

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр проблем химической физики
и медицинской химии Российской академии наук

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

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

Черноголовка – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	13
1.1. Спиновые состояния Fe(III) в октаэдрических комплексах и явление спинового перехода	13
1.2. Основные методы исследования термически индуцированного спинового перехода в комплексах Fe(III)	19
1.2.1. Магнетохимические методы исследования	20
1.2.2. Рентгеноструктурные исследования	23
1.2.3. Квантово-химические исследования в рамках ТФП.....	24
1.3. Катионные комплексы Fe(III) на основе гексадентатных (N_4O_2) лигандов R- Sal ₂ trien ²⁻	26
1.4. Анионные комплексы Fe(III) на основе тридентатных (ONS) тиосемикарбазонов замещенных <i>o</i> -оксибензальдегидов и пировиноградной кислоты	34
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	40
2.1. Исходные вещества	40
2.2. Методики идентификации и исследований	42
2.2.1. Элементный анализ.....	42
2.2.2. Рентгеноспектральный микроанализ	42
2.2.3. Термический анализ	42
2.2.4. ИК спектроскопия.....	43

2.2.5. ГРС на ядрах ^{57}Fe	43
2.2.6. Статическая магнитная восприимчивость	43
2.2.7. Рентгеноструктурный анализ	44
2.2.8. Рентгенофазовый анализ	45
2.2.9. Рентгеновская абсорбционная спектроскопия EXAFS и XANES	46
2.2.10. Квантово-химические расчеты	46
2.3. Методики синтеза комплексов Fe(III) на основе гекса- (N_4O_2) и тридентатных (ONS) лигандов	47
2.3.1. Синтез $[\text{Fe}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{tien})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1)	47
2.3.2. Синтез $[\text{Fe}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{tien})][\text{Fe}(\text{tdas})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (2)	48
2.3.3. Синтез $\text{K}[\text{Fe}(\text{5-Cl-thsa})_2]$ (3)	50
2.3.4. Синтез $\text{Li}[\text{Fe}(\text{thpy})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (4)	52
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	56
3.1. Взаимосвязь структурных параметров координационного октаэдра и конформации лиганда при спиновом переходе в комплексе $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Sal}_2\text{tien})]^+$	56
3.2. Исследование ГРС на ядрах ^{57}Fe соли 1	62
3.3. Мультимагнитные свойства соли 2	67
3.3.1. Кристаллическая структура 2	69
3.3.2. ИК спектральные свойства 2	72
3.3.3. Магнитные свойства 2	73
3.3.4. Квантово-химические расчеты конформеров комплекса $[\text{Fe}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{tien})]^+$ и димеризованного аниона $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$	79

3.4. Специфическое магнитное поведение гетерометаллического 2D спин-переменного полимера 3	88
3.4.1. Синхротронные исследования кристаллической структуры 3*	89
3.4.2. Исследование поликристаллического образца 3 методами рентгенофазового анализа и рентгеноабсорбционной спектроскопии	94
3.4.3. ИК спектральные свойства 3	100
3.4.4. Магнитные свойства 3	101
3.4.5. Квантово-химические расчеты комплекса $K[Fe(5-Cl-thsa)_2]$	107
3.5. Первая кристаллическая структура анионного комплекса Fe(III) на основе тиосемикарбазона пировиноградной кислоты с Li^+	114
3.5.1. Кристаллическая структура 4	115
3.5.2. ИК спектральные свойства 4	118
3.5.3. Магнитные свойства 4	119
3.5.4. Квантово-химические расчеты комплекса $[Fe(thpy)_2]^-$ и π - π связанной анионной пары на его основе	127
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	138
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	143
СОКРАЩЕНИЯ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ	144
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	148
БЛАГОДАРНОСТИ	165
ПРИЛОЖЕНИЕ	166

ВВЕДЕНИЕ

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⁻ 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: $[\text{Fe}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**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**).

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 $\text{HS} \rightarrow \text{VS}$ для полиморфной модификации соли **3** с разупорядоченным катионом калия.

7. Квантово-химическими методами изучено электронное строение анионных комплексов $[\text{Fe}^{\text{III}}(5\text{-Cl-thsa})_2]^-$, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{thpy})_2]^-$ и конформеров катионного комплекса $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$.

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 $\text{K}[\text{Fe}(5\text{-Cl-thsa})_2]$ 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 $[\text{Fe}^{\text{III}}(5\text{-Cl-thsa})_2]^-$, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{thpy})_2]^-$ и конформеров катионного комплекса $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ 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 спектроскопии 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 $\text{K}[\text{Fe}(\text{5-Cl-thsa})_2]$ были проведены на базе специализированного источника синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов».

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Изменение конформации этиленовых мостиков ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) лиганда в комплексах $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{R-Sal}_2\text{trien})]^+$ 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: $[\text{Fe}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**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**).
3. Внешнесферный катион щелочного металла влияет на характер спинового перехода анионных комплексов $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{5-Cl-thsa})_2]^-$ и $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{thpy})_2]^-$ в структурах **3** и **4**, соответственно.

4. Стабилизация НС состояния в анионных комплексах Fe(III) на основе R-thsa²⁻ и thpy²⁻ 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».

Список публикаций в журналах:

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 N4O2 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 $[N,N',3,6\text{-дизаоктан-1,8-диилбис(салицилиденальдиминато)]\text{-железа(III)} [Fe^{III}(\text{Sal}_2\text{trien})]^+$ // 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 $K[Fe^{III}(5Cl\text{-thsa})_2]$ // 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 $[Fe(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})][Fe(\text{tdas})_2]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ 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 %.

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.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Спиновые состояния Fe(III) в октаэдрических комплексах и явление спинового перехода

Спиновый переход (*от. англ. spin-crossover*) впервые был обнаружен в 1931 году Камби, который наблюдал аномальное магнитное поведение для трис-дитиокарбаматов железа (III) [1] (Рисунок 1). Трис-дитиокарбаматные комплексы железа (III) – это октаэдрические комплексные соединения Fe(III) с координационным узлом S_6 , имеющие общую формулу $[Fe(S_2CNR_2)_3]$, где R – это алкильный заместитель.



Рисунок 1 – Общая схема строения трис-дитиокарбаматных комплексов Fe(III) (слева). Строение координационного узла данных комплексов на примере трис (диметилдитиокарбамата) Fe(III) (справа)

Как отмечал Камби, магнитные свойства комплексов сильно зависят от природы лиганда, то есть алкильного заместителя R- в структуре $[Fe(S_2CNR_2)_3]$. Таким образом, уже в первой статье посвященной изучению явления спинового перехода стало понятно, что с помощью химического дизайна лиганда можно управлять магнитными свойствами спин-переменных соединений. С тех пор интерес к данным соединениям продолжает неуклонно расти [2] (Рисунок 2).

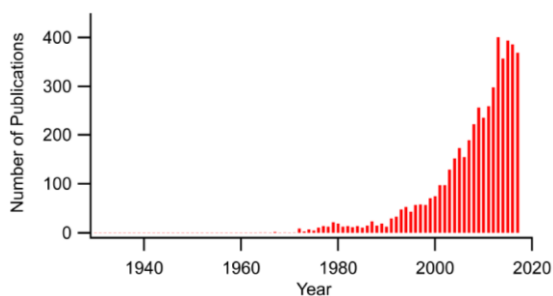


Рисунок 2 – Количество публикаций в год, названия или ключевые слова которых содержат «спин-кроссовер», «спиновое равновесие», или их производные слова (*Web of Science*). *Заимствовано из [2]*

Комплексы переходных металлов с d^4 - d^7 электронной конфигурацией, могут проявлять обратимый переход между двумя спиновыми состояниями под действием внешних факторов: давление, температура, облучение светом определенной длины волны (LIESST эффект) [3], и т. д. Спиновое состояние с максимальным спином обозначается как высокоспиновое, тогда как состояние с минимальным спином обозначается как низкоспиновое.

Такая «бистабильность», то есть возможность существования двух магнитных состояний делает данные соединения привлекательными для современной электронной техники, стремящейся к быстроедействию и миниатюризации электрических, механических, оптических компонент. Разрабатываемые магнитоактивные материалы на основе спин-переменных комплексов $3d$ металлов открывают широкие горизонты их применения: дисплеи, сенсоры, переключатели, ячейки памяти для квантовых компьютеров (кубиты) (Рисунок 3). Основное преимущество СП – это отсутствие усталости в веществе при циклическом повторении перехода между ВС и НС состояниями [4-8,9,10]. В частности, для катионного спин-кроссовер комплекса $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{pap})_2]^+$, осажденного на металлическую подложку Au (111), методом сканирующей туннельной микроскопии была продемонстрирована возможность многократного переключения молекулы между двумя спиновыми состояниями (Рисунок. 3) [5]. В перспективе, развитие данной тематики позволит достичь плотности записи информации: одна молекула – один бит.

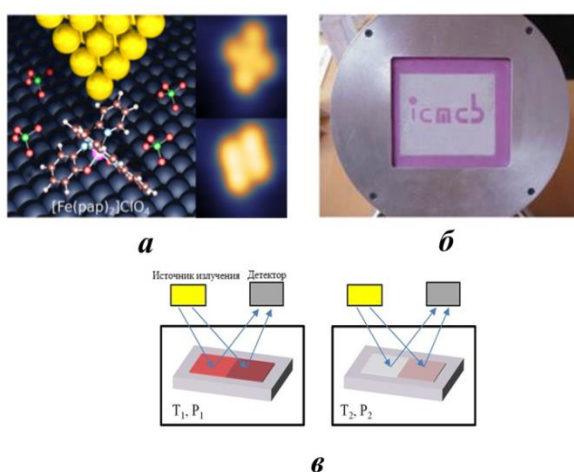


Рисунок 3 – Области применения магнитоактивных материалов на основе спин-переменных комплексов $3d$ металлов. а) устройства памяти: одна молекула – один бит; б) дисплеи; в) сенсоры. *Заимствовано из [5, 10,11]*

Существует три подхода к описанию электронного строения координационных комплексов $3d$ металлов: метод валентных связей, теория кристаллического поля, метод молекулярных орбиталей [12].

Теория валентных связей применительно к комплексным соединениям была разработана Л. Полингом в 1930 г. В основу метода валентных связей положено предположение, что координационное соединение образуется по донорно-акцепторному механизму: лиганды выступают в качестве доноров неподеленных электронных пар, а свободные орбитали комплексообразователя (иона металла) выступают в качестве акцептора. Данный метод является очень наглядным и объясняет геометрическое строение известных комплексов. Но наряду с достоинствами можно отметить ряд существенных недостатков: метод не имеет предсказательной силы и не объясняет причину различной устойчивости комплексов, магнитные свойства комплексов описываются только в простейших случаях, отсутствуют энергетические параметры. В настоящее время данный метод используют крайне редко.

Впервые идеи и математический аппарат теории кристаллического поля были изложены немецким физиком Г. Бете в 1929 г. Однако, вначале ТКП использовали только физики для изучения тонких деталей магнитных и спектральных свойств соединений d металлов. И только через ~ 20 лет химики обратились к этой теории, когда была осознана ограниченность метода валентных связей. В данной теории взаимодействие между комплексообразователем и лигандом рассматривается, как чисто электростатическое. Лиганды рассматриваются как точечные заряды, являющиеся источником электростатического поля. Взаимодействие иона металла с лигандами рассматривается с учетом всех особенностей d орбиталей (Рисунок 4).



Рисунок 4 – Схема НС ($S=1/2$) и ВС ($S=5/2$) состояний Fe^{3+} в октаэдрических комплексах

В гипотетическом сферическом поле все d орбитали комплексообразователя пятикратно вырождены, то есть эти орбитали испытывают одинаковое отталкивание от отрицательно заряженных лигандов одной природы. При понижении симметрии поля лигандов от сферического до октаэдрического: лиганды концентрируются в шести эквивалентных точках сферы, образуя при этом октаэдр вокруг комплексообразователя. Это приводит к перераспределению энергии между d орбиталями комплексообразователя (Рисунки 4 и 5).

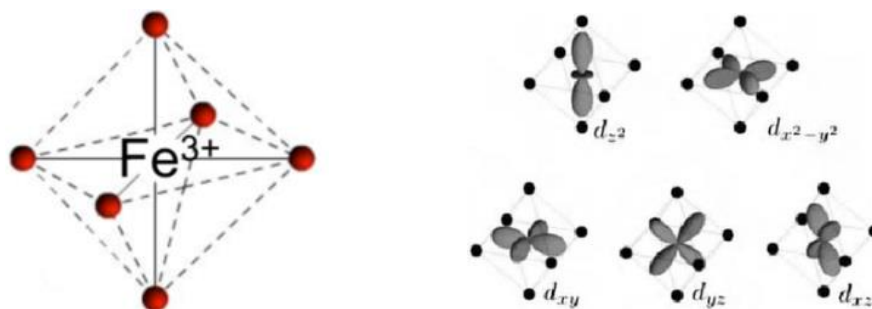


Рисунок 5 – Координационный октаэдр Fe^{3+} (слева) и виды $3d$ орбиталей.

Заимствовано из [13]

На d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ (e_g) орбитали иона металла действует большая сила отталкивания, так как они направлены по вершинам октаэдра, где расположены лиганды, содержащие электронные пары, что приводит к повышению энергии данных орбиталей относительно сферического поля. В свою очередь, d_{xy} , d_{yz} и d_{xz} орбитали комплексообразователя (t_{2g}) расположены по диагоналям октаэдра и испытывают меньшее отталкивание, как следствие, они расположены ниже по энергии относительно сферического поля. Величину возникающего энергетического расщепления принято обозначать Δ_o (Рисунки 4 и 5). Три состояния t_{2g} и два состояния e_g образуют T_{2g} и E_g термы, соответственно, которые при понижении симметрии координационного комплекса подвергаются дальнейшему расщеплению.

Основная зависимость и закономерность образования ВС или НС состояния комплексов заключается в разности между энергией расщепления октаэдрического поля Δ_o , и энергией межэлектронного отталкивания P . В случае, когда $\Delta_o > P$, d электроны стремятся занять t_{2g} орбитали с меньшей энергией, реализуется НС конфигурация (реализуется с лигандами сильного поля). А в случае, когда $\Delta_o < P$, d электроны заполняют орбитали согласно правилу Хунда, возникает ВС состояние (реализуется с

лигандами слабого поля). Но, при $\Delta_o \approx P$ возникает возможность реализации обратимого спинового перехода между НС и ВС состоянием.

Три t_{2g} орбитали стабилизированы относительно среднего энергетического уровня на $\frac{2}{5}\Delta_o$, а две e_g орбитали дестабилизированы на $\frac{3}{5}\Delta_o$. Величина понижения энергии координационного соединения в результате перераспределения d электронов по e_g и t_{2g} орбиталям называется энергией стабилизации кристаллическим полем. Эта энергия зависит от числа электронов на данных орбиталях и вычисляется по формуле:

$\text{ЭСКП}_{\text{окт}} = n \cdot \frac{2}{5}\Delta_o - m \cdot \frac{3}{5}\Delta_o$, где n и m – это количество электронов на e_g и на t_{2g} орбиталях, соответственно.

Координационные соединения железа(III) с электронной конфигурацией d^5 и октаэдрическим строением координационного полиэдра при близких значениях параметра расщепления e_g и t_{2g} орбиталей полем лиганда Δ_o и энергии спаривания электронов P могут существовать в НС и ВС спиновых состояниях. В НС состоянии все пять d электронов занимают t_{2g} орбитали, образуя магнитное состояние с минимальным спином $S=1/2$ ($t_{2g}^5 e_g^0$), тогда как в ВС состоянии три d электрона занимают t_{2g} орбитали, а два d электрона находятся на e_g орбиталях, что приводит к реализации магнитной конфигурации с максимальным спином $S=5/2$ ($t_{2g}^3 e_g^2$) (Рисунок 4).

Энергия стабилизации кристаллического поля Fe(III) для ВС состояния составляет: $\text{ЭСКП}(\text{Fe}^{3+})_{\text{ВС}} = 3 \cdot \frac{2}{5}\Delta_o - 2 \cdot \frac{3}{5}\Delta_o = 0$ (стабилизирующий эффект электронов на низкоуровневых орбиталях нейтрализуется дестабилизирующим эффектом электронов на высокоуровневых орбиталях), а для НС состояния – $\text{ЭСКП}(\text{Fe}^{3+})_{\text{НС}} = 5 \cdot \frac{2}{5}\Delta_o - 0 \cdot \frac{3}{5}\Delta_o = 2\Delta_o$ [14].

ТКП описывает и предсказывает некоторые экспериментальные данные. Однако ее основной постулат об электростатической природе взаимодействия лиганда с комплексообразователем является сильным упрощением. Отказ рассмотрения электронного строения лигандов приводит к невозможности рассмотрения и анализа многочисленных свойств комплексов. Стоит отметить, что в случае ТКП e_g и t_{2g} орбитали рассматриваются как чисто орбитали иона металла (комплексообразователя).

Опытным путем в первой половине XX века был получен *спектрохимический ряд* лигандов разной природы в порядке возрастания Δ [14]:
 $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{S}^{2-} < \text{SCN}^- < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{N}_3^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{C}_2\text{O}_4^{2-} < \text{H}_2\text{O} < \text{NCS}^- < \text{CH}_3\text{CN} <$

пиридин $< \text{NH}_3 < \text{этилендиамин} < \text{бипиридил} < \text{фенантролин} < \text{NO}_2^- < \text{PPh}_3 < \text{CN}^- < \text{CO}$. Это позволило понять, что некоторые лиганды расщепляют e_g и t_{2g} орбитали $3d$ иона металла слабее (лиганды «слабого поля»), а другие – сильнее (лиганды «сильного поля»). Условно граница между лигандами «сильного» и «слабого» поля примерно проходит между водой и аммиаком.

Стоит также отметить, что степень окисления металла также влияет на Δ . Металл с более высокой степенью окисления ближе притягивает лиганды за счёт большей разности зарядов. Лиганды, находящиеся ближе к иону металла, вызывают большее расщепление. Таким образом, лиганды с ионом металла, обладающим высоким зарядом, например $+3$, сильнее расщепляют d орбитали этого иона, по сравнению с этим же ионом металла, например, с зарядом $+2$.

Метод молекулярных орбиталей, основанный на применении полных волновых функций комплекса как целого, в настоящее время является универсальным для описания комплексных соединений. Расчеты по данному методу достаточно трудоемки, однако современная вычислительная техника позволяет их выполнять. Возможности современных программных пакетов для расчётов методами квантовой химии, таких как Gaussian, ORCA или «Природа», в основу которых входит идеология ММО, сейчас очень велики.

Рассмотрим некоторые детали упрощенной схемы ММО для октаэдрических комплексов, образованных донорными типами лигандов. Перекрытие d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ орбиталей комплексообразователя (металла) с лигандом приводит к образованию двух связывающих (e_g) и двух антисвязывающих (e_g^*) (разрыхляющих) МО (Рисунок 6). В случае Fe(III) с электронной конфигурацией d^5 , при спиновом переходе двух электронов на e_g^* орбитали металла возникает сильное отталкивание с электронными парами лигандов. Для уменьшения данного отталкивания, длины связей Fe(III)–лиганд удлиняются, а сам октаэдр вследствие этого искажается. Посредством этих структурных изменений ВС состояние энергетически стабилизируется [15]. Взаимосвязанная электронная и структурная перестройка кардинально меняют свойства комплекса: магнитный момент, длины связей координационного октаэдра, диэлектрическая постоянная и др. [9].

При взаимодействии t_{2g} орбиталей металла с орбиталями лиганда, в случае октаэдрического окружения, они могут носить связывающий, несвязывающий и

антисвязывающий (разрыхляющий) характер. Данные орбитали несут несвязывающий характер при взаимодействии иона металла с σ -донорными лигандами (например, NH_3). Если же лиганд содержит разрыхляющие вакантные π^* -орбитали (π -акцепторные лиганды сильного поля: PPh_3 , CN^- , CO и т. д.), то t_{2g} орбитали металла несут связывающий характер, при этом Δ_o увеличивается (Рисунок 6). А если же лиганд содержит низкоэнергетические заполненные π -орбитали (π -донорные лиганды слабого поля: Cl^- , OH^- , H_2O и т. д.), то t_{2g} орбитали металла несут антисвязывающий (разрыхляющий) характер, при этом Δ_o уменьшается (Рисунок 6) [12].

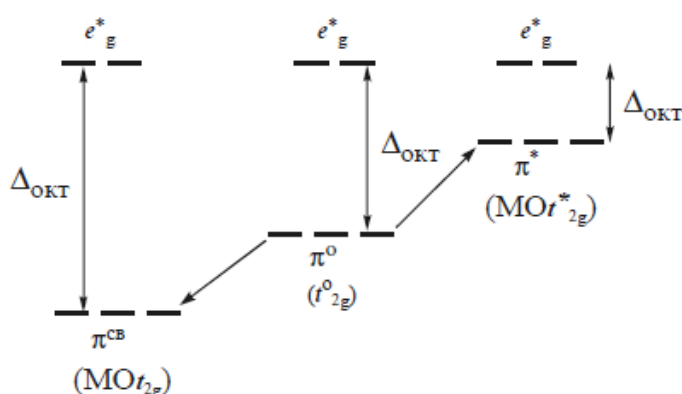


Рисунок 6 – Зависимость Δ_o от возможности π -взаимодействия с лигандами π -акцепторами (слева) и π -донорами (справа). Случай взаимодействия с σ -донорным лигандом представлен посередине. *Заимствовано из [12]*

СП принято рассматривать как фазовый переход I рода [16]. Основной движущей силой термоиндуцируемого СП является энтропия. Основной вклад в изменение энтропии ($\Delta S_{\text{BC-НС}}$) при СП дает изменение колебательного вклада и $\sim 25\%$ от общего вклада – электронный вклад.

1.2. Основные методы исследования термически индуцированного спинового перехода в комплексах Fe(III)

Для полноценного исследования процесса термически индуцированного спинового перехода для соединений Fe(III) применяют комплекс физико-химических методов исследования, основанных на детектировании изменений, происходящих при переходе двух электронов с t_{2g} на e_g орбитали. Кратко обсудим основные методы исследования, которые были использованы в настоящей работе.

1.2.1. Магнетохимические методы исследования

Одним из самых распространенных и информативных методов исследования комплексов 3d металлов является магнитометрия, позволяющая экспериментально измерять молярную магнитную восприимчивость вещества как функцию температуры [16]. При данных измерениях изучаемый образец подвергается воздействию однородного внешнего магнитного поля. Вследствие чего в образце индуцируется намагниченность (M), которая может быть выражена как молярная магнитная восприимчивость. В свою очередь экспериментальная χ_M состоит из двух компонент: $\chi_M = \chi_p + \chi_{dia}$. Молярная парамагнитная восприимчивость $\chi_p > 0$ возникает из-за наличия неспаренных электронов у исследуемого вещества, то есть постоянного магнитного дипольного момента, который действует в направлении приложенного поля. Тогда как молярная диамагнитная восприимчивость (температурно-независимый или ван-фleckовский парамагнетизм) $\chi_{dia} < 0$ имеет противоположный знак по сравнению с χ_p и возникает вследствие взаимодействия замкнутых атомных электронных оболочек с внешним магнитным полем. Величину χ_{dia} можно учитывать посредством теоретических расчетов по аддитивной схеме Паскаля [17].

Для наиболее наглядного представления данных магнитных измерений при различной температуре, касающихся спинового перехода, приводят температурную зависимость произведения молярной магнитной восприимчивости на температуру: $\chi_M \cdot T = \left[\frac{M}{H \cdot \frac{m}{M_r}} \right] \cdot T$, где M – намагниченность образца (emu или Гс·см³), H – приложенное магнитное поле (Э), m – масса образца (г), M_r – молярная масса соединения (г/моль), T – температура (К).

