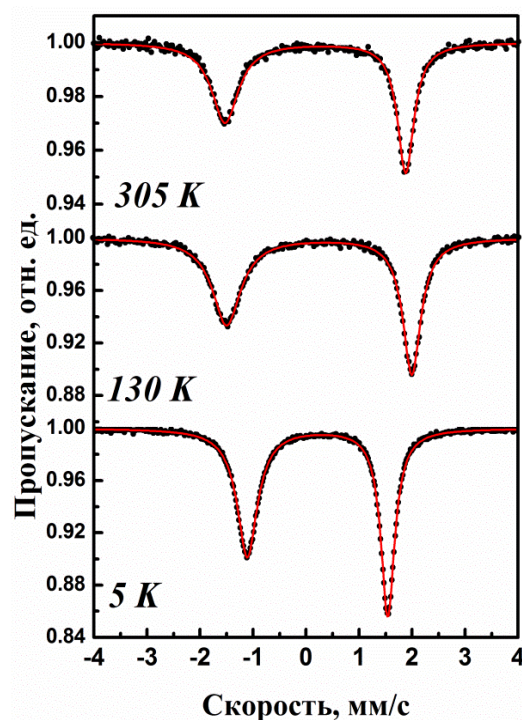


Рисунок 3 – ГР спектры для поликристаллического образца **1**

В разделе 3.3 описаны исследования соли $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})][\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tdas})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**2**), объединяющей в своей структуре переменный по спину катион $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ и димеризованный анион $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tdas})_2]^-$ (рис. 4а). Структура соли **2**, исследованная РСА при 150, 297 и 350 К, состоит из чередующихся слоев, состоящих из параллельно расположенных цепей изолированных π - π связанных пар катионов и димеризованных анионов $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$. Молекулы растворителя CH_3CN располагаются на границе катионного и анионного слоев (рис. 4б). Исследования магнитного поведения **2** показало, что магнитная восприимчивость определяется суммой вкладов от катионов $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$, демонстрирующих спиновый переход $S=1/2 \rightarrow S=5/2$, и димерных анионов $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$ с антиферромагнитным обменом между $\text{Fe(III)} S=3/2$ (рис. 5а). В температурном диапазоне 2–350 К катионы $[\text{Fe}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ демонстрируют постепенный спиновый переход с температурой полуперехода $T_{1/2}=195$ К, слабым кооперативным эффектом и узким гистерезисом в 6 К. Данные измерений магнитной восприимчивости и ГРС на ядрах ^{57}Fe при комнатной температуре дают превосходное соответствие между величиной $\gamma_{\text{ВС}}$ и степенью разупорядоченности этиленовых мостиков лиганда между $\Delta(\lambda\delta\lambda)$ и $\Delta(\lambda\lambda\lambda)$

конформерами, определенной из PCA (рис. 5). Экспериментально определенное значение константы АФМ обмена $J(\text{эксп.}) = -99,5$ К для димеризованного аниона $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$ хорошо согласуется с вычисленным значением $J(\text{расч.}) = -101,7$ К, полученным при квантово-химическом моделировании обменного взаимодействия в рамках подхода «нарушенной симметрии» методом TPSSh/6-311++G(d,p).

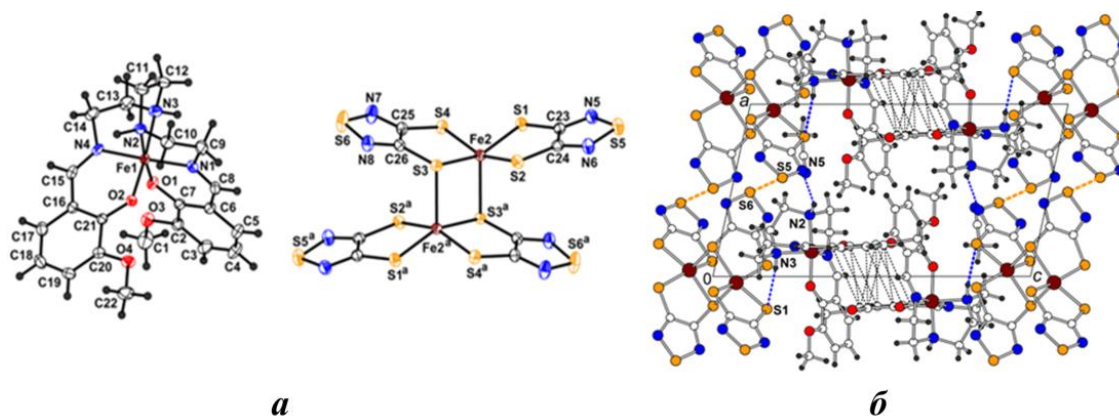


Рисунок 4 – а) Катион $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ и димеризованный анион $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$ в **2** при 150 К в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью, ORTEP. б) Проекция структуры **2** при 150 К вдоль направления *b*. Показаны межмолекулярные контакты S...S (желтые пунктирные линии), C...C (< 3,6 Å, черные пунктирные линии) и водородные связи N-H...N/S (синие пунктирные линии)