Теоретическое значение $\chi_M \cdot T$ для ВС и НС состояний Fe(III) можно рассчитать по формуле: $\chi_M \cdot T = \frac{N_a \cdot g_{eff}^2 \cdot S(S+1) \cdot \mu_B^2}{3 \cdot k_B} \cdot T$, где N_a – постоянная Авогадро (моль⁻¹), g_{eff} – эффективный g-фактор, S – спин иона, μ_B – магнетон Бора (эрг/Гс), k_B – константа Больцмана (эрг/К). Если принять, что $\frac{N_a \cdot \mu_B^2}{3 \cdot k_B} \approx 0,12505$, а фактор Ланде для ВС и НС $g_{ВС/НС} \approx 2$, то для НС(S=1/2) Fe(III) $\chi_M \cdot T(НС) = 0,375 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ и ВС(S=1/2) Fe(III) $\chi_M \cdot T(ВС) = 4,377 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$. Соответственно, доля ВС фракции (γ_{ВС}) при спиновом

переходе вычисляется по формуле $\gamma_{\text{BC}} = \frac{\chi_M \cdot T - \chi_M \cdot T(\text{НС})}{\chi_M \cdot T(\text{ВС}) - \chi_M \cdot T(\text{НС})} \cdot 100\% = \frac{\chi_M \cdot T - 0,375}{4,377 - 0,375} \cdot 100\%$. Стоит отметить, что в литературе также встречаются случаи, когда кривая спинового перехода представлена как зависимость γ_{BC} от T [16] (Рисунок 7). Также для характеристики спинового перехода выделяют такой параметр, как температура полуперехода, обозначаемый $T_{1/2}$. Данная температура определяется, когда соотношение ВС и НС фракций равны друг другу и, соответственно, составляют 50%. Для случая спинового перехода, демонстрирующего широкий гистерезис, данная температура находится отдельно для режима нагрева ($T_{1/2}\uparrow$) и охлаждения ($T_{1/2}\downarrow$), а затем усредняется согласно формуле: $T_{1/2} = \frac{T_{1/2}\uparrow + T_{1/2}\downarrow}{2}$.

Для кривых спиновых переходов координационных комплексов Fe(III) принято выделять следующие типы (Рисунок 7):

- постепенный (затяжной) (a);
- резкий (b);
- с гистерезисом (c);
- ступенчатый (d);
- неполный (e).

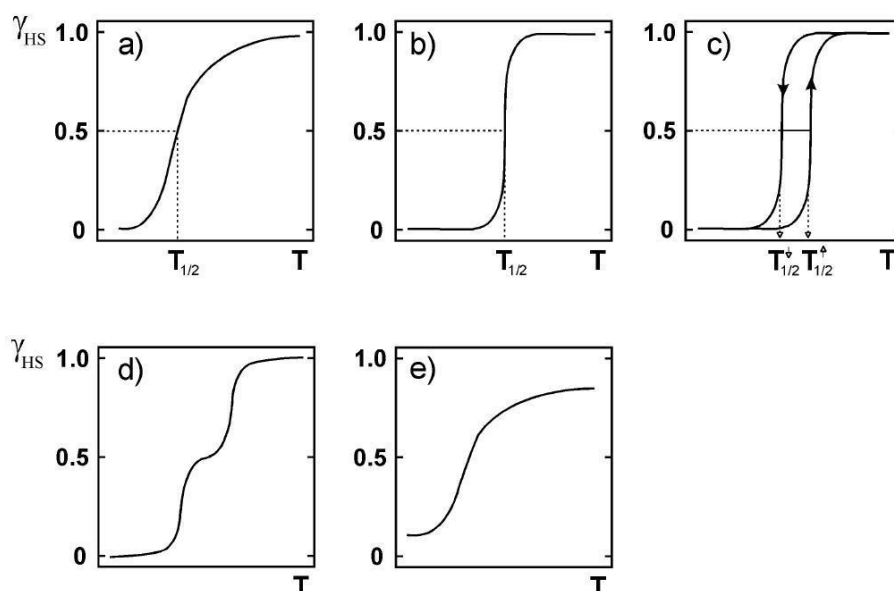


Рисунок 7 – Изображение основных типов кривых спинового перехода: a) постепенный b) резкий; c) с гистерезисом; d) двухступенчатый; e) неполный.

Заимствовано из [16]

Наибольший интерес для современной электронной техники представляют соединения, обладающие *b*, *c* и *d* типами СП. Поиск таких систем активно ведется в настоящее время.

Метод гамма-резонансной или мессбауэровской спектроскопии исследует сверхтонкие взаимодействия между ядрами и электронами с целью установления информации об электронных, магнитных и структурных свойствах изучаемого вещества. Изотоп ^{57}Fe , природная распространенность которого составляет 2,14%, является наиболее распространенным изотопом для ГРС. Данный метод является одним из наиболее информативных способов исследования спиновых переходов на координационных соединениях железа [16, 18]. Рассмотрим наиболее важные аспекты данного метода, использованные в настоящей диссертационной работе.

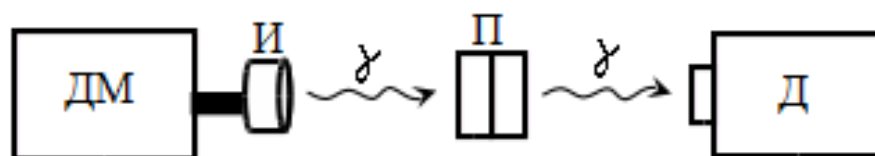


Рисунок 8 – Общая схема устройства гамма-резонансного спектрометра. ДМ – доплеровский модулятор, И – источник γ -излучения, П – исследуемый образец, Д – детектор

В качестве источника применяется изотоп ^{57}Co в Rh матрице, распадающийся по схеме электронного *K*-захвата ядром (период полураспада 272 дня). При распаде ^{57}Co испускается мягкое γ -гамма излучение, из которого посредством дискриминатора выделяется линия 14,4 кэВ, используемая для гамма-резонансных спектральных исследований. Сам источник крепится на доплеровский модулятор для того, чтобы за счет эффекта Доплера изменять энергию излучаемых γ -квантов источника для наблюдения их поглощения исследуемым образцом (Рисунок 8).

Наиболее значимыми параметрами для ГР спектра является квадрупольное расщепление ΔE_Q и изомерный/химический сдвиг δ . Квадрупольное расщепление возникает вследствие взаимодействия квадрупольного момента ядра с градиентом электрического поля. В случае рассматриваемых в настоящей работе ВС и НС комплексов Fe(III) , демонстрирующих дублеты, ΔE_Q обозначает расстояние между

двумя компонентами дублета. Изомерный сдвиг обусловлен электростатическим взаимодействием ядра с окружающим его электронами и проявляется как смещение центра тяжести спектра относительно нулевой скорости. Значение величины δ приводятся относительно металлического α -Fe, при этом источник и стандартный поглотитель находятся при одинаковой комнатной температуре (25 °C).

Спектры НС дублетов октаэдрических комплексов Fe(III) ($S=1/2$) при 296 К имеют значения изомерного сдвига δ в интервале 0,05 – 0,20 мм/с и характеризуются относительно большими значениями ΔE_Q в интервале 2,0 – 3,0 мм/с за счет вклада в ГЭП собственной несимметричной d электронной оболочки с положительной дыркой на t_{2g} орбитали, а также вклада в ГЭП ближайшей координационной сферы иона, рассматривающийся как точечные отрицательные заряды. Дублеты ВС комплексов Fe(III) при 296 К с симметричной $3d$ электронной оболочкой имеют значения изомерного сдвига δ в интервале 0,40 – 0,50 мм/с и относительно малыми значения $\Delta E_Q \leq 0,8$ мм/с, вследствие того, что вклад в ГЭП обусловлен только ближайшей координационной сферой.

В ГР спектре можно напрямую вычислять долю ВС фракции γ_{BC} согласно формуле: $\gamma_{BC} = \frac{I_{BC}}{I_{BC} + I_{HC}} \cdot 100\%$, где I_{BC} и I_{HC} интенсивности (площади) ВС и НС дублетов, соответственно. Стоит также отметить, что в ГРС относительная доля значений γ_{BC} систематически несколько ниже соответствующих магнитных данных. Фактор Лэмба–Мессбауэра НС фракции (f_{HC}), как правило, несколько выше, чем у ВС фракции (f_{BC}), что связано с различиями в длине связей Fe–лиганд и жесткости кристаллической решетки [19]. При низких температурах значения f_{HC} и f_{BC} почти равны друг другу, тогда как при повышении температуры, особенно выше комнатной температуры, разница между ними существенно возрастает, что может приводить к завышению НС фракции по отношению к ВС до ~10%.

1.2.2. Рентгеноструктурные исследования

Рентгеноструктурный анализ кристаллов координационных соединений Fe(III) широко применяется для подтверждения процесса спинового перехода [16]. При смене спинового состояния иона Fe(III) происходит удлинение координационных связей относительно НС состояния до ~10%. Для демонстрации эффекта устанавливают

структуру соединения при температуре до спинового перехода, при температуре полуперехода ($T_{1/2}$) и после полного перехода. При необходимости демонстрации гистерезиса также устанавливают структуры в режимах нагрева и охлаждения. Структуры при различных температурах, установленные для соединения, обладающего затяжным или неполным типом спинового перехода (Рисунок 7 *a* и *e*), в большинстве случаев демонстрируют изменение длин связей и углов координационного узла комплекса, а также параметров элементарной ячейки. Тогда как для соединений обладающих резким и/или ступенчатым переходом с большим гистерезисом (Рисунок 7 *b*, *c* и *d*) помимо вышеперечисленных изменений, может наблюдаться смена кристаллографической группы. Особое внимание уделяют исследованию межмолекулярных контактов и роли молекул растворителя (при его наличии) в кристаллической структуре. Такой анализ напрямую позволяет связать тип спинового перехода с особенностями кристаллической структуры изучаемого соединения.

Основываясь на структурных данных можно рассчитать теоретическую дифрактограмму, которая при сравнении с экспериментальной позволит сделать вывод о фазовой чистоте исследуемого поликристаллического образца, что является первостепенным при проведении всех физических измерений. При химическом синтезе координационных соединений Fe(III), обладающих спиновым переходом, весьма часто в конечном продукте присутствует несколько кристаллических фаз. Примеси других кристаллических фаз в поликристаллическом образце приводят к неверной интерпретации полученных экспериментальных данных.

Таким образом, установление структуры исследуемого соединения позволяет однозначно интерпретировать результаты измерения физических свойств, а также провести корреляции между структурой и магнитными свойствами, что в свою очередь способствует получению сведений, необходимых для целенаправленного дизайна переменных по спине координационных соединений Fe(III) с заданными свойствами.

1.2.3. Квантово-химические исследования в рамках ТФП

Теоретическое исследование переменных по спине октаэдрических комплексов Fe(III) с использованием ТФП с целью установления возможности протекания процесса спинового перехода, а также изучения особенностей электронного строения молекулы в

BC и HC состоянии, имеет ряд особенностей [16, 20, 21]. Рассмотрим наиболее важные аспекты квантово-химического моделирования для комплексов Fe(III), обладающих термически индуцированным спиновым переходом.

При протекании процесса ТСП ион металла в комплексе меняет свое спиновое состояние, поэтому точный расчет разности электронной энергии между BC и HC состоянием очень важен как для верной интерпретации экспериментальных данных, так и для предварительного экспериментального моделирования данного процесса. Основным критерием оценки возможности протекания процесса ТСП является близость полной энергии при 0 К HC $E_0(HC)$ к BC $E_0(BC)$ состоянию. Полная внутренняя энергия при 0 К (E_0) одного из спиновых состояний в свою очередь складывается из электронной энергии молекулы E_{el} и энергии нулевых колебаний E_{ZPV} , согласно формуле $E_0 = E_{el} + E_{ZPV}$. Так как ТСП является фазовым переходом первого рода, то изменение энтальпии для комплексов Fe(III), как правило, составляет $\Delta H_{BC-HC} = 10-20 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, а энтропии $\Delta S_{BC-HC} = 50-80 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}$. Таким образом, ТСП – это процесс управляемый энтропийным фактором, то есть при низких температурах комплекс существует в HC состоянии, а при повышении температуры переключается в термодинамически более выгодное BC состояние.

Для комплексов переходных металлов, содержащих до ста атомов, отсутствуют высокоуровневые расчеты *ab initio*, служащие эталоном, и поэтому о результатах расчета методом ТФП можно судить только в свете экспериментальных результатов [21]. Именно поэтому выбор подходящего обменно-корреляционного функционала при моделировании спинового перехода в октаэдрических координационных комплексах Fe(III) играет определяющую роль. Хорошо известно, что при проведении расчетов с использованием «чистых» GGA-функционалов, то есть без хартри-фоковского (ХФ) обмена, приводит к стабилизации HC состояния комплекса. Напротив, использование гибридных функционалов GH-GGA типа, имеющих, высокую долю ХФ обмена, приводит к стабилизации BC состояния. Можно отметить статьи, где было показано, что функционалы GGA типа OLYP и OPBE продемонстрировали возможность верного предсказания спинового перехода [22, 23]. Непосредственное решение проблемы стабилизации одного из спиновых состояний при использовании GGA и GH-GGA типов функционалов было предложено М. Райхером [20].

По мнению М. Райхера, квантово-химические расчеты спин-переменных комплексов с применением репараметризованных гибридных обменно-корреляционных функционалов плотности могут давать согласующиеся с экспериментом результаты. Под термином «репараметризация» понимается изменение доли ХФ обмена в исходном гибридном функционале. Данное предположение было подтверждено им на основе проведенных квантово-химических расчетов на примере комплекса $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$, посредством вариации доли ХФ обмена в популярном и хорошо зарекомендовавшем себя гибридном функционале B3LYP [24]. Оптимальные значения разности электронной энергии между ВС и НС состоянием для рассматриваемого комплекса были получены при доли ХФ равной 15 %. Полученный репараметризованный функционал B3LYP с 15 % ХФ обмена был назван B3LYP*. В [20] дана рекомендация использовать этот функционал для расчета спин-переменных комплексов $3d$ металлов, так как он наиболее корректно описывает разность энергии системы с двумя спиновыми состояниями.

Позднее выводы, сделанные ранее М. Райхером, были подтверждены в работе [25], где авторы пришли к заключению о том, что большинство гибридных обменно-корреляционных функционалов становятся более точными в оценке энергии ВС и НС состояний комплекса, когда ХФ обмен корректируется до 10-17 %.

1.3. Катионные комплексы $\text{Fe}(\text{III})$ на основе гексадентатных (N_4O_2) лигандов $\text{R-Sal}_2\text{trien}^{2-}$

В качестве лигандов, придающих спиновую бистабильность катиону переходного металла, используют основания Шиффа. Это широкий класс органических соединений с общей формулой: $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{NR}^3$, где азот связан с арильной или алкильной группой, но не с водородом ($\text{R}^3 \neq \text{H}$) [26].

Катионные комплексы $\text{Fe}(\text{III})$ с основаниями Шиффа $\text{H}_2\text{-R-Sal}_2\text{trien}$ (продукт конденсации триэтилентетрамина и соответствующего R -замещенного салицилальдегида) хорошо зарекомендовали себя в качестве соединений с ТСП (Рисунки 9 и 10). Для синтеза комплексов $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{R-Sal}_2\text{trien})]^+$ проводят реакцию комплексообразования депротонированного лиганда $\text{R-Sal}_2\text{trien}^{2-}$ с растворимой солью $\text{Fe}(\text{III})$. Депротонирование двух кислых протонов с феноксигрупп лиганда ($-\text{OH}$) осуществляется посредством реакции раствора $\text{H}_2\text{-R-Sal}_2\text{trien}$ лиганда с метилатом

натрия CH_3ONa . Образующийся при реакции комплексообразования октаэдрический координационный узел $\text{Fe}^{\text{III}}\text{N}_4\text{O}_2$ содержит два кислорода от депротонированных феноксигрупп, два иминных азота ($-\text{N}_{\text{im}}=$), образовавшихся в ходе реакции конденсации при синтезе лиганда, и два азота от триэтилететрамина ($-\text{N}_{\text{am}}-$) [27]. Впервые процесс ТСП для данных соединений был продемонстрирован в растворе при комнатной температуре в 1976 г. С этого момента координационные соединения на основе указанного лиганда стали идеальным объектом для изучения процесса ТСП [27,28].

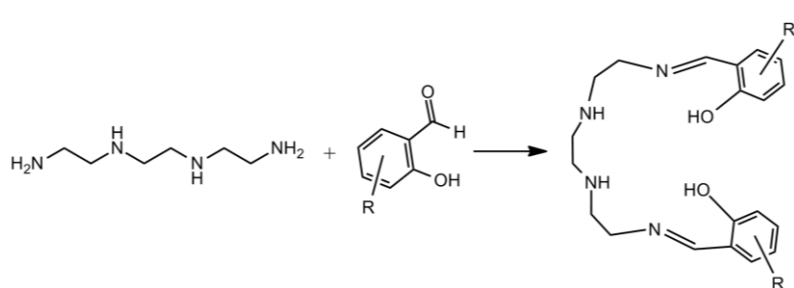


Рисунок 9 – Схема общей реакции получения лиганда $\text{H}_2\text{-R-Sal}_2\text{trien}$

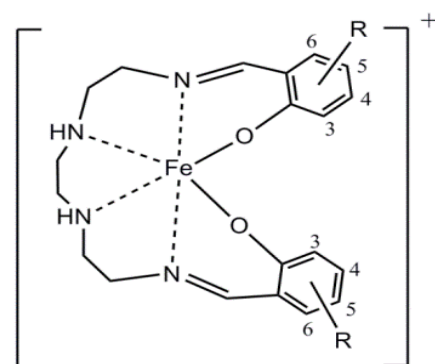


Рисунок 10 – Схема катиона $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{R-Sal}_2\text{trien})]^+$

Стоит отметить, что в работе [27] была также впервые продемонстрирована роль влияния заместителя в салицилальдегидном фрагменте $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{R-Sal}_2\text{trien})]^+$ на ТСП. Для исключения факторов влияния особенностей кристаллической структуры, исследования были проведены в растворе ацетона для ряда солей $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{R-Sal}_2\text{trien})]\text{PF}_6$ с $\text{R} = 5\text{-OMe-}$, H- , $3\text{-NO}_2\text{-}$, $5\text{-NO}_2\text{-}$ (Рисунки 10 и 11). Если принять значение 1.6 и 6 μB соответствующие НС и ВС состояниям, то доли ВС фракции в растворе при комнатной температуре были равны $\gamma_{\text{BC}}(5\text{-OMe-})=85\%$, $\gamma_{\text{BC}}(\text{H-})=68\%$, $\gamma_{\text{BC}}(3\text{-NO}_2\text{-})=49\%$, $\gamma_{\text{BC}}(5\text{-NO}_2\text{-})=19\%$. Для понимания сути эффекта заместителя лиганда необходимо рассмотреть π -резонансные структуры для $\text{N}_{\text{im}}\text{-Fe-O}$ хелатного цикла (Рисунок 12). На данных структурах отрицательный заряд размещается в 3-ем и 5-ом положениях салицилальдиминового кольца. Акцепторные заместители (например: $3/5\text{-NO}_2\text{-}$, 5-Cl- , 5-Br- и т. д.) уменьшают долю ВС фракции, то есть сдвигают температуру полуперехода $T_{1/2}$ в область более высоких температур. Поскольку данные заместители уменьшают эффект π -связывания феноксидной группы с d орбиталями железа, что влечет возрастание величины Δ_o . Донорные заместители (например: 3-OMe- , $t\text{-Bu}$ и т. д.), наоборот, сдвигают

температуру полуперехода $T_{1/2}$ в область более низких температур. Так как донорные заместители увеличивают эффект π -связывания феноксидной группы с d орбиталями железа, что ведет к уменьшению величины Δ_o . Позднее в обзорной статье [29] аналогичные корреляции были проведены для твердых поликристаллических образцов.

Таким образом, вариацией заместителя в салицилальдегиде можно регулировать температуру полуперехода ($T_{1/2}$) катионных комплексов $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{R-Sal}_2\text{trien})]^+$.

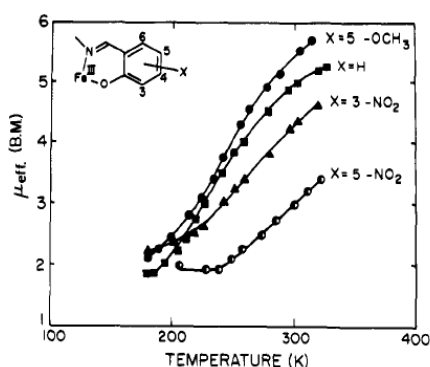


Рисунок 11 – Зависимость эффективного магнитного $\mu_{\text{эфф}}$ момента от температуры для растворов солей $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{R-Sal}_2\text{trien})]\text{PF}_6$ с $\text{R} = 5\text{-OMe-}, \text{H-}, 3\text{-NO}_2\text{-}, 5\text{-NO}_2\text{-}$ в ацетоне.

Заимствовано из [27]

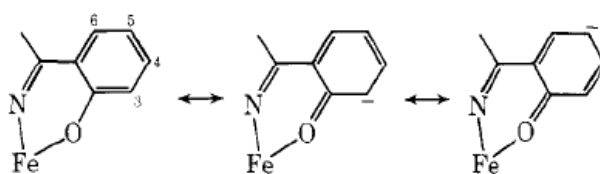


Рисунок 12 – π -резонансные структуры для $\text{N}_{\text{im}}\text{-Fe-O}$ хелатного цикла. *Заимствовано из [27]*

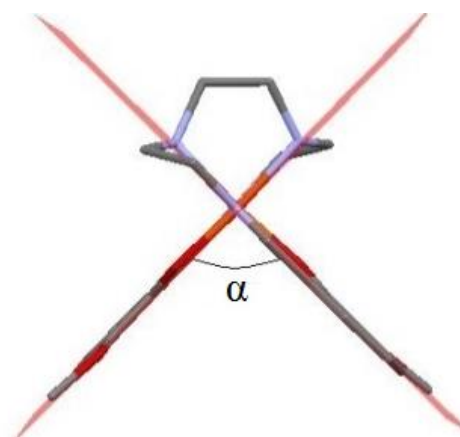
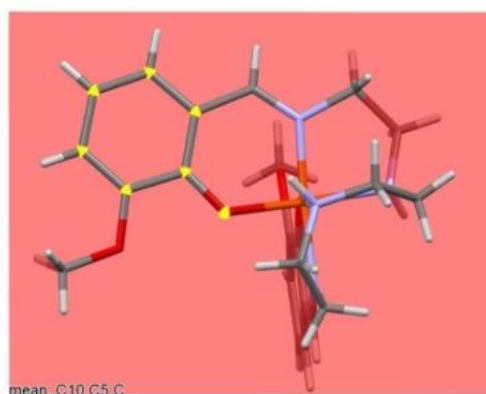


Рисунок 13 – Метод измерения угла α между фенокси-плоскостями на примере катиона $[\text{Fe}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$

При ТСП в катионах $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{R-Sal}_2\text{trien})]^+$ происходит удлинение координационных связей Fe(III)-лиганд [29]. Для данного типа катионов можно выделить следующую

тенденцию относительного увеличения длин связей: $\text{Fe-N}_{\text{am}}(\sim 10\%) > \text{Fe-N}_{\text{im}}(\sim 7\%) > \text{Fe-O}(\sim 1\%)$. Кроме того, в работах [28, 29] в качестве структурного признака, который является следствием удлинения связей в координационном октаэдре, было принято выделять еще и угол α между двумя феноксиплоскостями (Рисунок 13). Каждая феноксиплоскость содержит 6 атомов углерода ароматического кольца и 1 атом кислорода от гидроксигруппы салицилальдегидного фрагмента лиганда. На основании анализа структурных данных для $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{R-Sal}_2\text{trien})]^+$ были приняты следующие критерии относительно угла α : если магнитоактивный катион имеет значение $\alpha > 90^\circ$, то ион Fe(III) находится в ВС состоянии. Напротив, если магнитоактивный катион имеет значение $\alpha < 90^\circ$, то ион Fe(III) находится в НС состоянии. Значение $\alpha = 90^\circ$ соответствует «идеальной» форме координационного октаэдра и поэтому взято в качестве реперного значения.

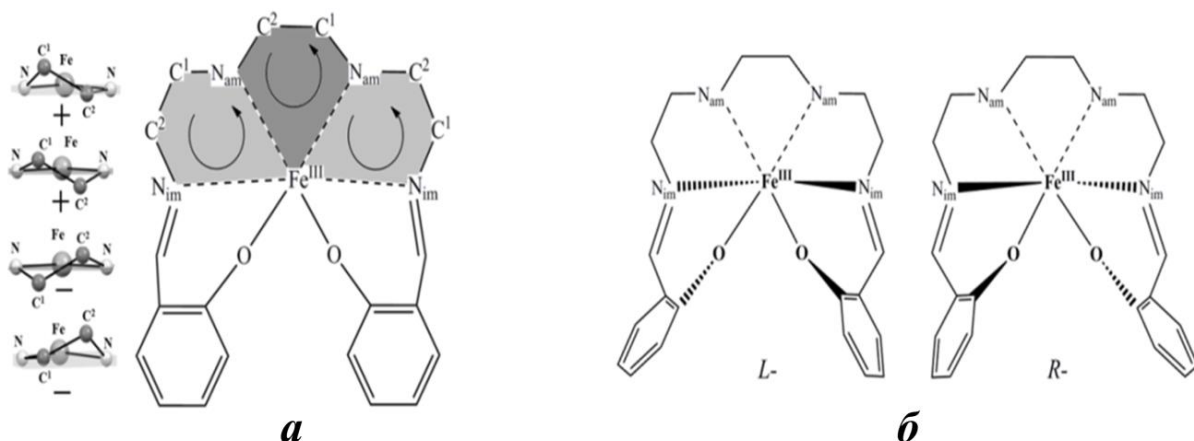


Рисунок 14 – а) Схема катиона $[\text{Fe}(\text{Sal}_2\text{trien})]^+$, демонстрирующая два варианта (+/–) ориентации этиленовых мостиков в среднем (светло-серый) и крайних (серый) циклах. Стрелками указано направление обхода. б) Схема *L*- и *R*- форм энантиомеров катиона $[\text{Fe}(\text{Sal}_2\text{trien})]^+$. Проекция представлена относительно плоскости O-Fe-O (выделено жирным шрифтом). *Заимствовано из [30]*

В работе [30] на основании квантово-химических расчетов нашей исследовательской группой было предложено в качестве критерия спинового состояния Fe(III) помимо удлинения связей координационного узла и изменения угла α также рассматривать конформационное состояние лиганда катиона $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{R-Sal}_2\text{trien})]^+$. Данная работа основывалась на отмеченной корреляции в КБСД между конформационным состоянием катиона и долей ВС фракции. В статье [30] был рассмотрен только катион

$[\text{Fe}(\text{Sal}_2\text{trien})]^+$, исходя из того обстоятельства, что больше всего экспериментальных данных и структур в КБСД было именно для него.

С целью классификации возможных конформаций лиганда в катионе $[\text{Fe}(\text{Sal}_2\text{trien})]^+$, рассматривали три пятичленных цикла: два $\text{Fe}(\text{N}_{\text{im}}/\text{N}_{\text{am}})_2(\text{CH}_2)_2$ и один $\text{Fe}(\text{N}_{\text{am}}\text{H})_2(\text{CH}_2)_2$ (Рисунок 14 а). В каждом цикле этиленовый мостик лиганда $(-\text{C}^1\text{H}_2-\text{C}^2\text{H}_2-)$ имеет две возможные ориентации: C^1 выше C^2 относительно плоскости $\text{N}-\text{Fe}-\text{N}$ (+) или C^1 ниже C^2 (-). В литературе также встречаются альтернативные обозначения конформации хелатного цикла δ и λ , что соответствует + и - [31]. Нумерация атомов углерода в цикле определяется движением против часовой стрелки начиная с атома Fe. Число возможных вариантов ориентации $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ в $[\text{Fe}(\text{Sal}_2\text{trien})]^+$ с учетом повторений равно $2^3=8$.

Все рассмотренные ниже кристаллические структуры с катионом $[\text{Fe}(\text{Sal}_2\text{trien})]^+$ присутствуют в виде двух энантиомеров в соотношении 1:1. Для удобства рассматривали *L*- и *R*- формы (фенокси-группа $\text{Ph}-\text{O}-\text{Fe}$ на нас слева и справа соответственно) (Рисунок 14б). В литературе можно встретить также альтернативные обозначения Δ и Λ , что соответствует *L*- и *R*- формам [31]. В данной работе классификация изомерии этиленовых мостиков, приведена для *L*-формы.

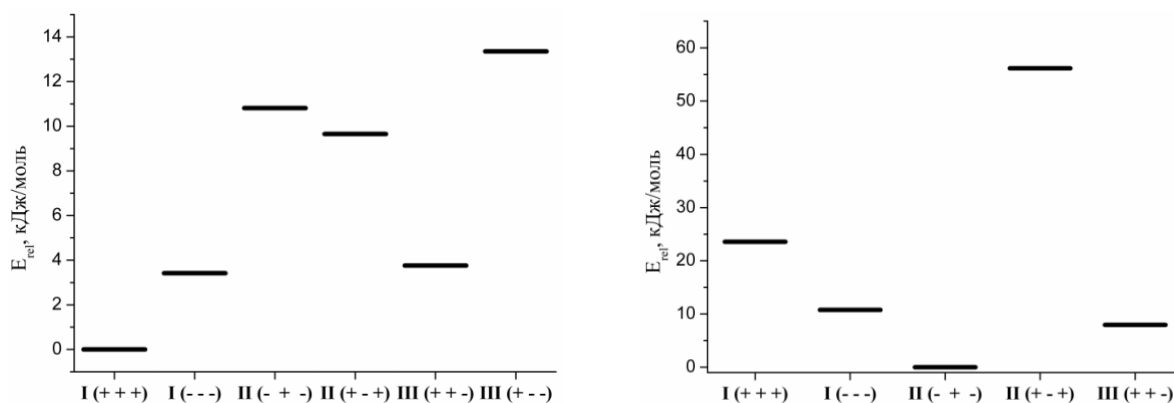


Рисунок 15 – Энергетическое распределение конформеров катиона $[\text{Fe}(\text{Sal}_2\text{trien})]^+$ для ВС (слева) и НС (справа) состояний. Значения энергии приведены относительно наиболее выгодных конформаций I(+++) для ВС ($S=5/2$) и II(-+-) для НС ($S=1/2$).

Согласно расчетам III(- - +) конформация для НС ($S=1/2$) состояния не является

энергетическим минимумом *Заимствовано из [30]*

В ходе квантово-химических расчетов было выделено 6 энергетических состояний $[\text{Fe}(\text{Sal}_2\text{trien})_2]^+$ с различной ориентацией $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (Рисунки 15 и 16). Данные состояния классифицировали по положению этиленовых мостиков в три класса: **I** (все три цикла имеют одинаковый знак), **II** (знак среднего цикла $\text{Fe}(\text{N}_{\text{am}}\text{H})_2(\text{CH}_2)_2$ отличается от знака крайних циклов), **III** (один крайний цикл и два оставшихся различаются по знаку между собой) (Рисунок 14).

Для всех конформаций катиона $[\text{Fe}(\text{Sal}_2\text{trien})]^+$ в обоих спиновых состояниях $\text{Fe}(\text{III})$ имеет октаэдрическое окружение N_4O_2 . Исключение составляет случай ВС состояния в конформации $\text{II}(+ - +)$, где $\text{Fe}(\text{III})$ имеет тригонально-призматическое окружение, данная конформация не встречается в КБСД. При переходе от НС к ВС состоянию $\text{Fe}(\text{III})$ увеличиваются длины связей координационного узла: главным образом $\text{Fe}-\text{N}_{\text{im}}$ и $\text{Fe}-\text{N}_{\text{am}}\text{H}$ на $\sim 10\text{-}12\%$, менее значительно изменяется связь $\text{Fe}-\text{O}$ на $\sim 2\text{-}2,5\%$. Расчетные значения характеристического угла α между фенокси-плоскостями изменяются в интервале $50,8^\circ\text{-}107,5^\circ$ для НС состояния и $81,8^\circ\text{-}113,6^\circ$ для ВС состояния (Рисунки 16 и 17). Геометрии катиона $[\text{Fe}(\text{Sal}_2\text{trien})]^+$ в ВС состоянии с углом $\alpha < 90^\circ$ и в НС состоянии с углом $\alpha > 90^\circ$ существуют, но они не являются энергетически выгодными.

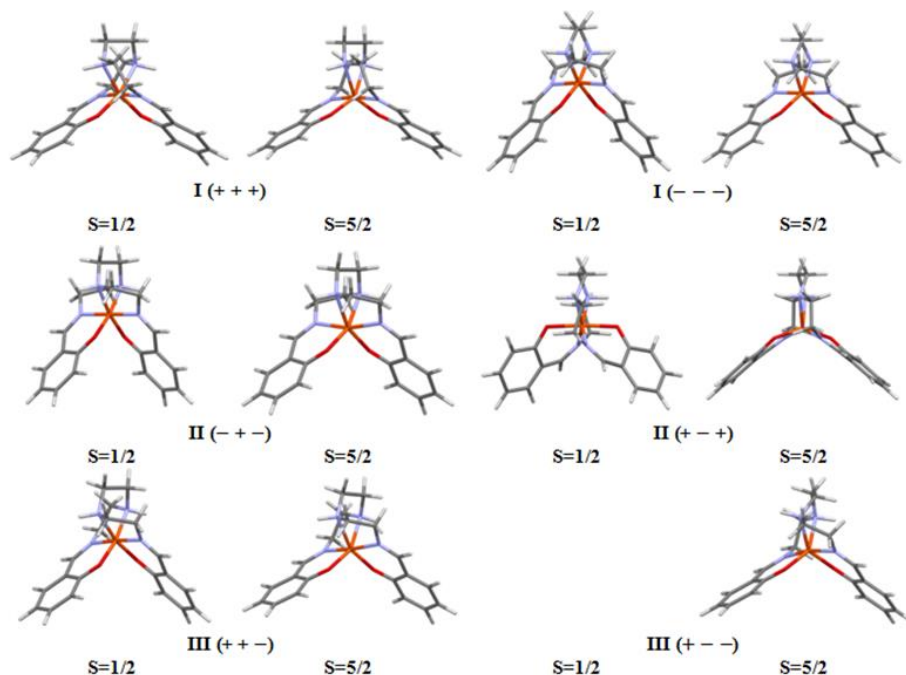


Рисунок 16 – Структуры оптимизированных конформеров катиона $[\text{Fe}(\text{Sal}_2\text{trien})]^+$ в НС и ВС состоянии. *Заимствовано из [30]*

Результат подтверждает сделанный ранее вывод, что при $\alpha < 90^\circ$ комплекс находится в НС состоянии, а при $\alpha > 90^\circ$ – в ВС состоянии. Для проанализированных 25 структур с катионом $[\text{Fe}(\text{Sal}_2\text{trien})]^+$ из КБСД этот критерий также выполняется [30].

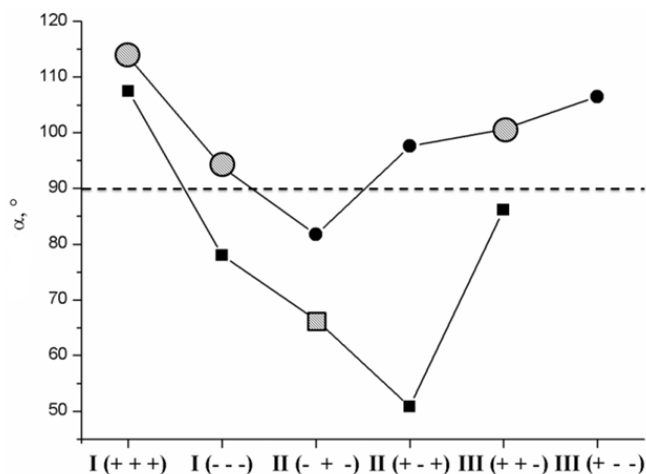


Рисунок 17 – Рассчитанные (B3LYP/6-311++G(d,p)) значения угла α между фенокси-плоскостями для конформеров $[\text{Fe}(\text{Sal}_2\text{trien})]^+$ комплекса в ВС(●) и НС (■) состояниях. Серым цветом выделены наиболее выгодные конформеры. Пунктирная линия обозначает значения угла $\alpha=90^\circ$, соответствующее «идеальному» октаэдру.

Заимствовано из [30]

Полученное конформационное распределение этиленовых мостиков из КБСД для структур с $[\text{Fe}(\text{Sal}_2\text{trien})]^+$ (Рисунок 18) в целом согласуется с энергетической диаграммой конформаций для ВС и НС состояний (Рисунок 15). НС состояние катиона $[\text{Fe}(\text{Sal}_2\text{trien})]^+$ в рассмотренных структурах реализуется только в конформации II(– + –). Согласно квантово-химическим расчетам, она является наиболее энергетически выгодной и отстоит от ближайшей конформации на 8 кДж/моль (Рисунок 15).

На основе анализа натуральных зарядов на феноксидной группе (O) для рассчитанных конформеров в [30] был сделан вывод о том, что за счет оптимальной конформации лиганда $\text{Sal}_2\text{trien}^{2-}$ реализуется высокая степень π -связывания для связи Fe–O в конформере II(– + –) со $S=1/2$, за счет чего он является энергетическим минимумом среди всех НС конформеров [32].

ВС состояние в рассмотренных структурах существует в конформациях I(+ + +), I(– – –) и III(+ + –). Расчеты подтверждают термодинамическую выгоду и близость по

энергии (до 4 кДж/моль) данных конформеров. Реализация той или иной конформации определяется особенностями кристаллической упаковки. Так в кристаллических структурах $[\text{Fe}(\text{Sal}_2\text{trien})]\text{ClO}_4$ [28], $[\text{Fe}(\text{Sal}_2\text{trien})]\text{PF}_6$ [28, 33], $[\text{Fe}(\text{Sal}_2\text{trien})]_2[\text{Mn}_2(\text{ox})_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ [34] и $[\text{Fe}(\text{Sal}_2\text{trien})][\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{ox})_3]\cdot \text{CH}_3\text{OH}$ [35] конформации I(+ + +), I(– – –) и III(+ + –) реализуются одновременно ввиду их энергетической близости.

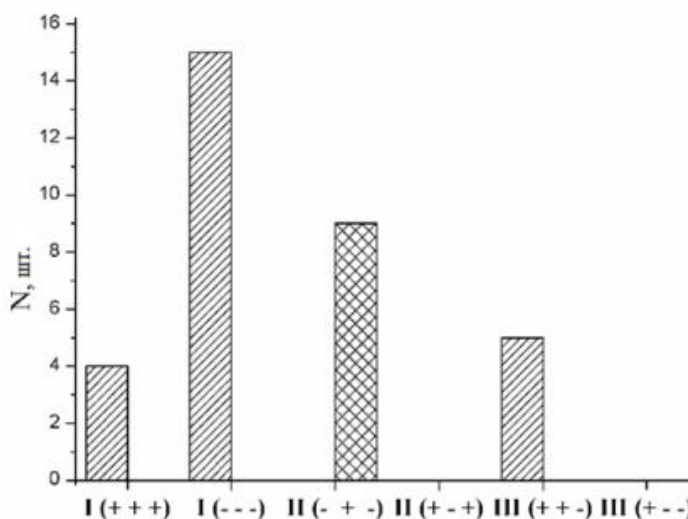


Рисунок 18 – Распределение конформеров $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Sal}_2\text{trien})]^+$ в КБСД для ВС (наклонная штриховка) и НС (квадратная штриховка) состояний. *Заимствовано из [30]*

Переходное состояние между конформерами $\text{II}(- + -) \leftrightarrow \text{III}(+ + -)$ при доли ВС фракции $\sim 40\%$ наблюдается в структуре $[\text{Fe}(\text{Sal}_2\text{trien})]\text{BPh}_4\cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ [36]: в крайнем цикле этиленовый мостик $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ лежит в одной плоскости с $\text{N}_{\text{im}}-\text{Fe}-\text{N}_{\text{im}}$ (0 + –). В кристаллических структурах $[\text{Fe}(\text{Sal}_2\text{trien})][\text{Ni}(\text{dcbdt})_2]$ [37] (0,565:0,435, $\gamma_{\text{BC}} \approx 85\%$), $[\text{Fe}(\text{Sal}_2\text{trien})][\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{ox})_3]\cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ [38] (0,56:0,44, $\gamma_{\text{BC}} \approx 50\%$) при 250 К и (0,58:0,42, $\gamma_{\text{BC}} \approx 80\%$) при комнатной температуре конформер $\text{II}(- + -)$ структурно разупорядочен с конформерами $\text{III}(+ + -)$ и $\text{I}(- - -)$.

Вероятно, наблюдающийся для большинства солей катиона $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{R-Sal}_2\text{trien})]^+$ постепенный и/или незавершенный спиновый переход без какого-либо гистерезиса [39] связан с особенностями кристаллической упаковки, которая может препятствовать переключению конформаций, то есть энергетической стабилизации одного из спиновых состояний. Тем не менее, существует пример соли на основе $[\text{Fe}(\text{Sal}_2\text{trien})]^+$ с редокс-активным анионом $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$: $[\text{Fe}(\text{Sal}_2\text{trien})][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$, которая демонстрирует резкий

одноступенчатый спиновый переход с $T_{1/2}=240$ К и широкой петлей гистерезиса в 30 К. При этом обменных магнитных взаимодействий между парамагнитными центрами катионов Fe^{+3} и формально Ni^{+3} ионами не наблюдалось [40].

Переменные по спину катионные комплексы $[\text{Fe}(\text{R-Sal}_2\text{trien})]^+$ активно применяются в создании новых гибридных соединений, дополнительно сочетающие проводящие свойства и магнитное упорядочение [34, 35, 41, 42]. Возможность дополнительной функционализации лиганда $\text{H}_2\text{-Sal}_2\text{trien}$ длинными алкильными заместителями в салицилальдегидном фрагменте или у $-\text{NH}-$ групп приводит к созданию новых амфифильных переменных по спину соединений [39, 43, 44].

Таким образом, комплексы $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{R-Sal}_2\text{trien})]^+$ представляют особый интерес для их использования в качестве переменной по спину компоненты гибридных систем за счет их высокой химической устойчивости и простоте молекулярного дизайна лиганда, позволяющим настраивать свойства спинового перехода. Особенность изменения конформации этиленовых мостиков лиганда при спиновом переходе для данных катионных комплексов может быть использована для разработки нового типа «переключаемого» лиганда для спин-переменных комплексов Fe(III) .

1.4. Анионные комплексы Fe(III) на основе тридентатных (ONS) тиосемикарбазонов замещенных *o*-оксибензальдегидов и пировиноградной кислоты

В целом можно выделить три типа координационных соединений Fe(III) : катионные, нейтральные и анионные. Наибольший интерес для создания гибридных систем представляют катионные и анионные комплексы, у которых есть возможность замены функционально неактивного аниона или катиона, соответственно. Катионные комплексы реализуются в случае, когда лиганд, координирующийся к Fe(III) , либо не имеет заряда, либо имеет отрицательный заряд $-q$, который частично «гасит» положительный заряд, то есть $|-q| < 3$. Анионные комплексы реализуются в случае, когда суммарный отрицательный заряд лиганда по модулю больше, чем заряд иона Fe(III) , то есть $|-q| > 3$. Катионные и нейтральные переменные по спину комплексы железа(III) изучены лучше, чем анионные комплексы. Следует отметить, что среди переходных

металлов с электронной конфигурацией d^4 - d^7 анионные комплексы с ТСП в настоящее время известны только для Fe(III) [3, 45, 46].

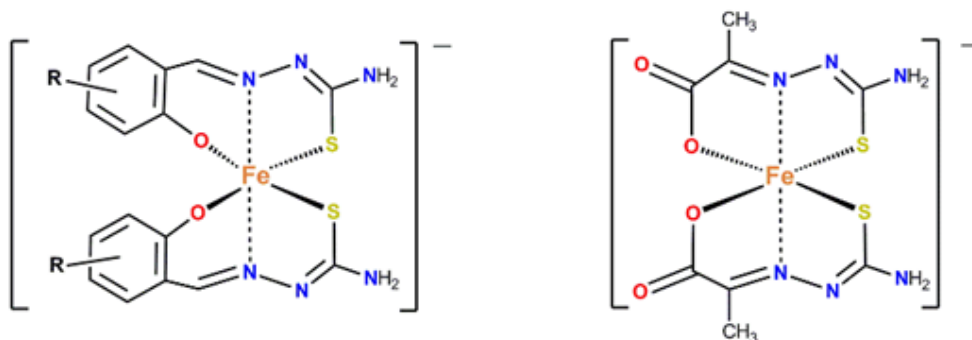


Рисунок 19 – Схема анионов $[\text{Fe}(\text{R-thsa})_2]^-$ (слева) и $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$ (справа), где R – заместитель в салициловом альдегиде

Впервые anomalous магнитное поведение (спиновый переход) анионных комплексов Fe(III) было обнаружено В.В. Зеленцовым с соавторами в 1970-х годах. В работах были описаны комплексы Fe(III) с основаниями Шиффа, полученные в результате реакции конденсации селено-/тиосемикарбазида (se-/th) с производными салицилового альдегида (sa) (se/thsa-комплексы) или пировиноградной кислоты (py) (thpy-комплексы) в водном растворе (Рисунок 19 и 20) [47].

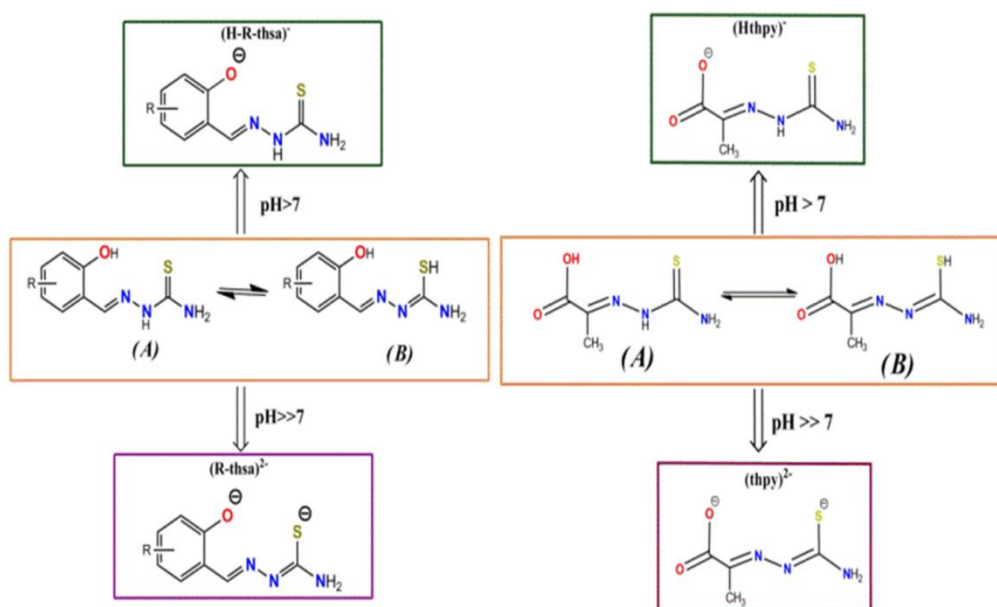
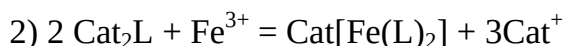


Рисунок 20 – Схема тион (А)/тиоловых (В) таутомеров и моноанионных и диаонных форм лиганда H_2 -thpy и H_2 -R-thsa

В зависимости от pH водного раствора реакционной среды $H_2\text{-R-thsa}$ и $H_2\text{thpy}$ лиганды (H_2L), где R – заместитель в салициловом альдегиде, могут образовывать катионные $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL})_2]^+$, нейтральные $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL})(L)]^0$ или анионные $[\text{Fe}(L)_2]^-$ типы координационных комплексов. Это связано с тем обстоятельством, что посредством pH раствора можно сдвигать равновесие тионовых и тиоловых таутомеров $H_2\text{-thpy}$ и $H_2\text{-R-thsa}$ лигандов. Так при значениях $\text{pH} > 7$ в растворе присутствуют обе формы таутомеров, тогда как при значениях $\text{pH} \gg 7$ присутствует только тиоловая форма лиганда (Рисунок 20).

Согласно методике [47], синтез анионных комплексов $[\text{Fe}^{\text{III}}(L)_2]^-$ проводят в водном щелочном растворе. На первом этапе происходит депротонирование двух кислых протонов с лиганда, как правило, при помощи однокислотного основания, с образованием дианионной формы лиганда L^{2-} . Затем добавляется водный раствор соли Fe(III) для реакции комплексообразования и получения конечного продукта – соли анионного комплекса Fe(III). В качестве катиона в конечной соли выступает тот катион, основание которого было взято для реакции депротонирования (см. схему реакции ниже).

Схема реакции:



За более чем 50 лет исследования анионных $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{R-thsa})_2]^-$ комплексов известно только десять структур с катионами щелочных металлов Li^+ (1 шт.), K^+ (2 шт.) и Cs^+ (5 шт.) и катионом аммония NH_4^+ (2 шт.) [46, 48-55] (Таблица III, Рисунок 21). Это связано с большими сложностями получения пригодных для РСА кристаллов, а также наличием различных полиморфных модификаций, получающихся при синтезе данных соединений, что дополнительно осложняет исследование соединений этого класса [53, 55]. Интересно также отметить, что ни одной кристаллической структуры анионного комплекса $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{R-thsa})_2]^-$ с катионом натрия Na^+ на сегодняшний день не известно. Исходя из данных в Таблице III можно выделить важную тенденцию влияния донорных и акцепторных заместителей во фрагменте салицилальдегида на спиновое состояние анионных комплексов $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{R-thsa})_2]^-$, также как и для катионных комплексов $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{R-}$

Sal₂trien)]⁺. Так, только в структурах № 1, 3-5, 7, 9, 10 (Таблица П1), содержащих акцепторные заместители в 5-ом положении фрагмента бензольного кольца, такие как Cl-, Br- и NO₂- можно отметить существование ТСП или НС состояния, как основного. В то время как для структур комплексов № 2, 6 и 9 (Таблица П1), не содержащих заместителя или содержащих донорный заместитель 3-ОМе-, наблюдается отсутствие спинового перехода и/или стабилизация ВС состояния, как основного.