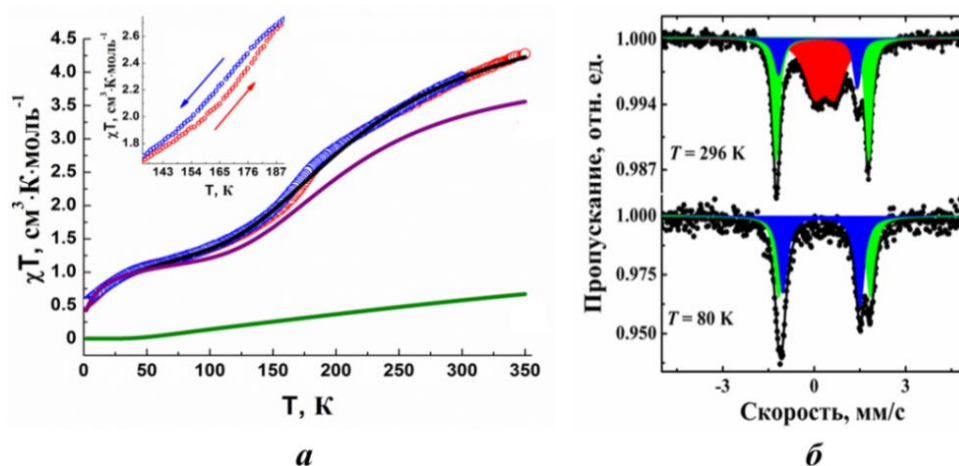


Рисунок 5 – а) Температурные зависимости χT для **2** в режимах нагрева (●) и охлаждения (●). Черная сплошная линия – аппроксимация экспериментальных данных. Фиолетовая и зеленая линии – расчетное магнитное поведение катионов и анионов, соответственно. На вставке к рисунку показана увеличенная область гистерезиса. б) ГР спектры соли **2** при 80 К и 296 К. Цветные области показывают разложение спектра: зеленая область – вклад $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]^-$ аниона ($S=3/2$), синяя и красная области – вклад катиона $[\text{Fe}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ в HC ($S=1/2$) и BC ($S=5/2$) состоянии, соответственно

Анализ молекулярных орбиталей с преимущественным вкладом d орбиталей Fe(III) для оптимизированных в B3LYP/6-311++G(d,p) двух конформеров катиона $[\text{Fe}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ $\Delta(\lambda\delta\lambda)$ и $\Delta(\lambda\lambda\lambda)$ в ВС и НС состояниях показал, что переключение конформационного состояния этиленового мостика ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) лиганда при спиновом переходе обусловлено изменением σ -связывания лиганда с Fe(III).

В разделе 3.4 изложено исследование 2D гетерометаллического полимера $\text{K}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{5-Cl-thsa})_2]$. Обнаружено два сокристаллизующихся полиморфа этого соединения с упорядоченным **3** и разупорядоченным **3*** катионом калия, относящихся к орторомбической пространственной группе $Pbcn$. Кристаллическая структура полиморфа **3*** определена РСА на кристалле размером $0,05 \times 0,03 \times 0,02$ мм с использованием синхротронного излучения в режиме нагрева при 100 К, 250 К и 300 К (рис. 6). Установлено, что параметры координационного октаэдра Fe(III) соответствуют НС состоянию при этих трех температурах. Тем не менее, проведение магнитоструктурных корреляций для полиморфа **3*** невозможно, так как его магнитные свойства остаются неизвестными. РФА показал, что в поликристаллическом образце $\text{K}[\text{Fe}(\text{5-Cl-thsa})_2]$ практически отсутствует минорная фаза **3***, соответствующая установленной структуре (рис. 6). Вероятно, полиморф **3*** образует кристаллы легче, чем основной полиморф **3**.

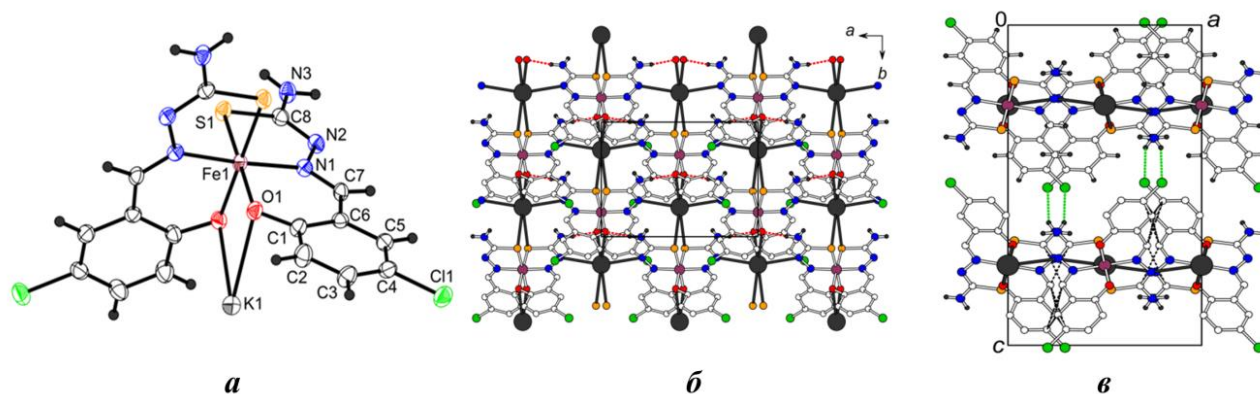


Рисунок 6 – а) Асимметричная единица в **3*** при 100 К (обозначения даны для асимметрически независимых атомов) в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью, ORTEP. б) Полимерный слой в **3***. Координационные связи с K^+ показаны серым цветом, водородные связи $\text{N}-\text{H} \dots \text{O}$ показаны красными пунктирными линиями. в) Проекция кристаллической структуры **3*** на ось b . Межслоевые водородные связи $\text{N}-\text{H} \dots \text{Cl}$ показаны зелеными пунктирными линиями, укороченные внутрислойные контакты $\text{C} \dots \text{C}$ показаны черными пунктирными линиями