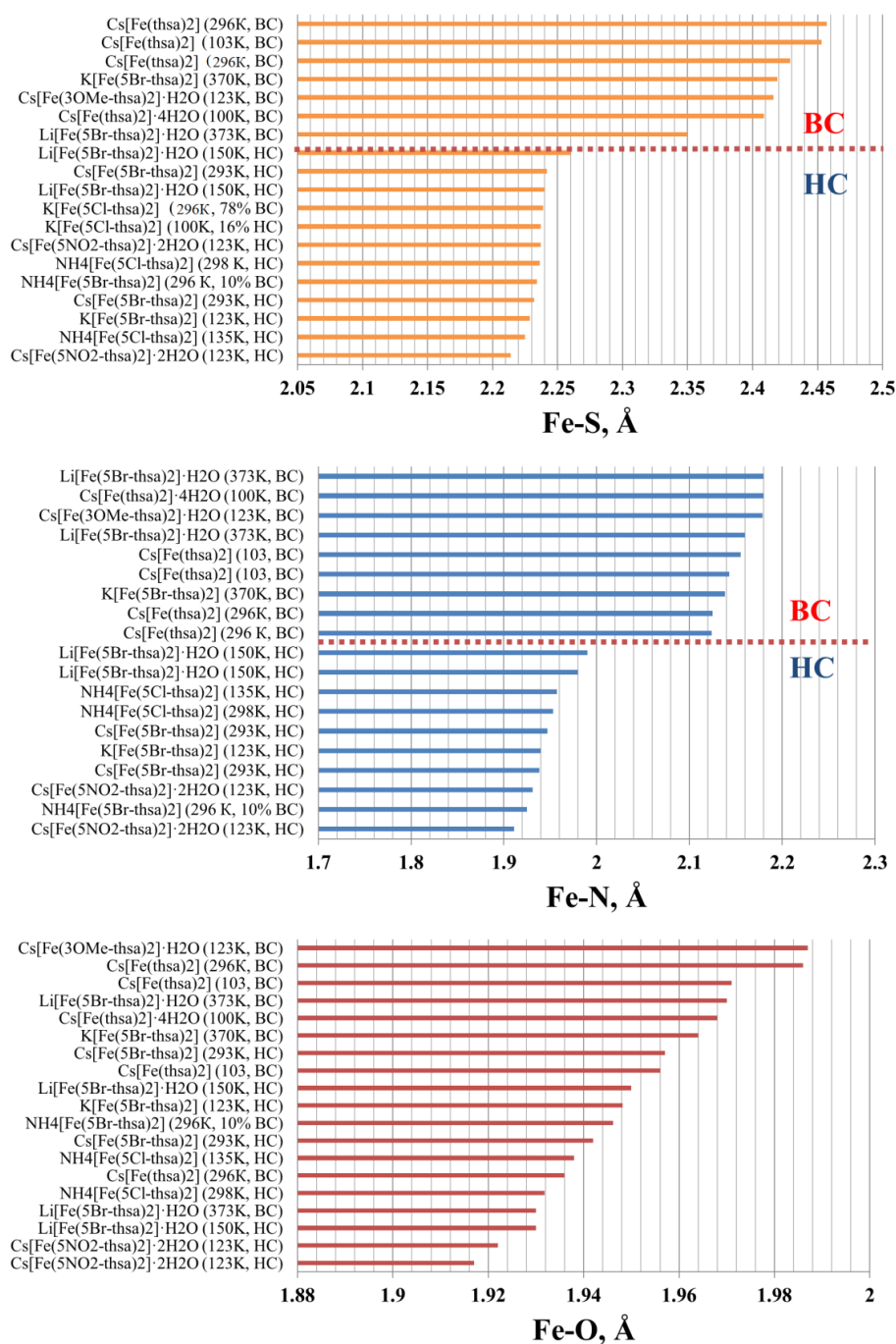


Рисунок 21 – Длины связей Fe–S/N/O для соединений из таблицы П1

В.В. Зеленцовым и соавторами в работе [47], исходя из анализа параметров ГР спектров для поликристаллических образцов комплексов этой серии без установленной кристаллической структуры, была отмечена тенденция влияния внешнесферного катиона на величину кристаллического поля. Замена одного катиона на другой, обладающего меньшей поляризующей способностью, для $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{thsa})_2]^-$ аниона, например Li^+ ($\text{Li}[\text{Fe}(\text{thsa})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) на Na^+ ($\text{Na}[\text{Fe}(\text{thsa})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), приводило к появлению процесса спинового перехода. В работе [47] также была исследована тенденция влияния смены координационного узла $\text{X}_2\text{N}_2\text{O}_2$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) для $\text{Fe}(\text{III})$ на возможность протекания спинового перехода на примере солей $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{thsa})_2]$ и $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{sesa})_2]$. Так, если хелат $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{thsa})_2]$ характеризуется только НС состоянием в температурном диапазоне 80–300 К, то для хелата $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{sesa})_2]$ отмечается присутствие ВС и НС состояний. Таким образом, замена серы на селен приводит к уменьшению величины расщепления d орбиталей $\text{Fe}(\text{III})$, и, как следствие, смещению температуры спинового перехода в более низкотемпературную область.

Основные параметры $\text{Fe}^{\text{III}}\text{--S/N/O}$ координационного октаэдра для известных структур thsa комплексов $\text{Fe}(\text{III})$ представлены на диаграммах (Рисунок 21). Для связей $\text{Fe}^{\text{III}}\text{--S/N}$ можно отметить характерное для ВС и НС комплексов бимодальное распределение. Характерная длина связи $\text{Fe}^{\text{III}}\text{--S}$ для комплексов в ВС состоянии 2,35–2,50 Å, тогда как для НС состояния это расстояние лежит в диапазоне 2,22–2,26 Å. Характерная длина связи $\text{Fe}^{\text{III}}\text{--N}$ для комплексов в ВС состоянии 2,12–2,18 Å, тогда как для НС состояния это расстояние лежит в диапазоне 1,91–1,99 Å. В среднем, удлинение связей $\text{Fe}^{\text{III}}\text{--N}$ и $\text{Fe}^{\text{III}}\text{--S}$ происходит на ~10%, относительно НС состояния. Для связи $\text{Fe}^{\text{III}}\text{--O}$ не наблюдается бимодального распределения. Длина связи монотонно увеличивается от НС к ВС состоянию в диапазоне значений 1,917–1,987 Å, при этом относительное удлинение связи не превосходит значения ~2 %. Отсутствие бимодального распределения для связи $\text{Fe}^{\text{III}}\text{--O}$ также указывает на тот факт, что длина этой связи в большей степени зависит от природы катиона и особенностей кристаллической упаковки, чем от спинового состояния иона $\text{Fe}(\text{III})$.

Одни из последних работ по исследованию солей $\text{Li}[\text{Fe}(5\text{-Br-thsa})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}[\text{Fe}(5\text{-Br-thsa})_2]$, выполнены исследовательскими группами под руководством проф. С. Флоке [45, 51] и проф. С. Канга [46], соответственно. Соль $\text{Li}[\text{Fe}(5\text{-Br-thsa})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

демонстрирует высокотемпературный обратимый ступенчатый спиновый переход $\text{HS} \leftrightarrow \text{VS}$ с широким значением гистерезиса равным 39 К и температурой полуперехода $T_{1/2} \approx 313$ К (Рисунок 22). Структура данной соли при 150 К и 373 К была решена на основе данных порошковой рентгенографии, так как не удалось получить кристалл данной соли, пригодный для рентгеноструктурного анализа [46]. Структура соли $\text{K}[\text{Fe}(\text{5-Br-thsa})_2]$ была исследована на кристалле в широком температурном интервале 123–370 К в режимах нагрева/охлаждения и представляет собой координационный 2D гетерометаллический полимер (Рисунок 23). Поликристаллический образец $\text{K}[\text{Fe}(\text{5-Br-thsa})_2]$ демонстрирует высокотемпературный спиновый переход с гистерезисом равным 69 К в интервале температур 358–289 К и температурой полуперехода $T_{1/2} \approx 323$ К (Рисунок 22). Авторы статьи относят высокую кооперативность перехода к наличию 2D полимерного мотива упаковки молекул.

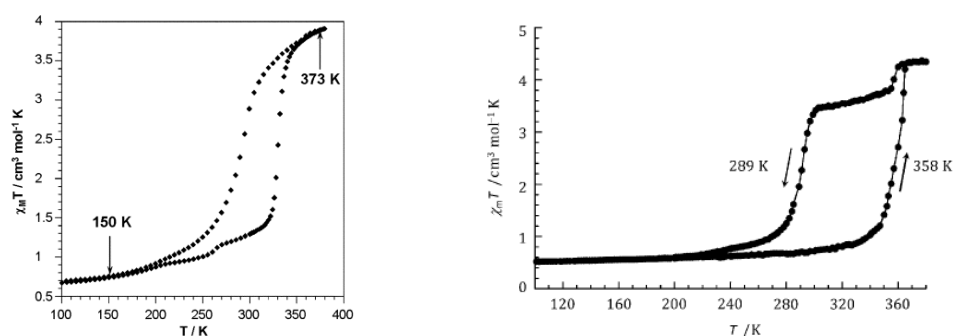


Рисунок 22 – Температурная зависимость произведения молярной магнитной восприимчивости на температуру $\chi_M T$ от температуры для $\text{Li}[\text{Fe}(\text{5-Br-thsa})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (слева) и $\text{K}[\text{Fe}(\text{5-Br-thsa})_2]$ (справа). *Заимствовано из [46, 51]*

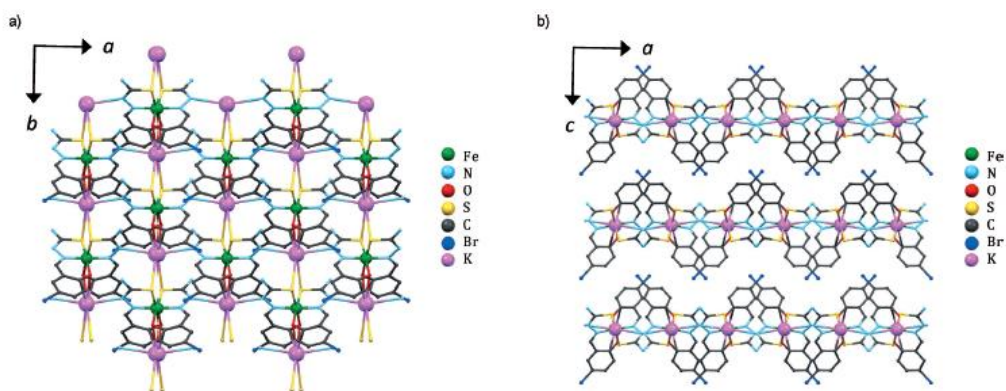


Рисунок 23 – Проекция кристаллической структуры $\text{K}[\text{Fe}(\text{5-Brthsa})_2]$. Вид: *a)* одного 2D-слоя и *б)* упаковки 2D слоев. *Заимствовано из [46]*

Для анионного комплекса Fe(III) на основе тиосемикарбазона пировиноградной кислоты $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$ к настоящему времени не известно ни одной кристаллической структуры. Из анионных комплексов тиосемикарбазона пировиноградной кислоты с октаэдрической координацией для переходного металла на сегодняшний момент известна только структура бариевой соли комплекса хрома(III) $\text{Ba}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{thpy})_2]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, описанная в 1971 году Г.Ф. Володиной с соавт. [56]. В 1972 году В.В. Зеленцовым и соавторами в работе [47] были исследованы только магнитные свойства трех поликристаллических солей на основе анионного комплекса $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$: $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{thpy})_2]$, $\text{Li}[\text{Fe}(\text{thpy})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}[\text{Fe}(\text{thpy})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Из трех исследованных солей в температурном диапазоне 80–300 К наиболее выраженный спиновый переход проявляет только соль $\text{K}[\text{Fe}(\text{thpy})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, тогда как для солей $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{thpy})_2]$ и $\text{Li}[\text{Fe}(\text{thpy})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при 300 К преобладает HS состояние.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Исходные вещества

1. Ацетонитрил (CH_3CN), фирма производитель: «ХИММЕД», чистота: «ХЧ», ТУ 2636-015-29483781-2010.

Проводили дополнительную очистку и сушку от воды (азеотропной примеси) и других примесей: CH_3CN выдерживали над свежeproкаленными молекулярными ситами, отфильтровали и кипятили с обратным холодильником над пятиокисью фосфора (P_2O_5) два раза, до исчезновения окраски ацетонитрила. Затем растворитель подвергали перегонке при атмосферном давлении и дополнительной перегонке над поташом. Использовалось не более 10 грамм P_2O_5 на литр ацетонитрила, поскольку избыток осушителя приводит к образованию геля, что затрудняет перегонку [61].

2. Диэтиловый эфир ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$), фирма производитель: «ХИММЕД», чистота: «ЧДА», ТУ 2600-001-45682126-06.

Проводили дополнительную очистку от примесей, так как продажный продукт всегда содержит некоторые количества спирта и воды. Эфир высушивали в течение двух дней над безводным CaCl_2 , отфильтровали, затем в него выдавливали натриевую проволоку, после чего производили кипячение с обратным холодильником в течение дня, далее эфир отгоняли [62].

3. Хлорид кальция (CaCl_2), фирма производитель: «ХИММЕД», чистота: «Ч», ТУ 6-09-4711-8.

В роли осушителя использовали хлорид кальция безводный, для этого производили предварительное прокаливание в муфельном шкафу при $600\text{ }^\circ\text{C}$.

4. Фосфорный ангидрид (P_2O_5), фирма производитель: «Спектрохим», чистота: «Ч», ТУ-6-09-4173-85.

5. Лития гидроксид моногидрат ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$), фирма производитель «Aldrich», чистота: 99%, $M_r = 41,96\text{ г/моль}$.

6. Калия гидроксид (KOH), фирма производитель «Aldrich», чистота: 99%, $M_r=56,11\text{ г/моль}$.

7. Нитрат железа(III) 9-ти водный ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$), фирма производитель «Aldrich», чистота: 99%, $M_r = 404,00\text{ г/моль}$.

8. Метилат натрия, 0,5 М раствор в метаноле (CH_3ONa), $\rho=0,809\text{ г/мл}$ при $25\text{ }^\circ\text{C}$, фирма производитель: «Aldrich», $M_r=54,02\text{ г/моль}$.

9. Триэтилететрамин ($\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_2\text{-NH-(CH}_2)_2\text{-NH-(CH}_2)_2\text{-NH}_2$, trien), $\rho = 0,982\text{ г/мл}$ при $25\text{ }^\circ\text{C}$, фирма производитель: «Aldrich», чистота: 97%, $M_r = 146,24\text{ г/моль}$.

10. 2-гидрокси-3-метоксисалицилальдегид ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$, 3-OMe-Sal), фирма производитель: «Aldrich», чистота: 99%, $M_r = 152,15\text{ г/моль}$.

11. 2-гидрокси-5-хлорсалицилальдегид ($\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}_2$, 5-Cl-Sal), фирма производитель: «Aldrich», чистота: 99%, $M_r = 156,57\text{ г/моль}$.

12. Тиосемикарбазид ($\text{NH}_2\text{CSNHNH}_2$, th), фирма производитель «Aldrich», чистота: 99%, $M_r = 91,14\text{ г/моль}$.

13. Пировиноградная кислота (CH_3COCOON , py), фирма производитель «Aldrich», чистота: 98%, $M_r = 88,06\text{ г/моль}$.

14. Соль $[(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Fe}(\text{tdas})_2]$ предоставлена проф. Л. Пилия и проф. П. Деппано (Университет Кальяри, Италия), $M_r = 594,77\text{ г/моль}$.

2.2. Методики идентификации и исследований

2.2.1. Элементный анализ

Определение содержания элементов С, Н, N и S в исследуемых образцах производилось в центре коллективного пользования (ЦКП) ФИЦ ПХФ и МХ РАН на приборе «Vario MICRO Cube» Elementar GmbH Analysis Service методом сжигания при 1150°C в избытке чистого кислорода с последующим восстановлением оксидов и разделением на хроматографической колонке. Определение элементов осуществлялось на основе их содержания в продуктах сгорания. Итоговые значения содержания элементов усреднялись на основе значений для 3-х навесок исследуемого образца.

2.2.2. Рентгеноспектральный микроанализ

Рентгеноспектральный микроанализ проводился в ЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН на аналитическом автоэмиссионном электронном микроскопе Zeiss Supra-25 с электронно-оптической колонкой Gemini при увеличении от 600× до 6200× в зависимости от образца и энергии электронного пучка 9,7–20 кэВ. Глубина проникновения луча в образец составляла 1–3 мкм.

2.2.3. Термический анализ

Температуру плавления и начало термического разложения определяли с использованием прибора BÜCHI Melting Point B-540.

Термогравиметрический анализ образцов проводился в ЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН на синхронном термическом анализаторе ДСК и ТГА STA 449 F3 Jupiter + QMS 403 Aëolos Quadro с подключенным через линию переноса веществ масс-спектрометром, производитель NETZSCH-Gerätebau GmbH (Германия). Данный синхронный анализатор позволяет одновременно проводить термогравиметрию, дифференциальную сканирующую калориметрию и масс-спектрометрию. Навеску образца (8–10 мг) запрессовывали в тигель из оксида алюминия. Термогравиметрический анализ проводили в токе аргона высокой чистоты со скоростью 12 мл/мин, скорость нагрева составляла 10 °С/мин, а температурный интервал – от 25 до 400°C.

2.2.4. ИК спектроскопия

ИК спектры регистрировали при комнатной температуре в диапазоне 4000–400 см^{-1} за 50 сканов с разрешением 4 см^{-1} на ИК Фурье спектрометре Bruker модель Vertex 70 V (Германия) с использованием ослабленного полного внутреннего отражения на приставке Platinum-ATR (Bruker) с кристаллом алмаза, без предварительной пробоподготовки в центре коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

2.2.5. ГРС на ядрах ^{57}Fe

Гамма-резонансные спектры поглощения на ядрах ^{57}Fe комплексов **1**, **2**, **4** и **5** были сняты в ЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН с помощью спектрометра WissEl (Германия). Спектры, измеренные при низких температурах, были зарегистрированы с помощью проточного гелиевого криостата CF-506 (Oxford Instruments). Для обработки и анализа ГР спектров применялась программа SIRIUS [63].

Образец **3** был исследован на спектрометре MS-1104Em в температурном диапазоне от 6 до 440 К. Для получения спектров в диапазоне температур 6–83 К использовался гелиевый криостат замкнутого цикла фирмы Janis Research. В диапазоне температур 83–300 К использовался малогабаритный криогенный комплекс ВНИИФТРИ. В диапазоне температур 300–440 К использовалась мессбауэровская резистивная печь МРП-750К. Для обработки и анализа мессбауэровских спектров применялся программный код SpectrRelax [64].

Оба спектрометра работали в режиме постоянного ускорения с треугольным законом изменения скорости. Анализировался суммарный спектр, полученный сложением спектров прямого и обратного хода движения. ^{57}Co в матрице Rh был использован в качестве источника γ -квантов. Значения изомерных сдвигов приведены по отношению к $\alpha\text{-Fe}$. Источник γ -квантов и стандартный поглотитель находились при комнатной температуре.

2.2.6. Статическая магнитная восприимчивость

Статическая магнитная восприимчивость поликристаллических образцов **2**, **3** и **4** была исследована на кафедре низких температур и сверхпроводимости физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова на магнитометре Quantum Design PPMS – 9Т в

интервале температур 2–400K в модах нагрева и охлаждения со скоростью нагрева 2 K/мин в поле $B=0,1$ Т.

2.2.7. Рентгеноструктурный анализ

Параметры элементарной ячейки кристаллов и экспериментальный набор интенсивностей отражений для образцов **1**, **2**, и **4** были получены на четырехкружном дифрактометре с CCD детектором «Oxford Diffraction GeminiR» (MoK_α излучение $\lambda=0,71073$ Å, ω -сканирование, графитовый монохроматор) в лаборатории сектора элементного и структурного анализа ИФТТ РАН. Коррекция интенсивностей дифракционных отражений на поглощение проводилась по алгоритму SCALE3 ABSPACK программы CrysAlisPro [65]. Структуры определены с помощью программы Superflip [66] и уточнены методом наименьших квадратов с использованием программы SHELXL-97 [67]. Все неводородные атомы уточнялись в анизотропном приближении. Атомы водорода были заданы геометрически с тепловыми параметрами $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{экв}}$ соответствующего атома C и N.

Данные рентгеноструктурного анализа кристаллов для комплекса **3** были собраны на экспериментальной станции «Белок» Курчатовского специализированного источника синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов» [68, 69]. Последовательность температур в режиме нагрева $100 \text{ K} \rightarrow 250 \text{ K} \rightarrow 300 \text{ K} \rightarrow 400 \text{ K}$. Эксперимент при 100 K проводился при $\lambda = 0,7927$ Å, другие эксперименты проводились с использованием $\lambda = 0,7454$ Å. При всех этих температурах были собраны полные наборы данных. Наборы 2D монокристаллических дифрактограмм были получены с использованием детектора Rayonix SX165 CCD в прямой геометрии с плоскостью детектора перпендикулярной лучу. Использовался режим ϕ -сканирования с диапазоном 1° . Картины были проиндексированы, проинтегрированы и масштабированы с использованием пакета программ XDS [70]. Кристаллическая структура расшифрована с использованием программы SHELXT [67]. Структурная модель исследована с помощью программы Olex 2 [71]. Программа SHELXL была использована для полноматричного уточнения методом наименьших квадратов с анизотропным смещением всех атомов, отличных от водорода. Водороды, не участвующие в водородных связях, были помещены в рассчитанные позиции и уточнены в рамках модели «наездника». Атомы водорода,

участвующие в водородных связях, выявлены на картах остаточной электронной плотности и уточнены.

2.2.8. Рентгенофазовый анализ

Порошкограммы образцов были измерены в лаборатории сектора элементного и структурного анализа ИФТТ РАН с помощью порошкового дифрактометра Siemens D500 (образцы **1**, **2**) Rigaku SmartLab SE (образец **3**) с линейным детектором при комнатной температуре в монокристаллической кювете с шагом $0,02^\circ$ и $\text{CuK}_{\alpha 1}$ излучением $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$.

Рентгенофазовый анализ поликристаллического образца **3** был проведен на канале Курчатовского специализированного источника синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов» [68] с использованием монохроматического излучения с длиной волны $0,8000 \text{ \AA}$ и размером пучка 400 мкм . Образец помещался в криопетлю Hampton Research размером 300 мкм и постоянно вращался вокруг горизонтальной оси во время измерения, что позволяло усреднять дифрактограммы по случайным ориентациям кристаллов. Дифрактограммы снимались 2D позиционно-чувствительным CDD детектором Rayonix SX165, который располагался перпендикулярно синхротронному лучу на расстоянии 150 мм . Использовалась геометрия Дебая-Шеррера (пропускание). Время экспозиции составляло 5 мин . Для калибровки расстояния образец-детектор использовалась экспериментальная картина эталонного поликристаллического образца LaB_6 (NIST SRM 660a), измеренная в идентичных условиях. Определение параметров элементарной ячейки, проверку пространственной группы и фазовой чистоты образца проводили методом уточнения по Ле-Бейлю с использованием программного пакета Jana2006 [73].

Серии порошковых дифрактограмм при различных температурах измеряли на той же установке, оснащенной прибором Oxford Cryosystems Cryostream LT. Шаг температуры составлял $4,41 \text{ К}$. Параметры элементарной ячейки уточняли по угловым положениям отдельных рефлексов с помощью программного пакета DiAna 3.0 [68].

2.2.9. Рентгеновская абсорбционная спектроскопия EXAFS и XANES

Спектры Fe K-края XANES и EXAFS для образца 3 были измерены при 300 К на линии конструкционного материаловедения Курчатовского специализированного источника синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов» [74]. Спектры измерялись в режиме пропускания с использованием двух ионизационных камер, заполненных соответствующими смесями Ar/N₂, обеспечивающими 20% и 80% поглощения. Энергетическое положение Si(111)-монокроматора с вырезом канала калибровали по спектру фольги Fe (максимум $d\mu/dE$ при $E = 7112$ эВ). Количественный анализ данных был проведен с использованием пакета программ IFEFFIT с *ab initio* фотоэлектронными фазовыми и амплитудными функциями FEFF [75].

2.2.10. Квантово-химические расчеты

Квантово-химические расчеты в теории функционала плотности проводились с использованием вычислительного пакета Gaussian09 [76] на базе вычислительного центра ФИЦ ПХФ и МХ РАН (г. Черноголовка, Московская обл., Россия). Координаты атомов для стартовых геометрий рассматриваемых соединений были взяты из данных рентгеноструктурного анализа. Расчеты комплексов Fe(III) проводились с неограниченной волновой функцией. Оптимизация геометрии была выполнена без каких-либо ограничений по симметрии. Молекулярная геометрия, молекулярные орбитали, электронные энергии и частоты колебаний были рассчитаны с использованием валентно-расщепленных базисов Попла: 6-31G(d,p) или 6-311++ G(d,p) [77]. Полные электронные энергии E_0 ($E_0 = E_{el} + E_{ZPV}$) были рассчитаны путем объединения электронных энергий, с энергиями нулевых колебаний. Минимумы энергии для всех оптимизированных структур были подтверждены отсутствием мнимых колебательных частот. Натуральные атомные заряды были рассчитаны с помощью модуля NBO 3.1. [78] встроенного в Gaussian09.

В случаях структур молекул, где оптимизация выполнялась в базисе 6-31G(d,p), для расчета конечной электронной энергии (E_{el}) были использованы одноточечные расчеты с использованием базисного набора 6-311+G(2df,2p). Полные электронные энергии были рассчитаны путем объединения электронных энергий, рассчитанных с

помощью одноточечного расчета, с энергиями нулевых колебаний, рассчитанных в базисе 6-31G(d,p).

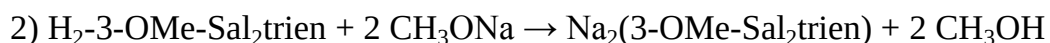
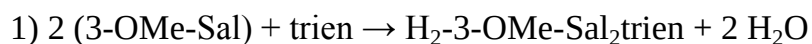
Параметр обменного взаимодействия J между двумя парамагнитными центрами оценивался методом «нарушенной симметрии» [79-81]. Отрицательное значение J соответствует антиферромагнитному взаимодействию.

2.3. Методики синтеза комплексов Fe(III) на основе гекса- (N_4O_2) и тридентатных (ONS) лигандов

2.3.1. Синтез $[Fe(3-OMe-Sal_2tien)]NO_3 \cdot H_2O$ (1)

Соединение **1** синтезировали по модифицированной методике, описанной в [27], без выделения лиганда – гексадентатного основания Шиффа H_2 -3-OMe-Sal₂tien. На первом этапе, с целью получения лиганда H_2 -3-OMe-Sal₂tien, раствор триэтилентетрамина ($C_6H_{18}N_4$, 10 ммоль в 10 мл метанола) по каплям добавляли к раствору 2-гидрокси-3-метоксисалицилальдегида ($C_8H_8O_3$, 20 ммоль в 40 мл метанола) при перемешивании (Рисунок 9, см. ниже реакция №1). Далее, к полученному раствору лиганда жёлтого цвета медленно добавляли раствор метилата натрия (CH_3ONa , 20 ммоль в 50 мл метанола) с целью депротонирования -ОН групп и получения натриевой соли лиганда $Na_2(3-OMe-Sal_2tien)$ (см. ниже реакция №2). Затем для проведения реакции комплексообразования при сильном перемешивании по каплям добавляли раствор девятиводного нитрата железа(III) ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 10 ммоль в 25 мл метанола) (см. ниже реакция №3). Образовавшийся темно-фиолетовый раствор, отфильтровывали горячим и оставляли на медленное испарение при комнатной температуре. После испарения растворителя, получившийся осадок отфильтровывали, промывали эфиром (Рисунок 24a). Выход реакции: 37,5 %. Элементный анализ (%). Найдено: С: 47,73; Н: 5,25; N: 12,74. Рассчитано для $C_{22}H_{30}FeN_5O_8$ ($M_r = 548,35$ г/моль): С: 48,18; Н: 5,47; N: 12,77.

Схема описанных реакций:



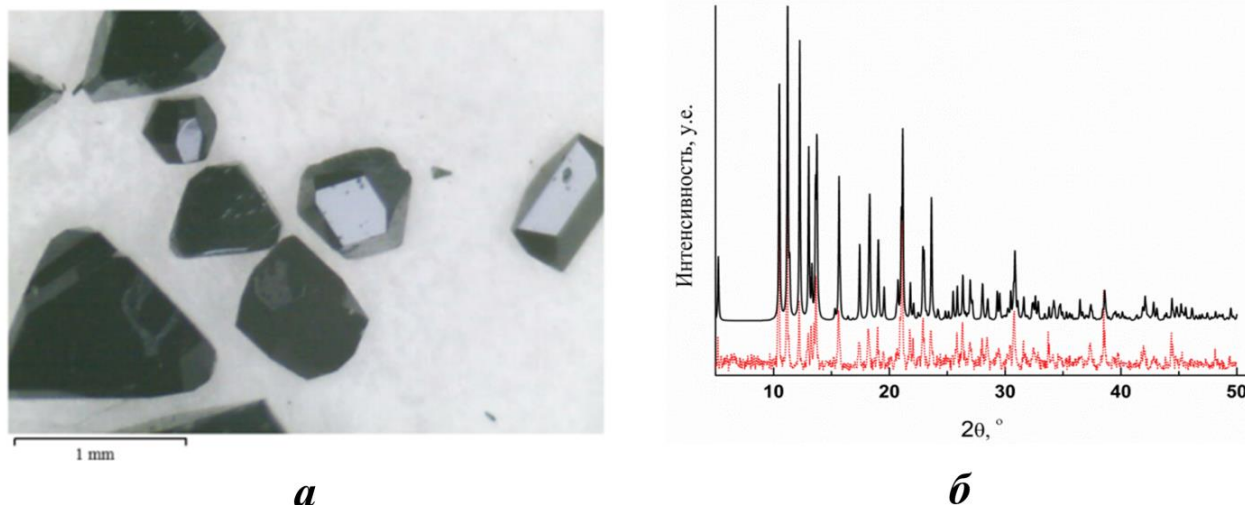
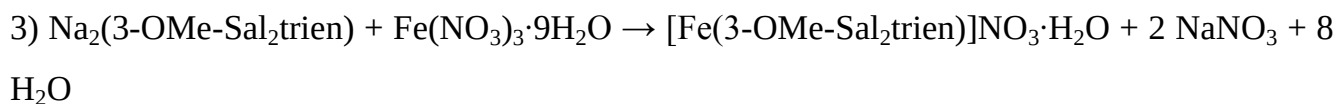


Рисунок 24 – *а)* Фото поликристаллического образца $[\text{Fe}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**). Масштаб в 1 мм указан в нижнем левом углу фото. *б)* Сопоставление экспериментальной и расчетной (для структуры при 293 К) дифрактограмм для **1**

Перед измерением ГР спектров для поликристаллического образца **1** была снята дифрактограмма с целью подтверждения однофазности исследуемого образца. Из сравнительного анализа экспериментальной и расчетной (для структуры при 293 К) дифрактограмм можно заключить, что исследуемый образец однофазен (Рисунок 24б) [см. пункт 3.2.].

2.3.2. Синтез $[\text{Fe}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})][\text{Fe}(\text{tdas})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**2**)

Соединение **2** синтезировали посредством реакции ионного обмена между $[\text{Fe}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**) и $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Fe}(\text{tdas})_2]$ в ацетонитрильном растворе. К перемешиваемому раствору $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Fe}(\text{tdas})_2]$ ($\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{N}_5\text{S}_6\text{Fe}$, 84 мг, 0,15 ммоль) в 15 мл CH_3CN по каплям добавляли раствор **1** (82 мг, 0,15 ммоль) в 10 мл CH_3CN . Реакционную смесь дополнительно перемешивали при нагревании в течение 10 минут, затем фильтровали через бумажный фильтр и охлаждали в холодильнике. Через 2 суток появившийся черный поликристаллический осадок отфильтровывали от маточного раствора, промывали охлажденным ацетонитрилом и сушили в вакууме над P_2O_5 при комнатной температуре. Выход реакции: 88,14 %. Элементный анализ (%). Найдено: С:

39,00; H: 3,58; N: 14,57; S: 22,30. Рассчитано для $C_{28}H_{31}Fe_2N_9O_4S_6$ ($M_r = 861,68$ г/моль):
C: 39,02; H: 3,60; N: 14,63; S: 22,28. РСМА: найдено/рассчитано Fe/S = 2:6.

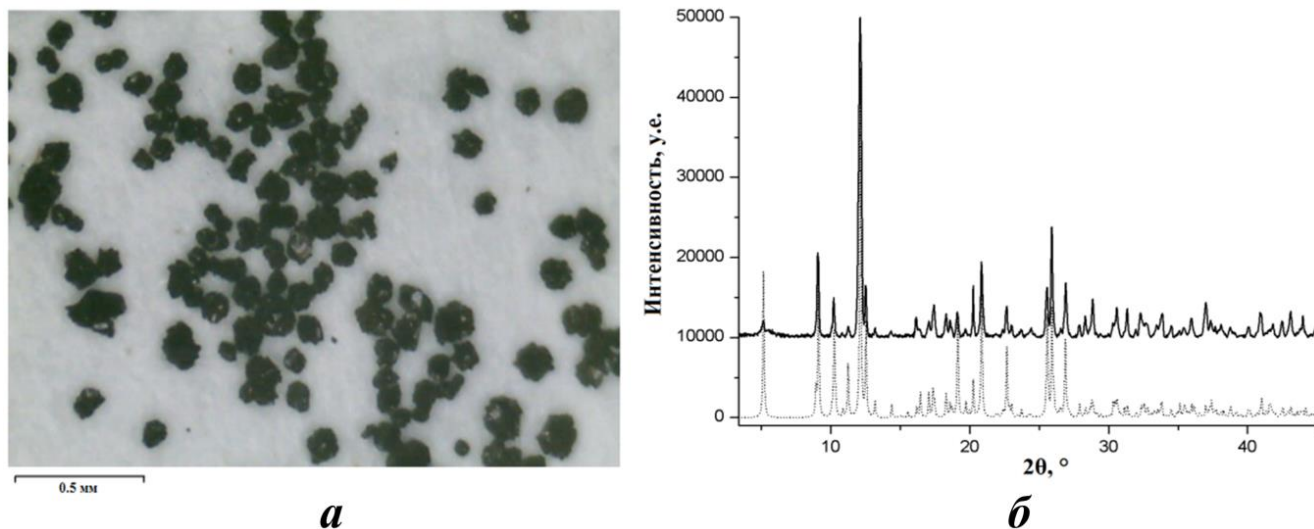
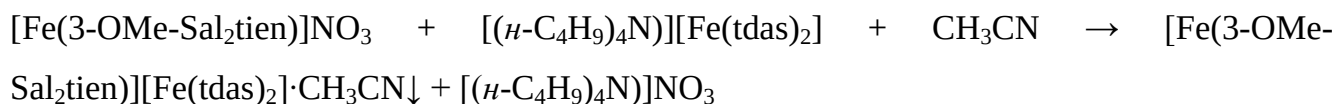


Рисунок 25 – *а)* Фото поликристаллического образца (2). Масштаб в 0,5 мм указан в нижнем левом углу фото. *б)* Экспериментальная (сплошная линия) и расчетная (пунктирная линия) дифрактограммы для **2**

Схема реакции обмена:



Кристаллы, пригодные для проведения рентгеноструктурных исследований, получали методом медленной диффузии растворов в U-образной кювете. Раствор $[(n-C_4H_9)_4N][Fe(tdas)_2]$ (6 мг, 0,01 ммоль) в 4 мл ацетона диффундировал в раствор $[Fe(3-OMe-Sal_2tien)]NO_3 \cdot H_2O$ (5,5 мг, 0,01 ммоль) в 1 мл ацетонитрила. Через неделю на стенках U-образной кюветы образовывались блестящие черные кристаллы соединения **2**, которые затем отфильтровывали и промыли эфиром, сушили при комнатной температуре (Рисунок 25*а*).

Термогравиметрический анализ **2** продемонстрировал потерю массы 4,72 % в интервале температур 122–214 °C (вне диапазона температур магнитных измерений), что согласуется с потерей одной молекулы CH_3CN из кристаллической структуры (вычислено 4,76 %) (Рисунок 26).

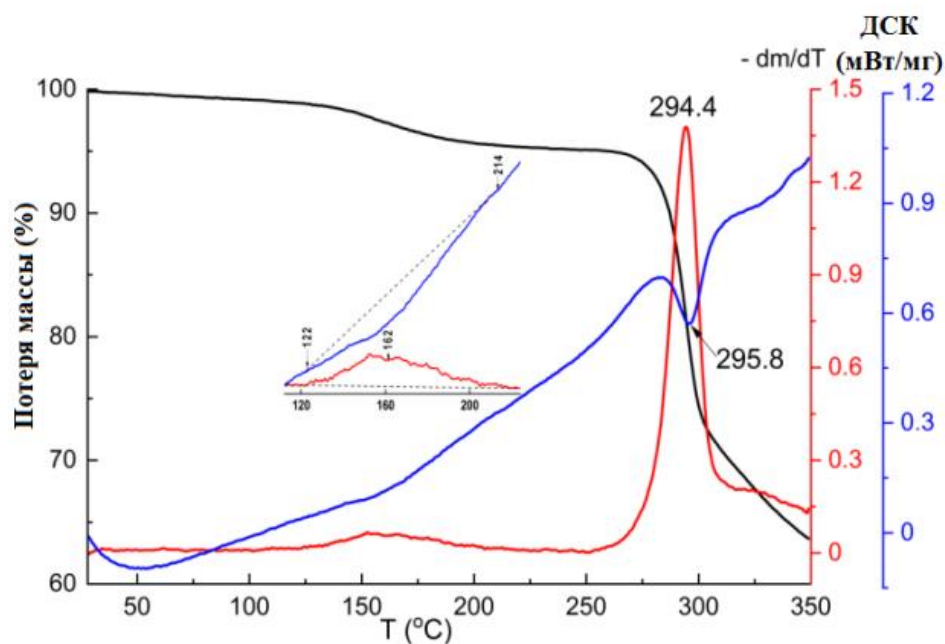


Рисунок 26 – Термограмма $[\text{Fe}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})][\text{Fe}(\text{tdas})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**2**): кривая ТГ (черная линия), кривая ДСК (синяя линия), кривая ДТА (красная линия). На вставке к рисунку показан увеличенный фрагмент температурной зависимости скорости потери растворителя. Стрелки указывают температуру

Перед проведением магнитных исследований для поликристаллического образца **2** была снята дифрактограмма с целью подтверждения однофазности исследуемого образца. На основе кристаллической структуры **2** при 297 К была рассчитана дифрактограмма, которая была сопоставлена с экспериментальной. Основываясь на совпадении дифрактограмм можно заключить, что исследуемый образец однофазен (Рисунок 25б).

2.3.3. Синтез $\text{K}[\text{Fe}(5\text{-Cl-thsa})_2]$ (**3**)

Лиганд тиосемикарбазид 5-хлорсалициальдегида $\text{H}_2\text{-5-Cl-thsa}$ был получен по методике, описанной в [82]. 5-хлорсалициальдегид (5-Cl-Sal) (0,503 г, 3,21 ммоль) и тиосемикарбазид (th) (0,298 г, 3,27 ммоль) загружали в трехгорлую колбу на 250 мл, оснащенную обратным холодильником с водяным охлаждением, и растворяли в 86 мл спирта (95%-го этанола) при нагревании $\sim 70^\circ\text{C}$ и постоянном перемешивании (см. ниже реакция №1). После ~ 1 часа кипения, начинали появляться мелкие белые хлопья $\text{H}_2\text{-5-Cl-thsa}$. Раствор кипятили с перемешиванием на протяжении ~ 3 часов, после чего

содержимое колбы охлаждали до комнатной температуры и оставляли на ночь под тягой. На следующий день осадок отфильтровывали на мелком фильтре Шотта и сутки сушили под вакуумом над P_2O_5 . Выход реакции: 76 % (0,560 г.). Элементный анализ (%). Найдено: C: 42,00; H: 3,56; N: 18,50; S: 14,57. Рассчитано для $C_8H_8ClN_3OS$ ($M_r = 229,69$ г/моль): C: 41,83; H: 3,51; N: 18,29; S: 13,96.

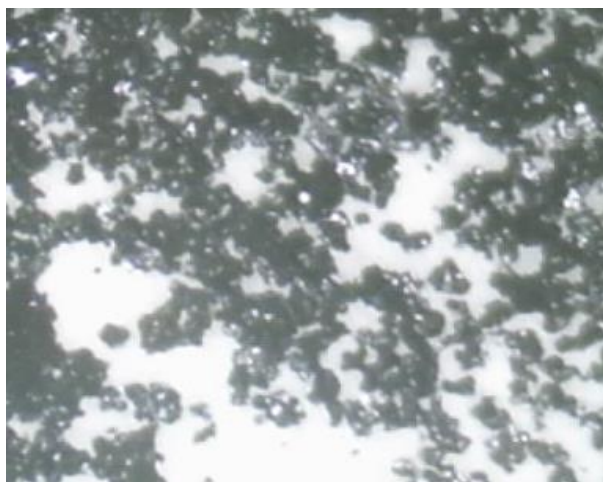
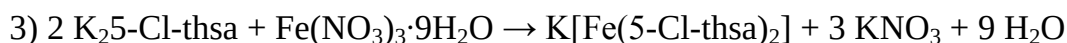
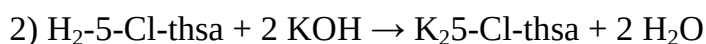
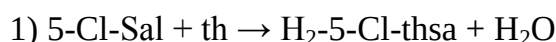


Рисунок 27 – Фото поликристаллического образца **3**

Калийная соль тиосемикарбозона 5-хлорсалицилальда Fe(III) $K[Fe(5-Cl-thsa)_2]$ была получена по модифицированной методике, при использовании в качестве реакционной среды спирта и уменьшении количества добавляемой в реакцию щелочи (в отличие от описанной в [46] методики синтеза $K[Fe(5-Br-thsa)_2]$). Щелочь KOH (0,504 г, 9 ммоль) растворенную в 50 мл спирта добавляли к раствору лиганда $H_2-5-Cl-thsa$ (1,03 г, 4,5 ммоль) в 80 мл спирта. После перемешивания смеси в течение 15 мин получался раствор лимонно-желтого цвета (см. ниже реакция № 2). Затем к этому раствору по каплям добавляли 12 мл водного раствора $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (0,909 г, 2,25 ммоль), что приводило к изменению цвета раствора с желтого на черный (см. ниже реакция № 3). Полученный раствор нагревали до 77 °С при постоянном перемешивании в течение 30 мин. Горячий раствор отфильтровывали, маточник медленно охлаждали до комнатной температуры и оставляли испаряться на 1 неделю. После частичного испарения растворителя был получен черный поликристаллический порошок соли **3**, который отфильтровывали, тщательно промывали небольшим количеством ледяной воды, затем спиртом и сушили под вакуумом (Рисунок 27). Несмотря все усилия, удалось получить кристаллы очень малых размеров, пригодных только для дальнейших исследований на

экспериментальной станции «Белок» Курчатовского специализированного источника синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов». Выделенный поликристаллический порошок хранили в эксикаторе над P_2O_5 , чтобы избежать поглощения воды, наблюдаемого ранее для близкородственных тиосемикарбазоновых комплексов железа(III) [48]. Выход реакции: 40% (0,5 г). Элементный анализ (%). Найдено: С: 34,99; Н: 2,57; N: 15,24; S: 11,28. Рассчитано для $C_{16}H_{12}Cl_2FeKN_6O_2S_2$ ($M_r = 550.28$ г/моль): С: 34,92; Н: 2,20; N: 15,27; S: 11,63. РСМА: найдено/рассчитано Fe/K/S = 1:1:2.

Схема описанных реакций:



2.3.4. Синтез $\text{Li}[\text{Fe}(\text{thpy})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (4)

Лиганд тиосемикарбазон пировиноградной кислоты $\text{H}_2\text{thpy} \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ был синтезирован согласно описанной в литературе экспериментальной методике [83]. Водный раствор пировиноградной (py) кислоты (2,64 г, 0,03 моль) в 15 мл воды по каплям добавляли к теплomu (65 °C) водному раствору тиосемикарбазида (th) (2,73 г, 0,03 моль) в 45 мл воды, после чего немедленно образовывался белый осадок (см. ниже реакция №1). Полученную смесь перемешивали в течение 2 часов и давали остыть до комнатной температуры. Полученный осадок фильтровали и сушили на воздухе. Выход реакции: 3,42 г (68%). Элементный анализ (%). Найдено: С: 28,71; Н: 4,65; N: 25,07; S: 19,20. Рассчитано для $\text{C}_4\text{H}_{7.66}\text{N}_3\text{O}_{2.33}\text{S}$ ($M_r = 167.13$ г/моль): С: 28,75; Н: 4,62; N: 25,14; S: 19,19.

С целью подтверждения гидратного состава лиганда $\text{H}_2\text{thpy} \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ была снята экспериментальная дифрактограмма поликристаллического образца, которая полностью соответствовала рассчитанной (Рисунок 28) [84].

Для синтеза тригидрата литиевой соли тиосемикарбазона пировиноградной кислоты $\text{Li}[\text{Fe}(\text{thpy})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (4) было рассмотрено два способа: первый способ основан на создании щелочной среды непосредственно за счет гидроксида лития, когда второй

способ основан на создании щелочной среды раствора за счет водного гидролиза соли карбоната лития.

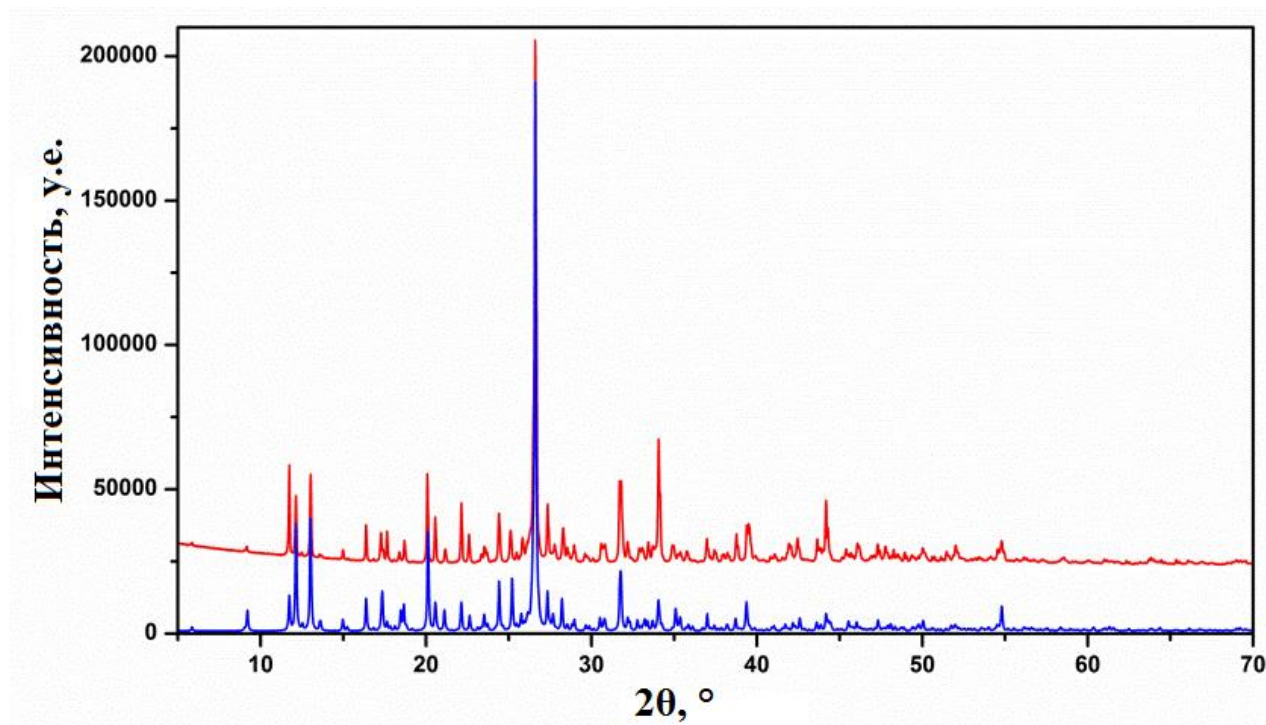


Рисунок 28 – Дифрактограмма в диапазоне 2θ от 5° до 70° для лиганда $\text{H}_2\text{thpy} \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ (красный цвет соответствует экспериментальным данным; синий цвет соответствует расчетным данным). Рассчитанная дифрактограмма была смоделирована на основе структурных данных (cif-файла) лиганда $\text{H}_2\text{thpy} \cdot \frac{1}{3}(\text{H}_2\text{O})$ [84] из КБСД

Способ №1: К суспензии лиганда $\text{H}_2\text{thpy} \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ (0,5 г, 3 ммоль) в 15 мл воды по каплям добавляли раствор моногидрата гидроксида лития $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,26 г, 6 ммоль) в 30 мл воды при комнатной температуре и перемешивании. После этого цвет раствора становился бледно-желтым (см. ниже реакция №2). Затем к этому раствору по каплям при перемешивании добавляли раствор $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,626 г, 15 ммоль) в 10 мл воды. Полученный раствор перемешивали еще 1,5 часа при комнатной температуре. Затем раствор фильтровали и оставляли испаряться при комнатной температуре. После полного испарения воды образовывался черный поликристаллический осадок соли **4**. Осадок дополнительно промывали водой и сушили на воздухе. Выход реакции: 0,29 г (44%). Из поликристаллического осадка **4** были отобраны кристаллы (Рисунок 29а) для дальнейших исследований методом РСА. Для последующих магнитных измерений был использован образец **4** синтезированный через LiOH .