Попытки решить структуру на основе данных порошковой дифракции для преобладающего полиморфа **3** дали вероятное решение, напоминающее структуру, включающую ее двумерную полимерную природу, но с разупорядоченным по нескольким кристаллографическим позициям катионом калия.

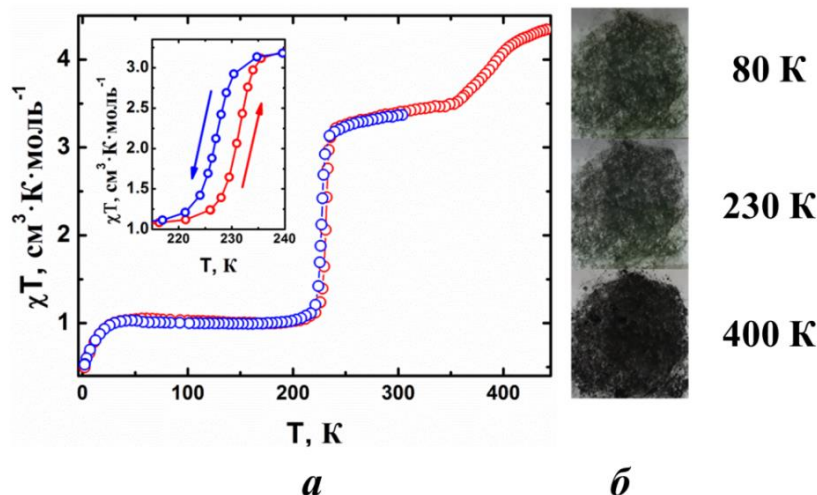


Рисунок 7 – а) Температурные зависимости χT в режимах нагрева (красные кружки) и охлаждения (синие кружки) для **3**. На вставке показан увеличенный участок петли гистерезиса. **б)** Термохромизм растертого на бумаге поликристаллического образца **3** при температурах 80 К, 230 К и 400 К

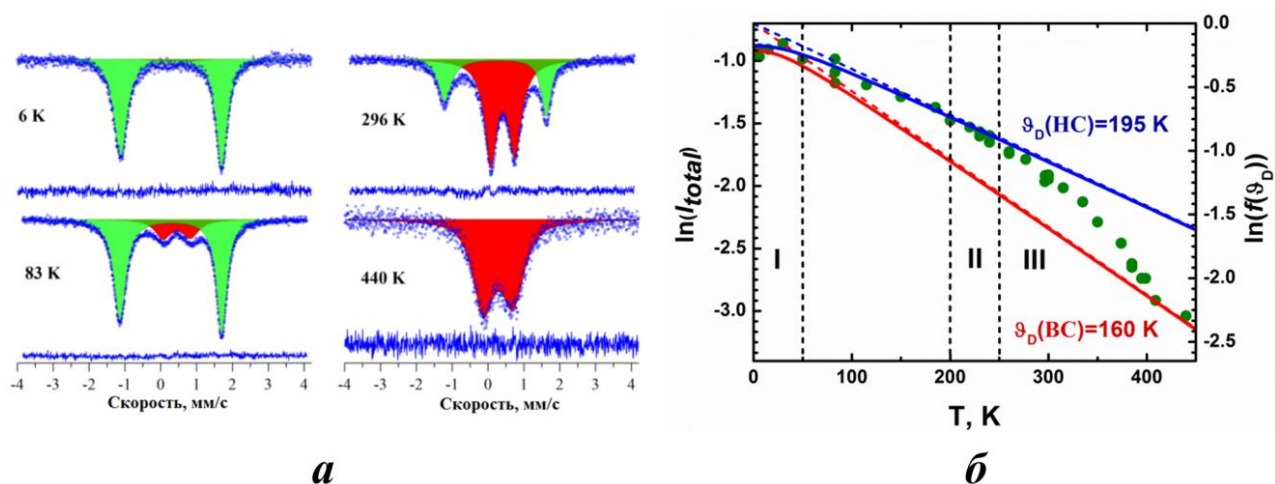


Рисунок 8 – а) ГР спектры соли **3** при различных температурах. Цветные области показывают разложение спектра: зеленая и красная область соответствует вкладу $[\text{Fe}(\text{5-Cl-thsa})_2]^-$ в HC ($S=1/2$) и BC ($S=5/2$) состоянии, соответственно. **б)** Температурные зависимости логарифма полной интенсивности спектра I_{total} и логарифма вероятности эффекта Мессбауэра f . Сплошными линиями показаны зависимости для значений температуры Дебая, штриховыми линиями – классическое приближение ($T \gg \vartheta_D$).

Цифры I, II и III обозначают ступени спинового перехода

Для полиморфа **3** с разупорядоченным катионом калия проведены исследования методом магнитной восприимчивости и ГРС на ядрах ^{57}Fe в диапазоне от 2 К до 440 К, которые продемонстрировали трехступенчатый спиновый переход с температурой полуперехода $T_{1/2}=230$ К и шириной петли гистерезиса 6 К (рис. 7 и 8). Согласно данным ГРС на ядрах ^{57}Fe для основной полиморфной модификации **3** разность температур Дебая, оцененная для ВС и НС состояний комплекса, составляет $\Delta\theta_D(\text{НС-ВС})=35$ К, что свидетельствует о значительных изменениях в колебательном спектре ионов Fe(III) для третьей ступени спинового перехода (рис. 8б). Существенные изменения параметров элементарной ячейки **3** в интервале 325–387 К, а также структурный фазовый переход $Pbcn \rightarrow P21/n$ при

~387 К указывают на завершение процесса удлинения связей Fe(III) -лиганд для третьей ступени спинового перехода (рис. 9). Можно предположить, что изменение пространственной группы вызвано сильным искажением координационного октаэдра железа из-за значительного и неравномерного увеличения длин координационных связей при адаптации геометрии молекулы к ВС конфигурации.

Таким образом, на основе экспериментальных результатов РФА, ГР, XANES и EXAFS (таблица 1) спектроскопии можно заключить, что основной полиморф **3** с разупорядоченным катионом калия не демонстрирует существенной структурной перестройки вплоть до ~325 К, несмотря на увеличение $\gamma_{\text{ВС}}$ до ~78 %. Это явление можно связать с особенностями кристаллической структуры полиморфа **3** и частичной спиновой конверсией.

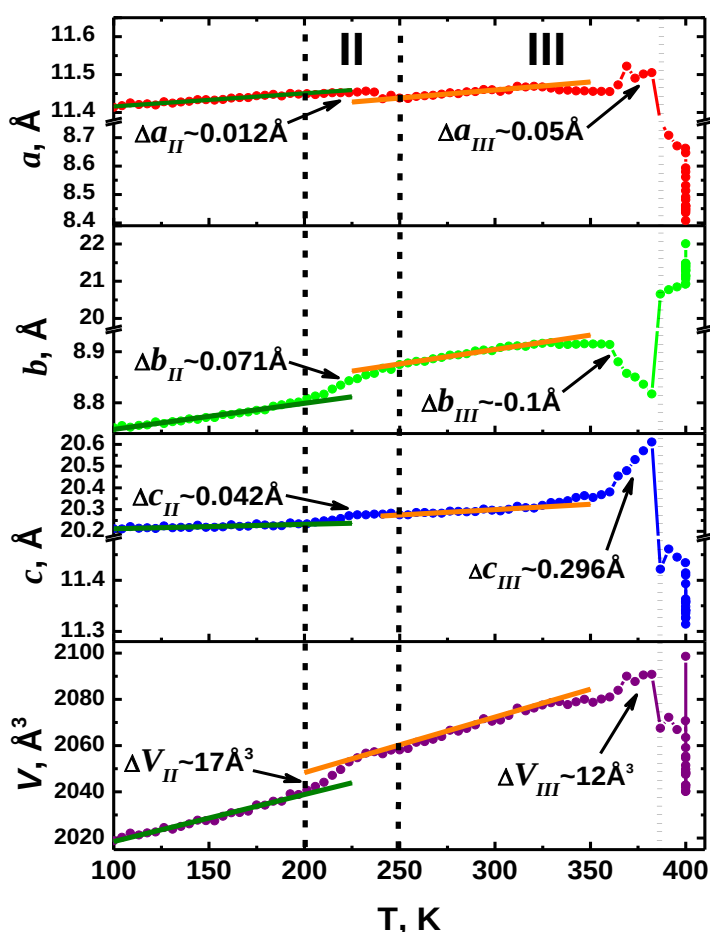


Рисунок 9 – Зависимости параметров элементарной ячейки **3** по данным РФА в интервале температур 100–400 К. Цифры II и III обозначают ступени спинового перехода.

Пунктирная линия (···) указывает на структурный переход

Таблица 1 – Наилучшее соответствие параметрам локальной структуры вокруг атомов Fe в **3** согласно EXAFS при 300 К

Связь	КЧ	R, Å	σ^2 , Å ²	ΔE , эВ	R _f
Fe–N(O)	4	1,95	0,0079	-6,6	0,010
Fe–S	2	2,28	0,0169		

КЧ – координационное число, R – межатомное расстояние, σ^2 – Фактор Дебая-Уоллера, ΔE – сдвиг положения края на энергетической шкале, R_f – R-фактор.

Квантово-химические расчеты продемонстрировали необходимость учета катиона щелочного металла K⁺ при оптимизации геометрии аниона [Fe^{III}(5-Cl-thsa)₂][–] в газовой фазе. Без учета катиона калия оптимизированная геометрия спин-переменного аниона давала неудовлетворительное согласие с экспериментальной структурой **3***.

Раздел 3.5 посвящен комплексному исследованию соли Li[Fe(thpy)₂][–]·3H₂O (**4**). Впервые была определена молекулярная структура анионного комплекса Fe(III) тиосемикарбазона пировиноградной кислоты [Fe(thpy)₂][–] в кристаллической структуре **4** (рис. 10).