Способ №2: Идентичная соль **4** была получена при проведении реакции с карбонатом лития Li_2CO_3 . К суспензии лиганда $\text{H}_2\text{thpy} \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ (0,1 г, 0,6 ммоль) в 10 мл воды по каплям добавляли раствор карбоната лития (0,046 г, 0,62 ммоль) в 25 мл воды при перемешивании при комнатной температуре (см. ниже реакция №2). После этого суспензия начала растворяться. Затем к полученному раствору по каплям при перемешивании добавляли раствор $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,125 г, 0,31 ммоль) в 10 мл воды (см. ниже реакция №3). При добавлении раствора нитрата железа(III) наблюдалось образование пузырьков газа. Затем раствор фильтровали и фильтрат оставляли испаряться при комнатной температуре. Через несколько недель черный поликристаллический порошок **4** отфильтровали, промывали водой и высушивали на воздухе. Выход реакции: 0,042 г (31%).

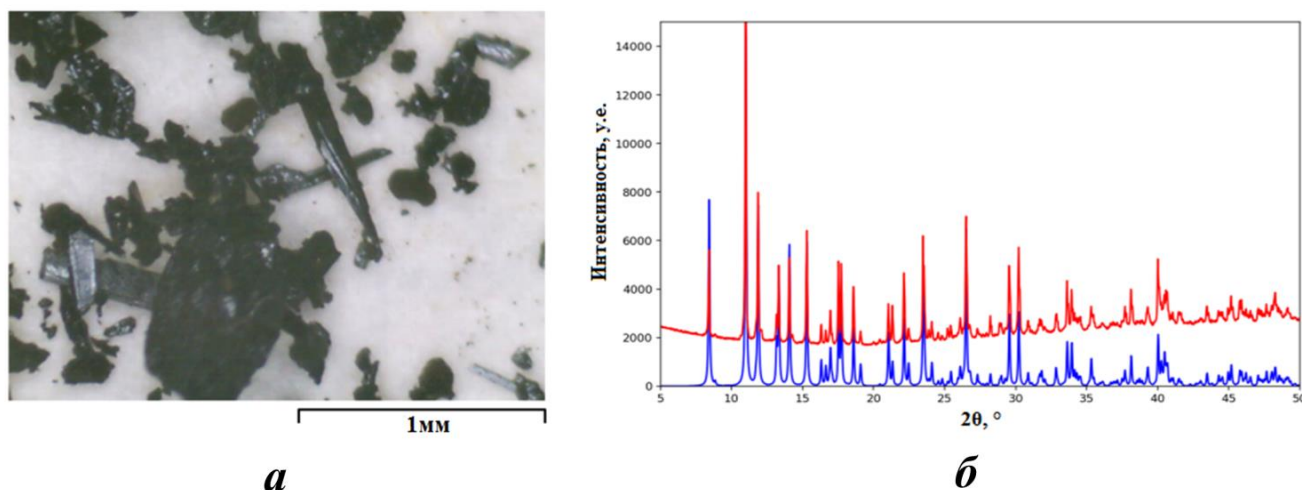


Рисунок 29 – а) Фото поликристаллического образца **4**. Масштаб в 1 мм указан в нижнем правом углу фото. б) Дифрактограмма поликристаллического образца **4** в диапазоне 2θ от 5° до 50° (красная – экспериментальные данные, синяя линия – расчетные данные)

Термогравиметрический анализ **4** представлен на рисунке 30. Повышение температуры приводит к постепенной потере молекул воды $\text{Li}[\text{Fe}(\text{thpy})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Первая постепенная потеря массы на 8,3% (выч. 8,3%, 2 молекулы H_2O) наблюдается в интервале температур 50-130 $^\circ\text{C}$ (пик при 110 $^\circ\text{C}$) с эндотермическим пиком ДСК при 111 $^\circ\text{C}$ и ионном токе (m/e 18 (пик при 115 $^\circ\text{C}$), связанный с потерей молекул воды из кристаллической решетки. Вторая стадия постепенной потери массы 4,1% (выч. 4,3%, 1 молекула H_2O) проявляется в интервале температур 150-240 $^\circ\text{C}$ с эндотермическим

пиком ДСК при 229 °С, ростом ионного тока (m/e 18 пик при 234°С) и пиком при 231°С на кривой $d\Gamma/dT$. Изменения массы образца в области 150–250°С носят сложный характер, связанный как с выходом воды из кристаллической решетки, так и с разложением вещества. Экзотермический пик ДСК при 241°С соответствует процессу разложению комплекса, который сопровождается выделением воды.

Элементный анализ (%). Найдено: для **4** (способ №1) С: 22,17; Н: 3,78; N: 19,33; S: 14,70; для **4** (способ №2) С: 21,98; Н: 3,74; N: 19,32; S: 14,70. Рассчитано для $C_8H_{16}FeLiN_6O_7S_2$ ($M_r = 435.16$ г/моль): С: 22,08; Н: 3,71; N: 19,31; S: 14,74. РСМА: рассчитано/найденно Fe/S = 1:2 (для **4** способ №1 и №2).

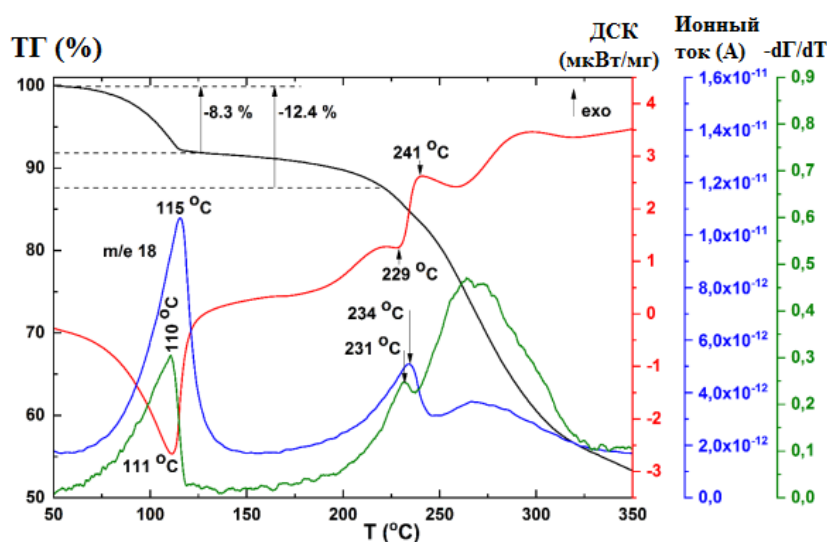
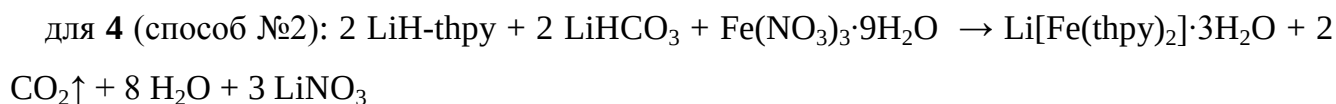
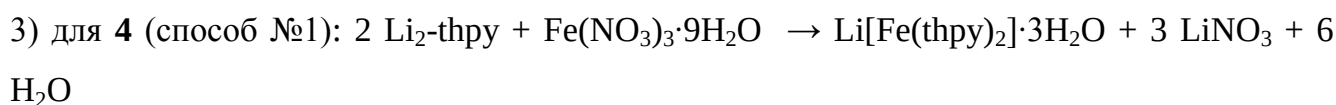
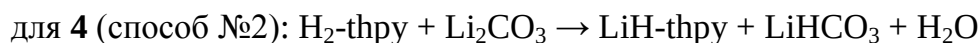
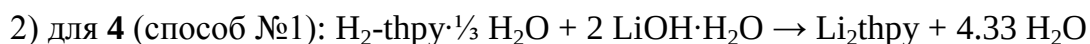
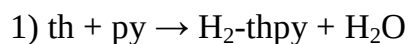


Рисунок 30 – Термограмма **4** (черная), кривая ДСК (красная) и кривая ионного тока для $H_2O^{+\bullet}$ ($m/e=18$) (синяя)

Схема описанных реакций:



Для поликристаллического образца **4** была снята дифрактограмма с целью подтверждения однофазности исследуемого образца. На основе кристаллической структуры **4** при 150 К была рассчитана дифрактограмма, которая была сопоставлена с экспериментальной. Основываясь на совпадении дифрактограмм можно заключить, что исследуемый образец однофазен (Рисунок 29б). Дифрактограммы образца **4** полученного посредством реакции с $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и Li_2CO_3 идентичны. Адекватность элементарной ячейки и пространственной группы для **4** подтверждены методом Ритвельда с использованием программы Rigaku SmartLab Studio II: триклинная, пространственная группа $P\bar{1}$, $a=8,1408(7)$ Å, $b=10,336(1)$ Å, $c=11,401(1)$ Å; $\alpha=96,826(6)^\circ$, $\beta=110,275(6)^\circ$, $\gamma=99,372(5)^\circ$; $T=296$ К.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Взаимосвязь структурных параметров координационного октаэдра и конформации лиганда при спиновом переходе в комплексе $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Sal}_2\text{trien})]^+$

Результаты, описанные в данном разделе, опубликованы в работе [85]¹.

Как уже было упомянуто в литературном обзоре, нашей исследовательской группой было обнаружено явление смены конформационного состояния этиленовых мостиков ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) для катионных комплексов $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{R-Sal}_2\text{trien})]^+$. В работе [30] на примере катиона $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Sal}_2\text{trien})]^+$ посредством квантово-химических расчетов в рамках ТФП было выделено 6 конформационных состояний для ВС и НС состояний. Построенная на основе теоретических расчетов энергетическая диаграмма конформеров $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Sal}_2\text{trien})]^+$ хорошо согласуется с распределением, полученным на основе анализа КБСД. Однако, в работе [30] не был подробно рассмотрен важный вопрос, относящийся к взаимосвязи конформационного состояния катиона $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{R-Sal}_2\text{trien})]^+$ и длин связей координационного октаэдра Fe(III). Поэтому для более детального понимания картины о структурных и электронных перестройках, происходящих в данных катионных

¹ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: **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 $[\text{N,N}'\text{-3,6-диазооктан-1,8 диилбис(салицилиденальдиминато)]\text{-железа(III)} [\text{FeIII}(\text{Sal}_2\text{trien})]^+$ // Известия Академии наук. Серия химическая. 2022. № 7. С. 1394–1401 (подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Благова М.А. в работе составляет 70 %).

комплексах Fe(III) при спиновом переходе, важно было дополнительно выяснить при каких значениях длин связей координационного узла происходит переключение конформационного состояния, и как это связано с наблюдаемой долей ВС фракции. С целью ответить на данные вопросы, было отдельно проведено исследование, описанное в работе [85].

На основании литературного анализа структур 29 соединений, и данных их термомангнитных исследований (основанных на измерении магнитной восприимчивости или ГРС на ядрах ^{57}Fe), были построены магнито-структурные корреляции длин связей координационного октаэдра Fe(III) (Fe–X) от доли высокоспиновой фракции $\gamma_{\text{ВС}}$ в %, также определены типы конформеров катиона $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Sal}_2\text{trien})]^+$ (Таблица П2, Рисунки 31 и 32) [28, 33-38, 40, 42, 87-91]. В работе [85] конформация хелатного цикла обозначается символами δ и λ , а энантиомеры символами Δ и Λ (см. литературный обзор пункт 1.3, рис. 14 и 15).

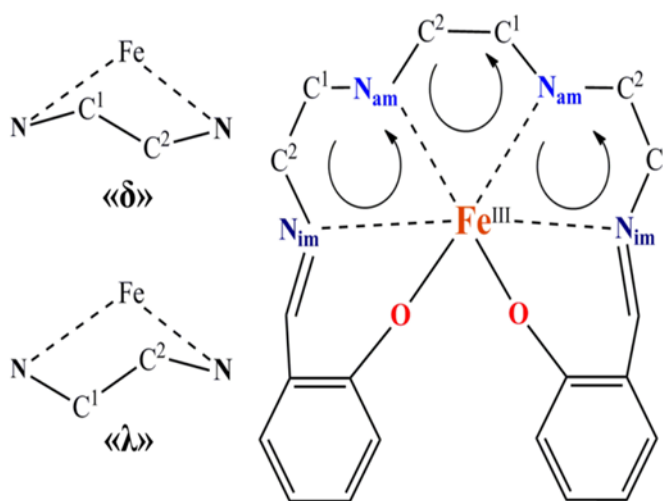


Рисунок 31 – Схема Δ -энантиомера комплекса $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Sal}_2\text{trien})]^+$, демонстрирующая два варианта ориентации этиленовых мостиков ($-\text{C}(1)\text{H}_2-\text{C}(2)\text{H}_2-$) лиганда « δ » или « λ » в трех пятичленных циклах FeN_2C_2 . Стрелки в каждом цикле указывают направление обхода (против часовой стрелки) при нумерации фрагментов – CH_2- , начиная с атома железа

В версии 2021.3.0 КБСД [86] был выполнен поиск и анализ структур, содержащих в своем составе фрагмент комплексного катиона $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Sal}_2\text{trien})]^+$. Для каждой подходящей структуры были определены длины связей (Fe–X) координационного

октаэдра $\text{Fe}(\text{N}_{\text{am}})_2(\text{N}_{\text{im}})_2\text{O}_2$, тип конформера для Δ -энантиомера, метод магнитных измерений и значение доли γ_{BC} для температуры, при которой была определена структура соединения. Полученные данные представлены в таблице П2. Если в литературном источнике не было указано значение γ_{BC} , при котором была определена структура соединения, то значение вычисляли согласно формуле $\gamma_{\text{BC}} = \frac{\chi T - 0,375}{4,377 - 0,375} \cdot 100\%$ на основе магнитных измерений. Интерполяцию длин связей $\text{Fe}-\text{N}_{\text{am}}$, $\text{Fe}-\text{N}_{\text{im}}$ и $\text{Fe}-\text{O}$ от γ_{BC} , имеющих линейные зависимости, проводили методом наименьших квадратов с учетом погрешности определения длин связей. В случае реализации в структуре двух конформеров, например, как в случае структур № 17, 22–24 (Таблица П2), для измеренных длин связей $\text{Fe}-\text{X}$ у обоих конформеров присваивалось одинаковое текущее значение γ_{BC} . В структуре №6, где конформеры катиона выделяются в отдельные ассиметрические элементы элементарной ячейки, параметры связей $\text{Fe}-\text{X}$ высокоспиновых конформеров $\delta\delta\lambda$ и $\delta\delta\delta$ относили к значению $\gamma_{\text{BC}}=100\%$, тогда как для низкоспинового конформера $\lambda\delta\lambda$ измеренным структурным параметрам присваивалось значение $\gamma_{\text{BC}}=0\%$. Структуры № 18 и № 25 не были рассмотрены при построении зависимостей, так как для температур, при которых установлены структуры солей, отсутствуют магнитные измерения. Построенные зависимости отвечают линейному закону увеличения длины связи $\text{Fe}-\text{X}$ от доли высокоспиновой фракции γ_{BC} (Рисунок 32). Наилучшее соответствие линейному закону имеют зависимости для связей $\text{Fe}-\text{N}_{\text{am}}$ и $\text{Fe}-\text{N}_{\text{im}}$, тогда как наибольшим отклонением от линейного закона характеризуется зависимость для связи $\text{Fe}-\text{O}$. Полученные результаты ожидаемо коррелируют с известными особенностями электронного строения для катионных комплексов $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{R-Sal}_2\text{trien})]^+$, которые имеют смешанный σ/π -тип связи донорных атомов лиганда с d орбиталями $\text{Fe}(\text{III})$ [29]. Хорошо известно, что процесс смены спинового состояния для октаэдрических комплексов $\text{Fe}(\text{III})$, обладающих $3d^5$ электронной конфигурацией, с НС ($S=1/2$) на ВС ($S=5/2$) связан с переходом двух электронов на d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ орбитали, которые непосредственно входят в состав антисвязывающих молекулярных орбиталей. Энергетическая стабилизация ВС состояния комплекса достигается посредством удлинения связей $\text{Fe}-\text{X}$, в которых донорные атомы лиганда X имеют высокую степень σ -перекрывания с d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ орбиталями иона железа. Так, наибольшим относительным удлинением до $\sim 10\%$ характеризуются связи $\text{Fe}-\text{N}_{\text{am}}$ и $\text{Fe}-\text{N}_{\text{im}}$, где атомы

азота имеют σ -тип перекрывания с ионом металла. Именно поэтому эти две связи наиболее «чувствительны» даже к небольшому изменению содержания ВС фракции и характеризуются наименьшим отклонением от линейного закона (Рисунок 32). Напротив, зависимость для связи Fe–O имеет наибольшее несоответствие линейному закону и характеризуется наименьшим до ~4,5% относительным удлинением, так как для этой связи характерны как σ -, так и π -типы перекрывания орбиталей атомов кислорода фенокси-групп с d орбиталями иона Fe(III). Кроме того, необходимо также принимать во внимание тот факт, что электроотрицательность атомов кислорода больше, чем атомов азота.

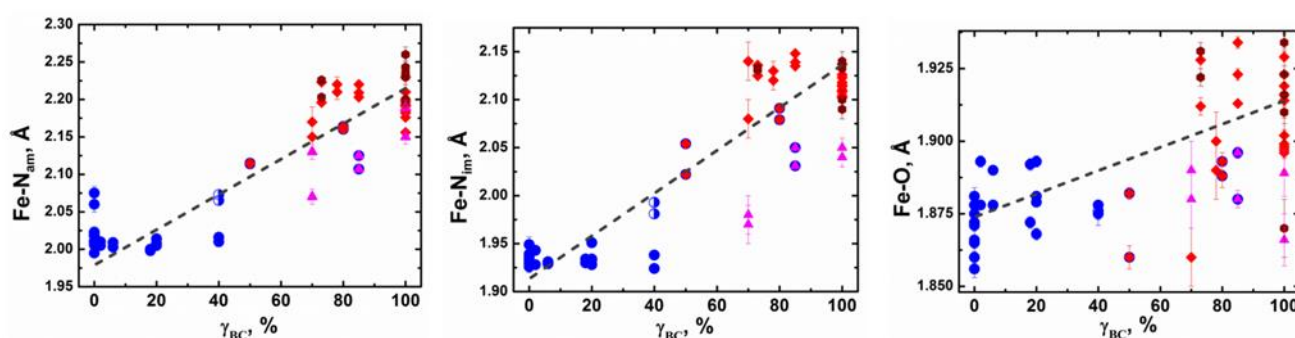


Рисунок 32 – Графики корреляций длин связей координационного узла Fe(III) для комплексного катиона $[\text{Fe}(\text{Sal}_2\text{trien})]^+$ от доли высокоспиновой фракции ($\gamma_{\text{ВС}}$): Fe–N_{ам} (слева), Fe–N_{им} (посередине) и Fe–O (справа). Серая пунктирная линия – график линейной аппроксимации; 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 $0\delta\lambda$

Важно отметить, что параметры длин связей координационного узла железа (III) в НС ($\gamma_{\text{ВС}}=0\%$) и ВС ($\gamma_{\text{ВС}}=100\%$) состоянии для комплексного катиона $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Sal}_2\text{trien})]^+$ различаются даже при одинаковой температуре в различных солях (Таблица П2). Этот факт напрямую указывает на то, что помимо спинового состояния иона металла, также существенное влияние на значения длин связей Fe–X оказывает и природа кристаллического окружения катиона. Так, для НС состояния наблюдается разброс в величинах длин связей до ~4%: Fe–N_{ам} от 1,995(3) Å до 2,075(9) Å; Fe–N_{им} от 1,926(5) Å до 1,949(8) Å; Fe–O от 1,856(3) Å до 1,881(3) Å. В то время как для ВС состояния

разброс в величинах длин связей до ~5%: Fe–N_{am} от 2,156(3) Å до 2,26(1) Å; Fe–N_{im} от 2,04(1) Å до 2,14(1) Å; Fe–O от 1,866(9) Å до 1,934(3) Å.

Как уже обсуждалось ранее, особым свойством структурной перестройки для катионов $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{R-Sal}_2\text{trien})]^+$ при спиновом переходе является необходимость изменения δ/λ -конформаций пятичленных $\text{FeN}_2(\text{CH}_2)_2$ хелатных циклов лиганда для стабилизации ВС или НС состояния. Анализируя данные представленные в таблице П2, можно выделить два типа конформационной перестройки комплексного катиона:

1-ый - появление новых асимметрических элементов (конформеров) в элементарной ячейке, например как в соли № 6 (Таблица П2);

2-ой - нахождение двух конформеров в динамическом равновесии между собой, что проявляется в кристаллической структуре как разупорядочение одной из этиленовых мостиков лиганда по двум кристаллографическим позициям. Этот случай можно отметить для солей №№ 17, 22 и 23 (Таблица П2).

Обсудим более подробно вопрос взаимосвязи изменения параметров координационного узла Fe–X и конформационного состояния рассматриваемого комплексного катиона. Кроме того, определим области значений γ_{BC} , при которых реализуется НС ($\lambda\delta\lambda$) и ВС ($\lambda\lambda\lambda$, $\delta\delta\delta$ и $\delta\delta\lambda$) типы конформеров, а также их сосуществование.

Существование только НС конформера $\lambda\delta\lambda$ наблюдается для диапазона значений высокоспиновой фракции $\gamma_{\text{BC}} < 40\%$ и при относительном удлинении связей Fe–N_{am} до 4% и Fe–N_{im} до 3,4 %. Тогда как в разупорядоченном состоянии с ВС типами конформеров НС конформер $\lambda\delta\lambda$ наблюдается до $\gamma_{\text{BC}} \approx 85\%$, при этом значения относительных удлинений связей Fe–N_{am} и Fe–N_{im} находятся в диапазоне 4-8,5 % и 3,4-8,6 %, соответственно. При значениях $\gamma_{\text{BC}} > 85\%$ и относительных значениях удлинений связей Fe–N_{am/im} более 8,6 % наблюдается существование только ВС типов конформеров. Таким образом, конформационная перестройка комплексного катиона наблюдается в диапазоне значений $40\% < \gamma_{\text{BC}} < 85\%$, тогда как при $\gamma_{\text{BC}} < 40\%$ наблюдается существование только НС конформера, а при $85\% < \gamma_{\text{BC}}$ – только ВС типов конформера. Конформационная перестройка катиона $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Sal}_2\text{trien})]^+$ на начальных и конечных этапах спинового перехода имеет кооперативный структурный характер.

Случай «переходного» конформера $0\delta\lambda$ [$\lambda\delta\lambda(\text{HC}) \leftrightarrow 0\delta\lambda \leftrightarrow \delta\delta\lambda(\text{BC})$], где крайний цикл находится в плоскости пятичленного цикла $\text{FeN}_{\text{im}}\text{N}_{\text{am}}(\text{CH}_2)_2$, реализуется в соли $[\text{Fe}(\text{Sal}_2\text{trien})]\text{BPh}_4 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ (№ 13, Таблица П2) при значении $\gamma_{\text{BC}} \approx 40\%$, которое близко к 50% . Этот факт однозначно подтверждает непосредственную взаимосвязь конформации этиленовых мостиков лиганда с долей BC фракции и параметрами координационного узла Fe(III).