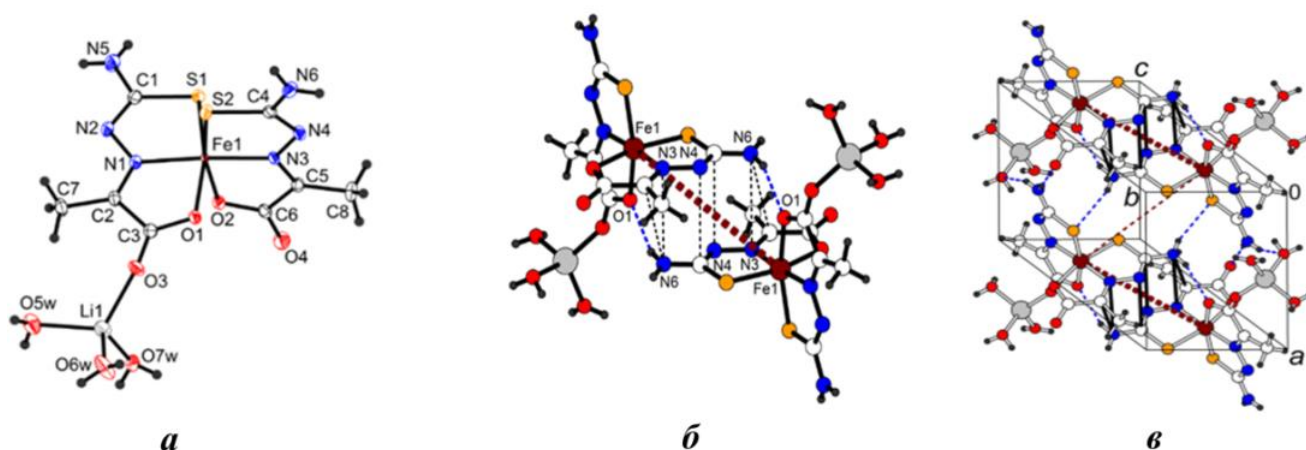


Рисунок 10 – а) Асимметричная единица в структуре **4** при 150 К в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью, ORTEP.

б) Димерное звено в структуре **4**. Контакты C...N и N...N показаны тонкими черными штриховыми линиями, водородные связи N–H...O – синими штриховыми линиями.

Расстояние Fe...Fe в димере составляет 6,7861(4) Å (толстая коричневая пунктирная линия). в) Две соседние димерные единицы в структуре **4**. Ближайшее расстояние

Fe...Fe между димерами 7,2956(4) Å (тонкая коричневая пунктирная линия)

Звенья $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$ в кристаллической структуре **4** собраны в слои, параллельные плоскости *bc*. Катионы Li^+ и молекулы воды располагаются между этими слоями. Катион лития находится в тетраэдрической координации атомов кислорода: три кристаллизационные молекулы воды и один кислород карбоксильной группы, не связанный с координационной сферой иона $\text{Fe}(\text{III})$. Имеется протяженная трехмерная сеть водородных связей, стабилизирующих структуру. Длины связей $\text{Fe}(\text{III})$ -лиганд аниона $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$ в кристаллической структуре **4** при 150 К соответствуют HS ($S=1/2$) состоянию магнитного центра. Кроме того, в структуре соли **4** присутствуют пары анионов $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$, связанные между собой укороченными контактами между thpy^{2-} лигандами.

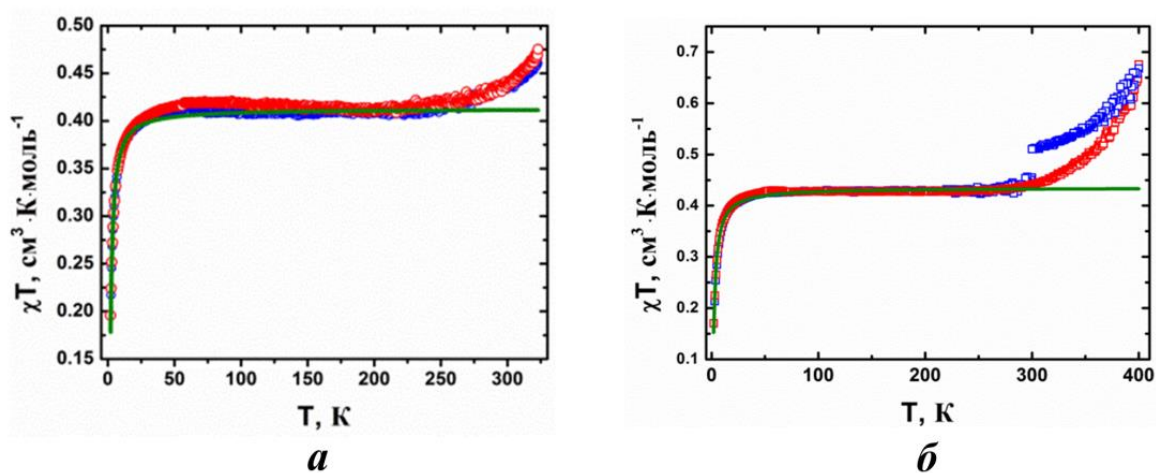


Рисунок 11 – Температурные зависимости произведения χT для соли **4** (слева) и $\text{Li}[\text{Fe}(\text{thpy})_2] \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ (**4a**) (справа) в режимах нагрева (красные кружки/квадраты) и охлаждения (синие кружки/квадраты). Зеленая сплошная линия – аппроксимация экспериментальных данных в режиме охлаждения (2–250 К) по уравнению Блинн–Бауэрс с поправкой на междимерный обмен

На основе кристаллической структуры была предложена модель Блинн–Бауэрс для изолированного димера ($S=1/2$) с поправкой на междимерное взаимодействие, описывающая магнитное поведение **4** в температурном диапазоне 2–250 К (рис. 11а, таблица 2). Показано, что выше 250 К начинается спиновый переход в ВС состояние. Доля ВС фракции при 300 К оценивается в $\gamma_{\text{BC}} \approx 2\%$. Термогравиметрический анализ показывает начало постепенной потери решеточной воды при температурах около 323 К, что делает невозможным наблюдение заверщенного спинового перехода для **4**. Анализ асимметрии HS дублета и времени релаксации в ГР спектрах **4** при 80 К и 296 К

(рис. 12а) указывает на наличие укороченных расстояний между ядрами железа (рис. 10б и 10в).

Таблица 2 – Параметры наилучшего соответствия экспериментальных данных температурной зависимости произведения χT согласно уравнению Блини–Бауэrsa с поправкой на междимерный обмен

Параметр	Значение	
	4	4a
g_{HC}	2,0980(2)	2,1536(7)
J_1/k_B , К	–1,79(1)	–1,90(4)
$z \cdot J_2/k_B$, К	–0,24(3) $z = 1$ ед. (фикс.)	–1,6(1)
R^2	0,982	0,988

Экспериментальные константы внутридимерного $J_1/k_B = -1,79(1)$ К и междимерного $J_2/k_B = -0,24(3)$ К взаимодействия соответствуют слабому антиферромагнитному обмену между парамагнитными центрами Fe(III) в **4** (рис. 11а, таблица 2). Незначительные величины обменных взаимодействий можно объяснить большим количеством посредников, участвующих в АФМ обмене (рис. 10б).

Соль $Li[Fe(thpy)_2] \cdot 0,6H_2O$ (**4a**) была получена из **4** путем частичного удаления кристаллизационной воды. Наблюдаемое магнитное поведение для образца **4a**, также как и **4**, может быть хорошо описано уравнением Блини-Бауэrsa для модели изолированного димера ($S=1/2$) с поправкой на междимерный обмен (рис. 11б, таблица 2). Увеличение значений внутридимерной $J_1/k_B = -1,90(4)$ К и междимерной $z \cdot J_2/k_B = -1,6(1)$ К констант связи свидетельствует об укорочении антиферромагнитных обменных контактов за счет потери части кристаллизационной воды (таблица 2). Следует отметить, что спиновый переход для образца **4a** также начинается при 250 К. Концентрацию ВС фракции для **4a** при 323 К можно оценить в ~3 %. Процесс постепенной потери молекул воды продолжается выше 323 К для соли **4a**, поэтому увеличение произведения магнитной восприимчивости на температуру χT выше 323 К для соли **4a** нельзя однозначно отнести только к увеличению концентрации ВС фракции. Факт несоответствия значения χT при 300 К для свежего образца **4a** и этого образца после нагрева до 400 К свидетельствует о дальнейшей потере кристаллизационной воды при нагреве выше 323 К (рис. 11б). Таким образом, на примере солей различного

гидратного состава **4** и **4a** показано влияние катиона лития, стабилизирующее НС состояние для спин-переменного аниона $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{thpy})_2]^-$.

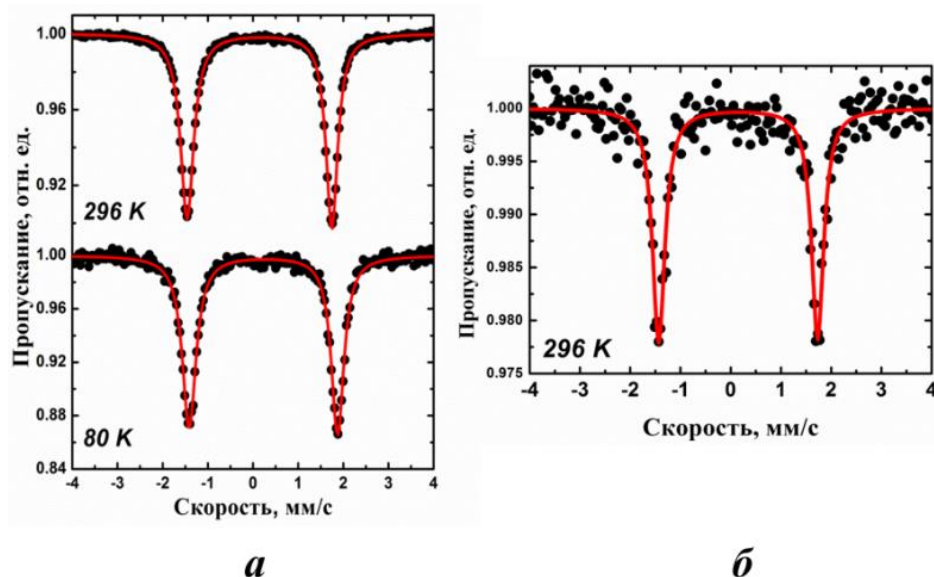


Рисунок 12 – а) ГР спектры соли **4** при 80 К ($\Delta E_Q = -3,285(2)$ мТл, $\delta = 0,230(1)$ мТл) и 296 К ($3,205(4)$ мТл, $\delta = 0,144(2)$ мТл). б) ГР спектр для образца **4a** при 296 К ($\Delta E_Q = 3,162(6)$ мТл, $\delta = 0,149(3)$ мТл)