Вернемся к вопросу соотношения доли разупорядочения в элементарной ячейке BC и HC типов конформеров катиона $[\text{Fe}(\text{Sal}_2\text{trien})]^+$ с текущим содержанием γ_{BC} . В солях $[\text{Fe}(\text{Sal}_2\text{trien})][\text{Ni}(\text{dcbdt})_2]$ (№17, Таблица П2) при $\gamma_{\text{BC}} \approx 85\%$ и 294K разупорядочение конформеров $\delta\delta\lambda/\lambda\delta\lambda = 0,565/0,435$; $[\text{Fe}(\text{Sal}_2\text{trien})][\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{ox})_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ при $\gamma_{\text{BC}} \approx 50\%$ и 250 K разупорядочение $\lambda\lambda\lambda/\lambda\delta\lambda = 0,44/0,56$ (№22, Таблица П2), а при $\gamma_{\text{BC}} \approx 80\%$ при комнатной температуре разупорядочение конформеров $\lambda\lambda\lambda/\lambda\delta\lambda = 0,58/0,42$ (№23, Таблица П2). Качественно преобладание определенного типа конформера согласуется с преобладанием BC или HC фракции. Вероятно, наблюдаемое незначительное несоответствие между разупорядоченными конформерами и γ_{BC} для соли $[\text{Fe}(\text{Sal}_2\text{trien})][\text{Ni}(\text{dcbdt})_2]$ может быть отнесено к различным условиям охлаждения образца при магнитных измерениях, как правило, это ~ 2 K/мин, тогда как время съемки кристаллической структуры при определенной температуре более продолжительно. С другой стороны данные ^{57}Fe ГРС для соли $[\text{Fe}(\text{Sal}_2\text{trien})][\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{ox})_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ при 250 K и комнатной температуре лучше всего совпадают с данными РСА, поскольку сигнал для ГРС также накапливается продолжительное время.

Также представляет интерес рассмотреть соль $[\text{Fe}(\text{Sal}_2\text{trien})]\text{ClO}_4$ (№6, Таблица П2), где при комнатной температуре и $\gamma_{\text{BC}} \approx 60\%$ в элементарной ячейке выделяется 3 кристаллографически независимых катиона: два конформера $\delta\delta\delta$ и $\delta\delta\lambda$, относящихся к BC типу, и один конформер $\lambda\delta\lambda$, относящийся к HC типу. Такое распределение хорошо соответствует расчетному значению магнитного момента с учетом разупорядочения конформеров $\gamma_{\text{BC}}(\text{расчетн.}) \approx 67\%$.

Таким образом, метод определения спинового состояния комплексного катиона $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Sal}_2\text{trien})]^+$ по его конформационному состоянию дает точные и однозначные результаты, а в диапазоне значений $40\% < \gamma_{\text{BC}} < 85\%$ может наблюдаться практически численное соответствие HC и BC типов конформеров $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Sal}_2\text{trien})]^+$ со значением γ_{BC} .

3.2. Исследование ГРС на ядрах ^{57}Fe соли **1**

Результаты, описанные в данном разделе, опубликованы в работе [92]².

Объектом нашего исследования стала соль нитрата переменного по спине катиона $[\text{Fe}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ с метокси-заместителем (-OMe) в 3-ем положении салициальдегидного фрагмента. Данный заместитель был выбран из того предположения, что положительный мезомерный (+M) донорный эффект 3-OMe-заместителя во фрагменте лиганда катиона приведет к сдвигу температуры полуперехода ($T_{1/2}$) в область низких температур, вследствие повышения степени d-π связывания фенокси-групп ($-\text{O}^-$) лиганда с Fe(III), что в свою очередь приводит к дестабилизации t_{2g}^* орбиталей железа и уменьшению параметра октаэдрического расщепления d орбиталей железа(III) (Рисунок 33) [27].

Ранее в нашей работе [93] была установлена и исследована структура $[\text{Fe}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**). Соль **1** кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/c$, относящейся к моноклинной сингонии. Ассиметрический элемент элементарной ячейки **1** содержит один катион $[\text{Fe}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$, один нитрат анион NO_3^- , равновероятно разупорядоченный по двум положениям, и одну молекулу кристаллизационной воды (Рисунок 34).

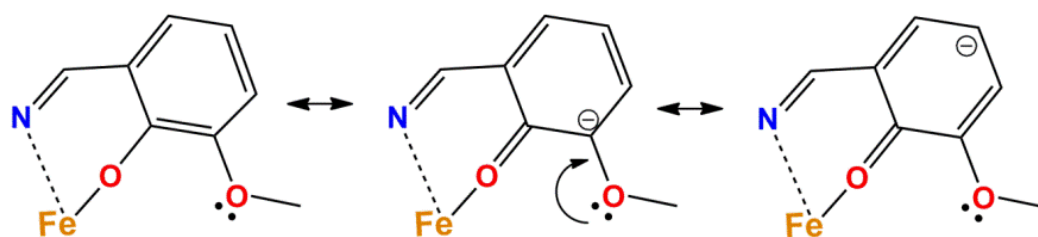


Рисунок 33 – π-резонансные структуры для фрагмента комплексного катиона $[\text{Fe}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$

Структура **1** была определена при 293 и 120 К. Координационный узел иона Fe(III) в $[\text{Fe}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ имеет низкоспиновое состояние при обеих температурах:

² При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: 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 (подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Благова М.А. в работе составляет 70 %).

Так, при 120 К эти параметры равны Fe–O (1,873(1) Å), Fe–N_{im} (1,924(1) и 1,926(1) Å) и Fe–N_{am} (1,996(1) и 2,005(2) Å). При 293 К эти параметры немного меняются, вследствие теплового расширения: Fe–O (1,874(1) Å), Fe–N_{im} (1,927(1) Å) и Fe–N_{am} (2,001(1) и 2,006(2) Å). Кроме того, Δ энантиомер катиона Fe(III) имеет конформацию лиганда λδλ, что также отвечает НС состоянию. Двугранный угол α между салицилиденовыми плоскостями лиганда острый (< 90°) и равен 75,84(4)° (120 К). Катионы [Fe(3-ОМе-Sal₂триен)]⁺ упакованы в π-π связанные пары, в которых реализуется семь контактов С...С, лежащих в диапазоне 3,479(3)-3,587(3) Å (120 К). Катионы образуют несколько водородных контактов с окружающими молекулами H₂O и анионами NO₃⁻: N–H...O (Н...О 2,01–2,38 Å), С–Н...О (Н...О 2,36–2,61 Å) и С–Н...N (Н...N 2,53). Å).

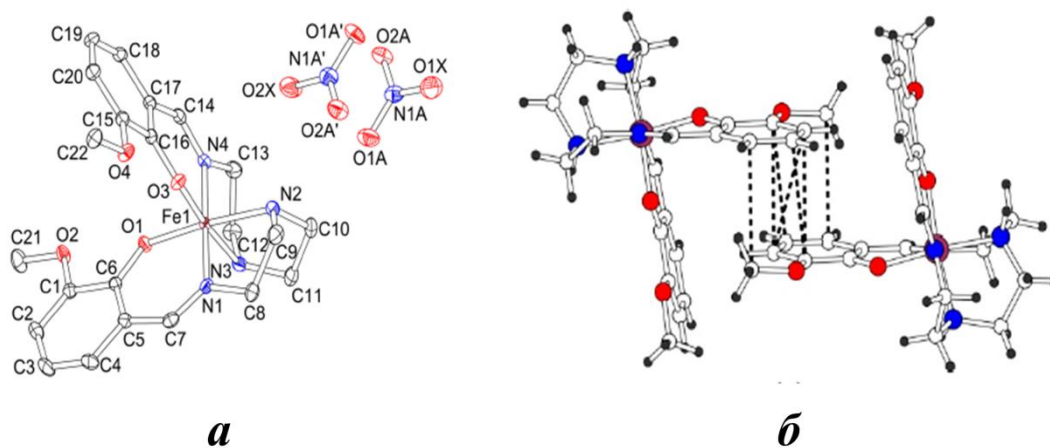


Рисунок 34 – а) Асимметричный элемент элементарной ячейки **1** при 120 К в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью, ORTEP. Атомы O1X и O2X представляют собой смешанные позиции молекул воды и NO₃⁻ с соотношением заселенности 1:1. Атомы водорода опущены для ясности. б) π-π взаимодействия катионных пар в **1**. Контакты C(sp²)...C(sp²) с расстоянием < 3,6 Å указаны пунктирной линией. *Заимствовано из [93]*

С целью установления взаимосвязи особенностей структуры и магнитных свойств нами для **1** были проведены исследования с использованием ГРС на ядрах ⁵⁷Fe, поскольку данный метод является одним из самых чувствительных и информативных методов для исследований железосодержащих соединений.

Полиэдр Fe(III) в структуре **1** при комнатной температуре был проанализирован с использованием программы SHAPE 2.1 для подтверждения координационной геометрии

иона железа, что необходимо для верной интерпретации ГР спектров. Значения, полученные в данной программе равны нулю, если рассматриваемый координационный полиэдр идеально соответствует заданному. Тогда как отличное от нуля значение указывает на отклонение от идеальной геометрии заданного многогранника. Для шести координированного иона Fe(III) в структуре **1** в качестве эталонных многогранников были рассмотрены октаэдр (OC-6, O_h) и тригональная призма (TPR-6, D_{3h}). Для **1** были получены следующие результаты: 0,307 для OC-6 и 13,930 для TPR-6. На основании полученных значений можно заключить, что координационный полиэдр Fe(III) лучше всего отвечает октаэдру.

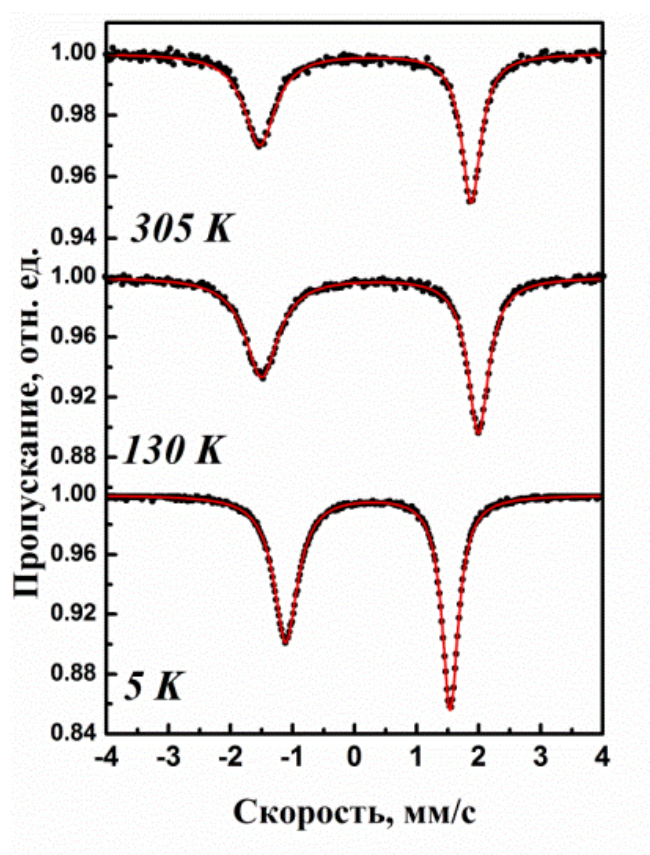


Рисунок 35 – ГР спектры поликристаллического образца **1**

ГР спектры на ядрах ^{57}Fe для комплекса **1** были исследованы в температурном интервале от 5 K до 305 K и представлены ассиметричным НС дублетом. Спектры при 5 K, 130 K и 305 K представлены на рисунке 35. Видно, что в спектрах для **1** проявляется заметное увеличение асимметрии квадрупольного дублета, то есть компонента дублета в отрицательных скоростях уширена в большей степени, чем компонента дублета в положительных скоростях. Различные ширины и амплитуды отдельных компонент

дублетов и их зависимость от температуры указывают на магнитную релаксационную природу спектров.

Полученные спектры для комплекса **1** были описаны в рамках теории Блума [94, 95], в приближении эффективного магнитного сверхтонкого поля. Наилучшее описание спектров при всех температурах было получено для одноосной спиновой релаксации: промежуточного варианта близкого к продольной релаксации.

Согласно структурным данным для соли **1**, координационный октаэдр Fe(III) не имеет элементов симметрии (Рисунок 36а). В сильных кристаллических полях электронную конфигурацию низкоспинового иона Fe(III) ($S=1/2$, t_{2g}^5) можно представить как дырочную с положительной дыркой на t_{2g} орбиталях и ее локализацией на одном из уровней $t_{2g}^{\pm}$ (Рисунок 4). В октаэдрическом поле лигандов распределение пяти электронов Fe(III) соответствует $^2T_{2g}$ терму основного состояния. Тетрагональное или тригональное искажение октаэдра приводит к снятию вырождения основного состояния: $^2T_{2g} \rightarrow ^2A + ^2E$.

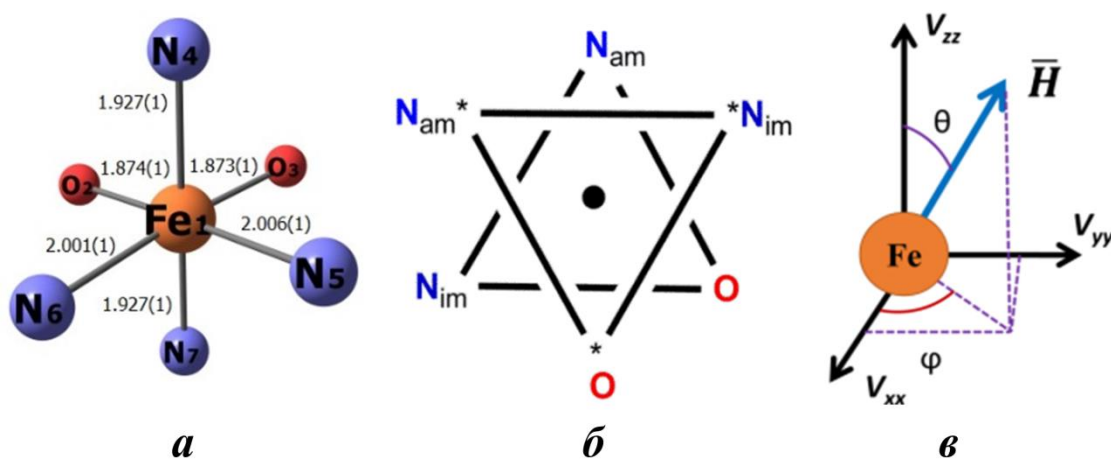


Рисунок 36 – а) Координационный октаэдр Fe(III) в [Fe(3-OMe-Sal₂trien)]NO₃·H₂O (**1**) с указанием длин связей железо-лиганд при 293 К. **б)** Выбор главной V_{zz} -компоненты ГЭП в октаэдре Fe(III). **в)** Схема ориентации главных осей ГЭП и флуктуирующего поля на ядре Fe, где θ — полярный угол между осью V_{zz} ГЭП и флуктуирующим магнитным сверхтонким полем H , φ — азимутальный угол

Для описания температурной зависимости спектров в качестве главной оси градиента электрического поля выбрана псевдо-ось C_2 , лежащая в экваториальной плоскости [O(2)O(3)N_{am}(5)N_{am}(6)] октаэдра, перпендикулярно (почти линейной) оси

$N_{im}(4)-Fe-N_{im}(7)$ (Рисунок 36 б и в). Принимая главную ось V_{zz} компоненты ГЭП за ось квантования, продольная релаксация соответствует переориентации спина «вверх-вниз» по оси Z , тогда как поперечная релаксация соответствует аналогичному процессу в плоскости XY . Параметры спектров, включая изомерный сдвиг δ , квадрупольное расщепление ΔE_Q , параметр асимметрии и времена релаксации τ , приведены в таблице 1.

Асимметрия квадрупольного дублета для **1** связана с тем, что в процессе продольной релаксации линия квадрупольного дублета, соответствующая переходу $m_I=\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$ уширяется больше по сравнению с линией перехода $m_I=\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$ (Рисунок 35) [96]. Отсюда следует, что V_{zz} компонента ГЭП, создаваемая дыркой, $V_{zz} < 0$ и, соответственно, $\Delta E_Q < 0$. Большая величина квадрупольного расщепления и ее незначительная зависимость от температуры (Таблица 1) связаны с вкладом в ГЭП низколежащих по энергии состояний дырки в пределах t_{2g} оболочки [97].

Таблица 1 – Месбауэровские параметры $[Fe(3-OMe-Sal_2trien)]NO_3 \cdot H_2O$ (**1**) ($V_{zz} < 0$). Фиксированные параметры: азимутальный угол: $\varphi = 90^\circ$, параметр асимметрии ГЭП

$$\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz} = 0,65, H = 110 \text{ кЭ}$$

T, K	$\delta, \text{мм/с}$	$\Delta E_Q, \text{мм/с}$	$\theta, ^\circ$	$\tau, \text{нс}$
305	0,133(2)	-2,55(1)	4(5)	3,5(2)
280	0,126(2)	-2,57(1)	5(5)	3,3(2)
230	0,153(2)	-2,59(1)	17(5)	4,3(2)
180	0,173(2)	-2,61(1)	18(5)	4,5(2)
130	0,187(2)	-2,62(1)	22(5)	4,3(2)
80	0,197(2)	-2,64(1)	21(5)	4,2(2)
5	0,205(2)	-2,65(1)	25(5)	4,3(2)

Искажение октаэдра в соли **1** приводит к отличному от нуля параметру асимметрии ГЭП. Область значений изомерного сдвига $\delta=0,1-0,2$ мм/с и квадрупольного расщепления $\Delta E_Q=2,0-3,0$ мм/с для комплекса **1** соответствуют НС состоянию Fe(III) (Таблица 1). Признаков спинового перехода НС Fe(III) в ВС в исследованном интервале температур не обнаружено. Как видно из таблицы 1, увеличение времени релаксации τ с уменьшением температуры для **1** связано с процессом спин-решеточной релаксации. Скорость процесса обусловлена

взаимодействием орбитального момента с решеткой. Согласно данным РСА при 293 К кратчайшие расстояния между центрами Fe(III), которые наблюдаются в **1** равны $r(\mathbf{1})=8,5011(4)$ Å, что и объясняет отсутствие процесса спин-спиновой релаксации.

Таким образом, можно сделать вывод, что в случае с NO_3^- анионом, донорный 3-метокси-заместитель в лиганде катиона не привел к эффекту сдвига температуры $T_{1/2}$ в низкотемпературную область [27]. В соли **1** влияние кристаллического окружения спин-переменного катиона $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ на возможность протекания спинового перехода гораздо существенней, нежели электронный эффект заместителя лиганда. Кроме того, релаксационная природа ГР спектров подтверждает удаленность ионов Fe(III) относительно друг друга. Получены значения параметров изомерного сдвига и квадрупольного расщепления, характерные для НС состояния катионного комплекса $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ при различных температурах.

3.3. Мультимагнитные свойства соли **2**

Результаты, описанные в данном разделе, опубликованы в работе [98]³.

Как ранее было представлено (см. пункты 1.3. и 3.1.), смена спинового состояния для катионных комплексов $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{R-Sal}_2\text{trien})]^+$ с координационным узлом N_4O_2 , помимо удлинения связей Fe(III)–лиганд, также сопровождается сменой конформации этиленовых ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) мостиков лиганда $\text{R-Sal}_2\text{trien}^{2-}$. Катион $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ с 3-метокси заместителем в салициальдегидном фрагменте был выбран, поскольку был подробно исследован ранее (см. раздел 3.2). С целью создания мультимагнитного соединения в качестве аниона был выбран димеризованный $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]^{2-}$ анион (Рисунок 37a), где ионы Fe(III) d^5 находятся в искаженной квадратно-пирамидальной координационной сфере и имеют спиновое состояние $S = 3/2$. Рассматриваемый анион присутствует в большинстве кристаллических структур в виде центросимметричного димера, образованного связями металл-сера ($\text{Fe}\cdots\text{S}$) посредством перекрывания d_{z^2} орбиталей железа и p_z орбиталей апикальных сер, где апикальное расстояние Fe–S

³При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: 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 (подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Благова М.А. в работе составляет 20 %).

больше, чем экваториальное. Между двумя магнитными центрами Fe(III) реализуется сильный антиферромагнитный обмен [99-103]. В соли $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Fe}(\text{tdas})_2]$ Авага с соавт. обнаружил необычное магнитное поведение, связанное со скачком намагниченности в интервале 190–250 К при нагреве и 230–180 К при охлаждении [101]. Авторы показали, что данный скачок парамагнитной восприимчивости связан с изменением константы антиферромагнитного обмена между двумя магнитными центрами Fe(III) с – 118 К до – 108 К (Рисунок 37б). В связи с этим представляет большой интерес объединить в одной кристаллической структуре катион $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ и димеризованный анион $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]^{2-}$. Такое сочетание может привести к взаимному «усилению» магнитных эффектов: для катиона – эффекта спинового перехода ($S=1/2 \leftrightarrow S=5/2$), а для аниона – скачка парамагнитной восприимчивости за счет смены константы обменного взаимодействия J/k_B между парамагнитными центрами Fe(III).

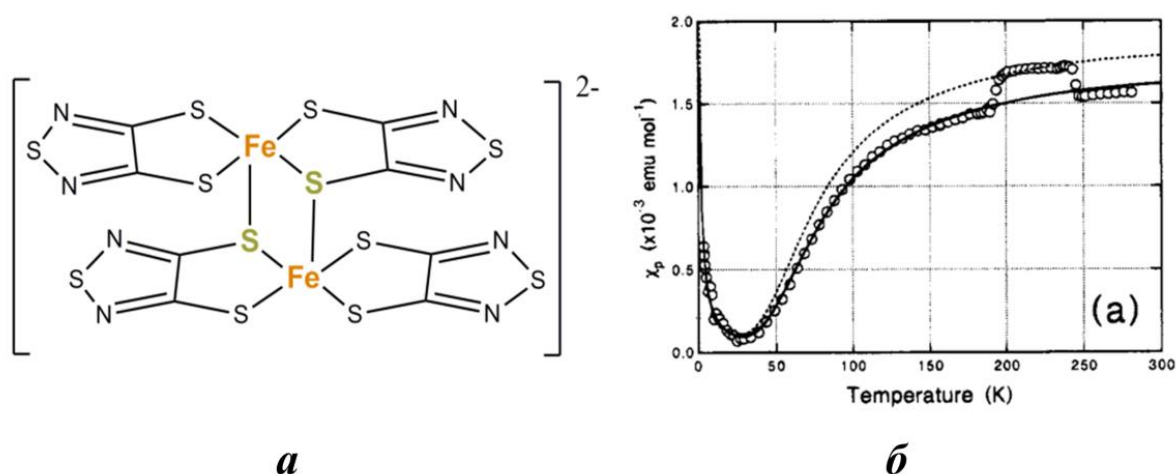


Рисунок 37 – а) Структурная формула димеризованного анионного комплекса $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tdas})_2]^{2-}$. б) Температурная зависимость парамагнитной восприимчивости χ_p $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Fe}(\text{tdas})_2]$. Заимствовано из [101]

В результате обменной реакции между $[\text{Fe}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1) и $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Fe}(\text{tdas})_2]$ была получена соль $[\text{Fe}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})][\text{Fe}(\text{tdas})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (2) (см. пункт 2.3.2.).

3.3.1. Кристаллическая структура 2

Кристаллическая структура соединения **2** была установлена при 150, 297 и 350 К (Рисунок 38 и Таблица 2). Соль **2** кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$. Асимметричная единица элементарной ячейки включает катион $[\text{Fe}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$, анион $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]^-$ и одну молекулу растворителя ацетонитрила.

Структура **2** имеет слоистую упаковку с чередованием катионного $[\text{Fe}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ и анионного $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]^-$ слоя вдоль направления c . Молекулы растворителя CH_3CN располагаются на границе катионного и анионного слоя (Рисунок 39). Анионы $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]^-$ не являются плоскими и имеют двугранный угол между двумя плоскостями Fe-tdas $25,96^\circ$ при 150 К, $19,84^\circ$ при 297 К и $19,19^\circ$ при 350 К, который уменьшается при увеличении температуры. Анионы образуют centrosymmetrical димеры $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$ через связь Fe-S (вне плоскости) $2,4679(6)$ Å при 150 К, которая увеличивается до $2,4771(8)$ Å при 297 К, и до $2,4796(7)$ Å при 350 К. Аналогичные тенденции изменения углов и связей по температуре отмечены для $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Fe}(\text{tdas})_2]$, как описано ранее [101]: $16,96^\circ$ и $2,483(1)$ Å при 150 К; $14,75^\circ$ и $2,501(2)$ Å при 298 К.