Квантово-химические расчеты в рамках теории функционала плотности выявили, что депротонированная форма лиганда thpy^{2-} имеет более высокую стабилизацию НС состояния за счет большей σ -связи с d орбиталями Fe(III) по сравнению с Nthpy^- формой лиганда. Кроме того, теоретические расчеты методом TPSSh/6-311+G(2df,2p) подтверждают наличие слабого АФМ обмена $J(\text{расч.}) = -0,92$ К в парах анионов $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$, что хорошо соответствует экспериментальному значению $J(\text{эксп.}) = -1,79$ К для **4** (таблица 2). На основе исследования распределения электронной заселенности атомов в паре анионов $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$ методом Малликена, определен путь обмена между магнитными центрами Fe(III) .

Теоретические расчеты для анионных комплексов $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{R-thsa})_2]^-$ и $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{thpy})_2]^-$, выявили роль σ -связи между атомами лиганда N_{im} и d_{z^2} орбиталью Fe(III) , которая заключается в стабилизации НС состояния комплекса за счет увеличения энергии расщепления d орбиталей Fe(III) . При спиновом переходе $\text{НС} \rightarrow \text{ВС}$ энергия d_{z^2} орбитали железа значительно снижается, что согласуется с максимальным относительным удлинением связей $\text{Fe}-\text{N}_{\text{im}}$ для этих комплексов.

Итак, обнаруженные взаимосвязи состава и магнитоструктурных свойств, синтезированных спин-переменных комплексов Fe(III) на основе гекса- (N_4O_2) и

тридентатных (ONS) лигандов с координационными узлами N_4O_2 и $N_2S_2O_2$, значительно расширили наши знания, и могут быть полезны для направленного молекулярного дизайна спин-переменных соединений на основе комплексов Fe(III).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Предложен новый метод определения спинового состояния Fe(III) в комплексных катионах $[Fe(R-Sal_2trien)]^+$ по конформационному состоянию этиленовых мостиков ($-CH_2-CH_2-$) гексадентатного (N_4O_2) лиганда $R-Sal_2trien^{2-}$. Установлено, что в диапазоне значений доли высокоспиновой фракции $\gamma_{BC}=40-85\%$ наблюдается численное соответствие HC и BC типов конформеров катиона $[Fe^{III}(R-Sal_2trien)]^+$ с текущим значением γ_{BC} .
2. С помощью квантово-химических расчетов в рамках теории функционала плотности показано, что изменение конформации этиленовых мостиков ($-CH_2-CH_2-$) гексадентатного (N_4O_2) лиганда $R-Sal_2trien^{2-}$ в $[Fe^{III}(R-Sal_2trien)]^+$ непосредственно влияет на стабилизацию спинового состояния, меняя характер σ -связывания лиганда с Fe(III).
3. Получены кристаллы, а также однофазные поликристаллические образцы $[Fe(3-OMe-Sal_2trien)]NO_3 \cdot H_2O$ (**1**), $[Fe(3-OMe-Sal_2trien)][Fe(tdas)_2] \cdot CH_3CN$ (**2**), $K[Fe(5-Cl-thsa)_2]$ (**3**) и $Li[Fe(thpy)_2] \cdot 3H_2O$ (**4**), которые позволили определить и проанализировать их кристаллическую структуру и магнитные свойства.
4. На основе комплекса исследований на источнике синхротронного излучения установлено, что двумерный гетерометаллический полимер $K[Fe(5-Cl-thsa)_2]$ существует в двух сокристаллизующихся полиморфах с упорядоченным **3*** и разупорядоченным **3** катионом калия. Показано, что запаздывание структурной перестройки из HC в BC состояние при трехступенчатом спиновом переходе в основном полиморфе **3** связано с особенностями кристаллической структуры.
5. Посредством сравнения магнитных свойств солей $Li[Fe(thpy)_2] \cdot 3H_2O$ и $Li[Fe(thpy)_2] \cdot 0,6H_2O$ различного гидратного состава установлено, что катион лития приводит к стабилизации HC состояния в анионном комплексе $[Fe(thpy)_2]^-$.
6. В результате анализа изменения длин связей Fe(III)-лиганд при спиновом переходе, а также данных квантово-химических расчетов для анионных комплексов $[Fe(R-thsa)_2]^-$ и $[Fe(thpy)_2]^-$ показано, что стабилизация HC состояния определяется σ -связью $Fe-N_{im}$, которая увеличивает энергию расщепления d орбиталей Fe(III).

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ РАБОТ

Публикации в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности

1. **Blagov M.A.**, Spitsyna N.G., Ovanesyan N.S., Lobach A.S., Zorina L.V., Simonov S.V., Zakharov K.V., Vasiliev A.N. First crystal structure of an Fe(III) anionic complex based on a pyruvic acid thiosemicarbazone ligand with Li^+ : synthesis, features of magnetic behavior and theoretical analysis // Dalton Transactions. 2023. V. 52. P. 1806–1819. DOI: 10.1039/D2DT03630D. (JIF 4,174 WoS). Вклад Благова М.А. составляет 40%.
2. Спицына Н.Г., Ованесян Н.С., **Благов М.А.** Сравнительное исследование нитрата и йодида переменного по спине катиона железа(III) с координационным узлом N_4O_2 методом мессбауэровской спектроскопии // Химическая Физика. 2022. Т. 41. № 7. С. 1–8. DOI: 10.31857/S0207401X22070159. (Импакт-фактор 1,085 РИНЦ). Вклад Благова М.А. составляет 70 %.
3. **Благов М.А.**, Крапивин В.Б., Симонов С.В., Спицына Н.Г. Взаимосвязь параметров координационного октаэдра и конформации лиганда при спиновом переходе в катионном комплексе $[\text{N}, \text{N}'\text{-3,6-диазооктан-1,8-диилбис(салицилиденальдиминато)]\text{-железа(III)} [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Sal}_2\text{trien})]^+$ // Известия Академии наук. Серия химическая. 2022. № 7. С. 1394–1401. DOI: 10.1007/s11172-022-3545-8. (Импакт-фактор 1,502 РИНЦ). Вклад Благова М.А. составляет 70 %.
4. Spitsyna N.G., **Blagov M.A.**, Lazarenko V.A., Svetogorov R.D., Zubavichus Y.V., Zorina L.V., Maximova O., Yaroslavtsev S.A., Rusakov V.S., Raganyan G.V., Yagubskii E.B., Vasiliev A.N. Peculiar spin crossover behavior in the 2D polymer $\text{K}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{5Cl-thsa})_2]$ // Inorganic Chemistry. 2021. V. 60. № 23. P. 17462–17479. DOI:10.1021/acs.inorgchem.1c01821. (JIF 4,660 WoS). Вклад Благова М.А. составляет 20 %.
5. Spitsyna N., Ovanesyan N., **Blagov M.**, Krapivin V., Lobach A., Dmitriev A., Simonov S., Zorina L., Pilia L., Deplano P., Vasiliev A., Maximova O., Yagubskii E. Multi-magnetic properties of a novel SCO $[\text{Fe}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})][\text{Fe}(\text{tdas})_2]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ salt // European Journal of Inorganic Chemistry. 2020. V. 48. P. 4556–4567. DOI: 10.1002/ejic.202000873. (JIF 2,248 WoS). Вклад Благова М.А. составляет 20 %.
6. Spitsina N.G., **Blagov M.A.**, Lazarenko V.A., Zorina L.V., Vasiliev A.N., Krapivin V.B., Svetogorov R.D., Maximova O.V., Simonov S.V., Yagubskii E.B. Spin-crossover

behavior of neutral iron(III) complexes with salicylaldehyde thio-, seleno- and semicarbazone ligands: experiment and theoretical analysis // Dalton Transactions. 2019. V. 48. P. 9328–9336. DOI: 10.1039/c9dt01404g. (JIF 4,174 WoS). Вклад Благова М.А. составляет 20 %.

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность научному руководителю диссертационной работы к.х.н., в.н.с. Н.Г. Спицыной за помощь в проведении исследований и написании работы. Отдельно диссертант выражает благодарность сотрудникам ФИЦ ПХФ и МХ РАН: за научную консультационную поддержку д.х.н., г.н.с. Э.Б. Ягубскому и всем сотрудникам лаборатории молекулярных проводников и магнетиков; за помощь в проведении исследований ГРС на ядрах ^{57}Fe к.ф.-м.н., в.н.с. Н.С. Ованесяну; за полезные обсуждения данных термохимических и спектральных исследований к.х.н., в.н.с. А.С. Лобачу; за помощь в использовании вычислительных ресурсов заведующему Вычислительным Центром ФИЦ ПХФ и МХ РАН Г.А. Покатовичу; сотрудникам ИФТТ РАН: с.н.с., к.ф.-м.н. С.В. Симонову и с.н.с., к.ф.-м.н. Л.В. Зориной за проведение и помощь в интерпретации результатов РСА и РФА; сотрудникам НИЦ «Курчатовский институт»: за проведение РСА и РФА на источнике синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов» к.ф.-м.н., с.н.с. Р.Д. Светогорову и В.А. Лазоренко; за проведение XANES и EXAFS на источнике синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов» и полезные обсуждения магнитоструктурных корреляций д.ф.-м.н., заместителю директора по научной работе ЦКП «СКИФ» ФИЦ «Института катализа СО РАН» Я.В. Зубавичусу; за проведение магнитных измерений сотрудникам кафедры низких температур и сверхпроводимости Физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова: д.ф.-м.н., профессору, зав. каф. А.Н. Васильеву; к.ф.-м.н., м.н.с. О.В. Максимовой; к.ф.-м.н., с.н.с. К.В. Захарову; за проведение ГРС на ядрах ^{57}Fe д.ф.-м.н., профессору В.С. Русакову и к.ф.-м.н., м.н.с. С.А. Ярославцеву.