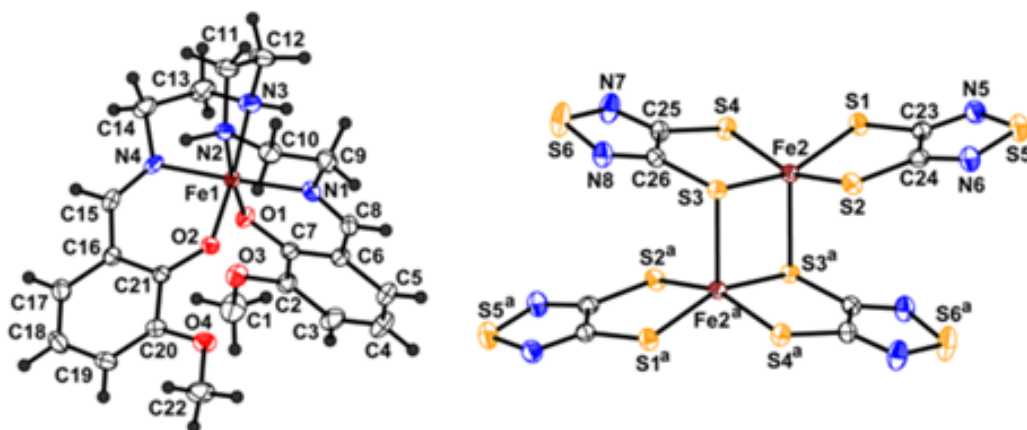


Рисунок 38 – Катион $[\text{Fe}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ (слева) и димеризованный анион $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$ (справа) с нумерацией атомов в структуре **2** при 150 К. Код симметрии: (a) $(2-x, -y, -z)$

Ионы железа (III) имеют квадратно-пирамидальную конфигурацию в димерном анионе. Расстояния Fe-S в плоскости аниона $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$ в **2** не равны и колеблются от $2,2445(7)$ Å до $2,2831(6)$ Å при 150 К, от $2,2360(8)$ Å до $2,2765(8)$ Å при 297 К и от $2,2357(7)$ Å до $2,2797(7)$ Å при 350 К [104]. Междимерные контакты между концевыми

атомами серы $S \cdots S$ в анионном слое **2** (Рисунок 39) составляют 3,2446(9), 3,315(1) и 3,360(1) Å при 150, 297 и 350 К, соответственно.

Таблица 2 – Основные данные для структуры **2**

T, K	150(1)	297(2)	350(2)
Пространственная группа	$P\bar{1}$		
a , Å	9,6258(6)	9,7195(2)	9,8346(8)
b , Å	10,8905(9)	11,0236(3)	11,0726(9)
c , Å	17,4922(9)	17,4364(4)	17,385(1)
α , °	74,752(6)	75,463(2)	75,983(6)
β , °	75,013(5)	76,487(2)	76,122(6)
γ , °	77,091(6)	77,678(2)	77,474(7)
V , Å ³	1685,1(2)	1734,40(8)	1757,6(2)
Z	2		
R_1 ($I \geq 2\sigma(I)$)	0,0454	0,0465	0,0394

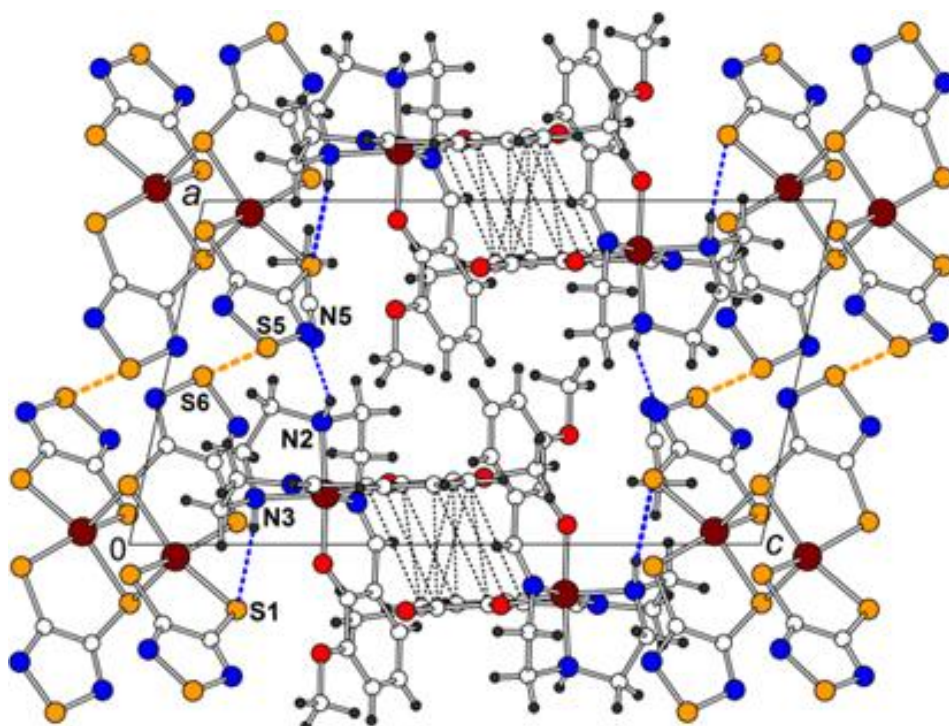


Рисунок 39 – Проекция структуры **2** при 150 К вдоль направления b . Показаны межмолекулярные контакты $S \cdots S$ (желтые пунктирные линии), $C \cdots C$ ($< 3,6$ Å, черные пунктирные линии) и водородные связи $N-H \cdots N/S$ (синие пунктирные линии)

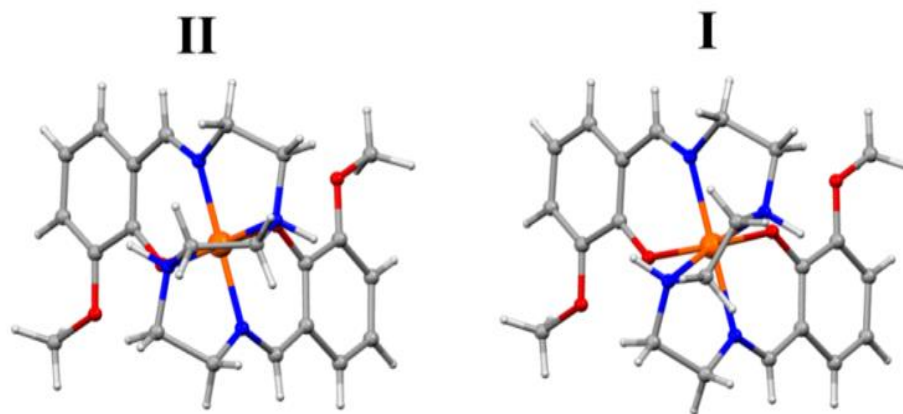


Рисунок 40 – Два Δ конформера катиона $[\text{Fe}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ при 150 К (слева) и 350 К (справа). Римские цифры I и II обозначают класс (см. раздел 1.3). Знаки в скобках обозначают положение этиленовых мостиков ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) лиганда в каждом пятичленном хелатном цикле

В катионном слое $[\text{Fe}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ образуют изолированные π - π связанные пары с рядом укороченных контактов $\text{C}\cdots\text{C}$ (меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов для sp^2 углеродов: $< 3,6 \text{ \AA}$) (Рисунок 39). Хорошо известно, что при переходе от НС к ВС состоянию увеличиваются длины связей Fe-N_{am} , Fe-N_{im} и Fe-O , а также двугранный угол α между двумя феноксидными плоскостями катиона [28, 29].

При 150 К геометрия октаэдра FeN_4O_2 в **2** и угол $\alpha=79,8(4)^\circ$ ($\alpha<90^\circ$) указывают на НС состояние Fe(III) . Конформация лиганда в структуре также соответствуют НС конформеру $\Delta(\lambda\delta\lambda)$ (Рисунок 40).

При комнатной температуре связи Fe(III) -лиганд увеличиваются на $\sim 6,5\%$ для Fe-N_{am} , $\sim 6,8\%$ для Fe-N_{im} и $\sim 0,9\%$ для Fe-O по сравнению со структурой 150 К, а угол α увеличивается до $80,9(4)^\circ$. Этиленовые группы при 297 К разупорядочены между двумя различными конформациями с соотношением 0,72:0,28, что указывает на присутствие 72% ВС $\Delta(\lambda\lambda\lambda)$ и 28% НС $\Delta(\lambda\delta\lambda)$ конформеров, соответственно.

При 350 К связи Fe(III) -лиганд продолжают увеличиваться до $\sim 8,2 \%$ для Fe-N_{am} , $\sim 8,6 \%$ для Fe-N_{im} и $\sim 1,1 \%$ для Fe-O по сравнению со структурой при 150 К, также угол α увеличивается до $82,3(5)^\circ$, что $\alpha<90^\circ$. Попытка уточнить разупорядочение этиленовых групп при 350 К дает менее 10% НС конформера $\Delta(\lambda\delta\lambda)$. Можно ожидать, что катион $[\text{Fe}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ имеет только ВС состояние Fe(III) при $T > 350 \text{ К}$.

Катионный и анионный слои в **2** взаимодействуют за счет водородных связей от NH-доноров катиона (Рисунок 39). При 150 К геометрия связи N-H...N: H...N = 2,24 Å, N...N = 3,082(2) Å, угол N-H...N = 141,4(1)°; Связь N-H...S: H...S = 2.67 Å, N...S = 3,666(2) Å, угол N-H...S = 170,5(1)°. При 350 К немного укорачивается связь N-H...N, а связь N-H...S исчезает. Молекула растворителя CH₃CN находится в плотном окружении трех катионов и двух анионов и взаимодействует с ними по средствам контактов C...C, C...S, C-H...N/O.

3.3.2. ИК спектральные свойства **2**

Экспериментальные ИК спектры поглощения НПВО для соединений [Fe(3-OMe-Sal₂trien)NO₃·H₂O (**1**), [(*n*-C₄H₉)₄N][Fe(tdas)₂] и [Fe(3-OMe-Sal₂trien)][Fe(tdas)₂]·CH₃CN (**2**), а также рассчитанные частоты ИК колебаний для димера [Fe(tdas)₂]₂²⁻ с учетом антиферромагнитных взаимодействий показаны на рисунке 41.

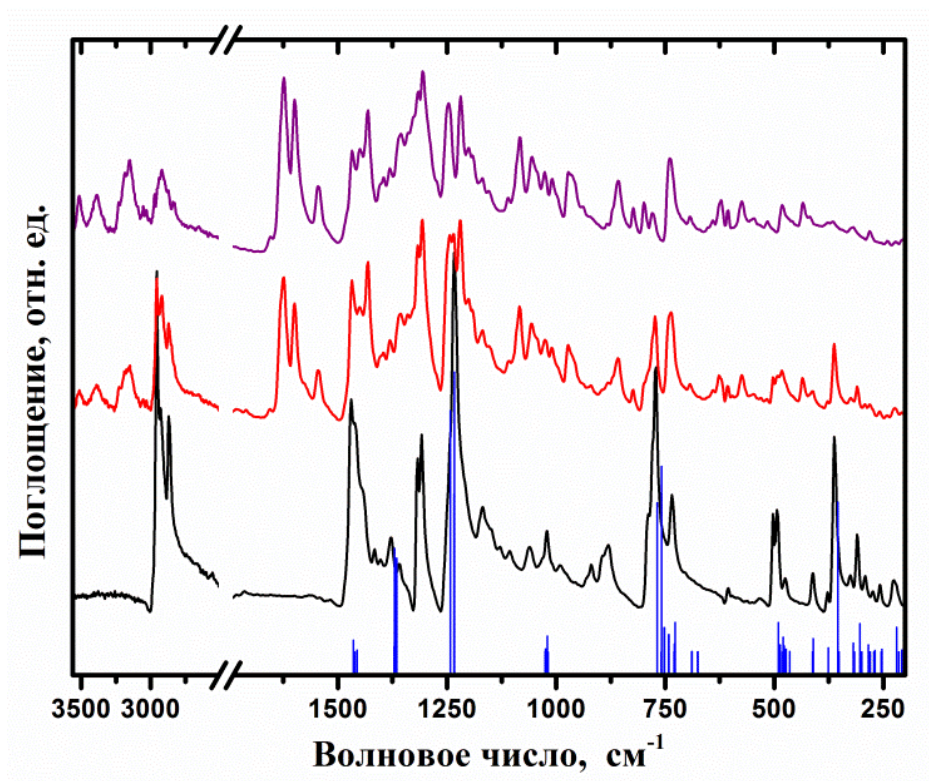


Рисунок 41 – Экспериментальные ИК спектры поглощения НПВО для **1** (фиолетовая линия), **2** (красная линия) и [(*n*-C₄H₉)₄N][Fe(tdas)₂] (черная линия) при T=296 К без предварительной подготовки образцов. Расчетные (TPSSh/6-311++G(d,p)) ИК частоты колебаний для димера [Fe(tdas)₂]₂²⁻ представлены синими столбцами

ИК спектр соединения **2** представляет собой суперпозицию полос поглощения, характерных для катиона $[\text{Fe}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ и димерного аниона $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$ с незначительными сдвигами ПП относительно прекурсоров. Сравнение выбранных расчетных и экспериментальных ИК частот колебаний димера $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$ показало, что они хорошо согласуются (Таблица П3). Изменение интенсивности и уширение линий поглощения валентных мод $\nu(\text{N-H})$ при 3514 см^{-1} , 3054 см^{-1} и 1578 см^{-1} и деформационных мод $\delta(\text{C=N})$ при 1623 см^{-1} для **2** может быть связано с наличием двух конформеров катиона $[\text{Fe}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ в ВС/НС состояниях по сравнению с **1**, который находится в НС состоянии (Рисунок П1, Таблица П4).

3.3.3. Магнитные свойства **2**

Магнитная восприимчивость на постоянном токе измерялась в диапазоне температур 2–350 К в поле $B = 0,1\text{ Тл}$ со скоростью изменения температуры 2 К/мин. На рисунке 42 показана зависимость произведения магнитной восприимчивости χT от температуры в режимах нагрева и охлаждения для **2**.

Сосуществование в кристаллической структуре переменных по спину катионов $[\text{Fe}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ и димерных анионов $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$ с АФМ взаимодействием между парамагнитными центрами приводит к сложной температурной зависимости χT . Начиная со значения χT , равного $3,93\text{ см}^3\cdot\text{К}\cdot\text{моль}^{-1}$ при 300 К, произведение магнитной восприимчивости на температуру постепенно снижается до $1,08\text{ см}^3\cdot\text{К}\cdot\text{моль}^{-1}$ при 50 К (Рисунок 42). Кроме того, резкое снижение значений χT до $0,52\text{ см}^3\cdot\text{К}\cdot\text{моль}^{-1}$ при 2 К также наблюдается ниже 50 К. Аналогично режиму охлаждения, значения χT в режиме нагрева возрастают до $4,28\text{ см}^3\cdot\text{К}\cdot\text{моль}^{-1}$ при 350 К, с небольшой петлей гистерезиса около 6 К между 94 и 200 К, что характерно для переменных по спину соединений Fe(III) (Рисунок 42). Из анализа рентгеноструктурных данных координационного октаэдра Fe(III) для катиона $[\text{Fe}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ в **2** при различных температурах можно заключить, что в изученном температурном диапазоне реализуется спиновый переход между НС ($S=1/2$) и ВС ($S=5/2$) состоянием. Ожидается, что зависимость χT от T будет представлять собой сумму вкладов катионной ($\chi_{\text{LH}}T$) и анионной ($\chi_{\text{D}}T$) магнитных подсистем, то есть димеризованных анионов $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$ с АФМ взаимодействием $S=3/2$ и катионов $[\text{Fe}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ со $S=1/2$ или $S=5/2$. Магнитные взаимодействия

катион-анион не берутся во внимание, так как в структуре **2** между этими двумя подрешетками не наблюдается укороченных контактов.

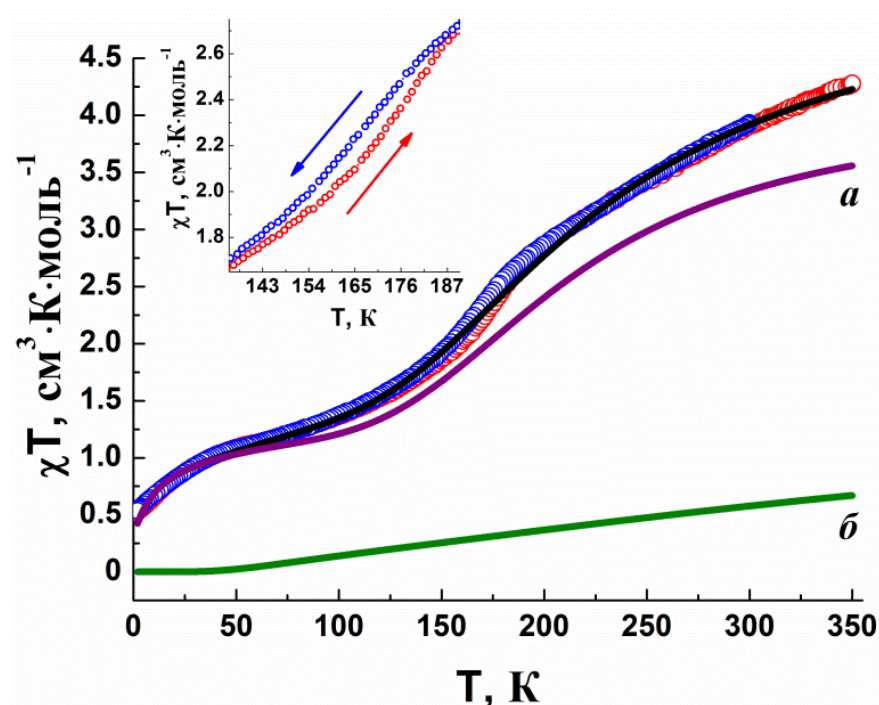


Рисунок 42 – Температурные зависимости χT для образца **2** в режимах нагрева (красные кружки) и охлаждения (синие кружки). Черная сплошная линия — аппроксимация суммой двух вкладов. Фиолетовая (*a*) и зеленая (*б*) линии представляют расчетное магнитное поведение переменных по спине катионов $[\text{Fe}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ (сумма уравнений 1 и 3) и димеризованных $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$ анионов (уравнение 2), соответственно. На вставке к рисунку показана увеличенная область петли гистерезиса

На основе полученных экспериментальных данных была предложена модель, дающая согласие с наблюдаемым поведением температурной зависимости χT соли **2**. Для описания магнитного поведения катионов $[\text{Fe}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ было использовано уравнение 1, которое было предложено для анализа магнитных свойств комплексов N,N-диалкилдитиокарбамата Fe(III) $\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3$, демонстрирующих постепенный спиновый переход [105,106].

$$\chi_{\text{LH}} T = \frac{1}{8} \frac{0.75 g_1^2 + 8x^{-1}(1 + e^{-3x/2}) + 105 N e^{-(1+(E/\xi))x}}{1 + 2e^{-3x/2} + 3N e^{-(1+(E/\xi))x}} \quad (\text{Уравнение 1});$$

где g_1 — фактор Ланде для Fe(III) в НС состоянии ($S=1/2$), $x = \xi/k_B T$, ξ — одноэлектронная константа спин-орбитального взаимодействия, T — температура в

Кельвинах, E — расстояние между нулевыми уровнями двух состояний, а N — отношение статистических сумм колебаний молекул для ВС и НС состояния. Параметр g_1 был зафиксирован 2,00. Кроме того, параметр ξ также был зафиксирован на уровне 370 см^{-1} ($532,4 \text{ K}$) в соответствии со значением для комплексов $\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3$. Параметр N был установлен 10, поскольку это значение подходит для большинства комплексов Fe(III) [105].

Магнитное поведение димеров $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$ было описано уравнением Блинн–Бауэrsa для $S=3/2$ с АФМ взаимодействием, предложенным ранее Авага с соавт. для соли $[(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Fe}(\text{tdas})_2]$ [101].

$$\chi_D T = \frac{N_A g_2^2 \mu_B^2}{k_B} \frac{e^{-2J_2/k_B T} + 5e^{-6J_2/k_B T} + 14e^{-12J_2/k_B T}}{1 + 3e^{-2J_2/k_B T} + 5e^{-6J_2/k_B T} + 7e^{-12J_2/k_B T}} \quad (\text{Уравнение 2});$$

где g_2 — фактор Ланде для Fe(III) со спином $S=3/2$; N_A , μ_B и k_B — константы Авогадро, Бора, магнетона и Больцмана, J_2 — параметр внутридимерных обменных взаимодействий. Параметр g_2 был зафиксирован на уровне 1,88, согласно данным Авага с соавт. [101].

Было установлено, что экспериментальные данные не могут быть описаны только суммой уравнения 1 и уравнения 2, так как уравнение 1 предполагает полное превращение Fe(III) из ВС ($S=5/2$) в НС ($S=1/2$) состояние. Мы предположили, что в образце соли **2** при низких температурах существует остаточная ВС фракция [107]. Эта гипотеза разумна, поскольку электронодонорный 3-ОМе- заместитель в лиганде $3\text{-ОМе-Sal}_2\text{trien}^{2-}$ стабилизирует ВС состояние катиона (Рисунок 33) [29]. Постепенное уменьшение значений χT ниже 50 K может быть связано либо со спиновой конверсией ВС молекул Fe(III) , либо с АФМ взаимодействием между парамагнитными центрами [107, 108]. В нашем случае (Рисунок 42) не наблюдается плато вплоть до гелиевой температуры [107]. Это означает, что процесс спинового перехода и АФМ обмена остаточной ВС фракции сосуществуют.

Поэтому уравнение 3 с $C=4,377 \text{ см}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{моль}^{-1}$, характерное для ВС состояния, и вкладом остаточной ВС фракции (ρ) [107, 108, 109, 110] от катиона $[\text{Fe}(3\text{-ОМе-Sal}_2\text{trien})]^+$, следует также учитывать для корректного описания данных в низкотемпературном диапазоне.

$$\chi_{C-W}T = \frac{C_{HS} \cdot T}{T - \Theta} \quad (\text{Уравнение 3});$$

Таким образом, экспериментальная температурная зависимость χT для **2** может быть описана уравнением 4.

$$\chi T = \chi_{LH}T \cdot (1 - \rho) + \chi_{C-W}T \cdot \rho + \chi_D T \quad (\text{Уравнение 4});$$

Первое слагаемое отражает магнитное поведение переменных по спину $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ катионов, второе слагаемое отражает магнитное поведение остаточной фракции ВС, а третье слагаемое отражает вклад АФМ связанных димеров $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$ ($S = 3/2$) в анионном слое.

Расчетная кривая для уравнения 4 и отдельные вклады катионной и анионной магнитных подсистем показаны на рисунке 42. Наилучшее соответствие экспериментальных данных по уравнению 4 было получено при значениях параметров, представленных в таблице 3.

Таблица 3 – Значения параметров наилучшего соответствия экспериментальных данных χT от T согласно уравнению 4

Параметр	$[\text{Fe}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$	Параметр	$[\text{Fe}(\text{tdas})_2]^-$
g_1	2 (фиксир.)	g_2	1,88 (фиксир.)
ξ , К	532 (фиксир.)		
E^{**} , К	262		
N	10 (фиксир.)	$J_2/k_B^{*,**}$, К	99,5
ρ^{**}	0,184		
Θ^{**} , К	-12		

Примечание:

* В уравнении 2 учтен «-» знак для АФМ обмена.

** E , ρ , J_2 и параметр θ вычислялись в пределах E , ρ , $J_2 > 0$ и $\Theta < 0$, соответственно.

Параметр E очень чувствителен к изменениям лигандному окружения иона Fe(III) [105]. Полученное в результате аппроксимации экспериментальных данных значение E

равно 262 К. Это означает, что состояние 6A_1 (BC) лежит выше, чем состояние 2T_2 (HC). Отклонения от обычного поведения HC/BC видны только тогда, когда $|E|/\xi < 1$ [106]. Для переменного по спине катиона $[Fe(3-OMe-Sal_2trien)]^+$ в соли **2** найдено приемлемое значение $|E|/\xi$, равное $\sim 0,5$. На основании подобранного параметра ρ процентное содержание остаточной BC фракции было оценено как $\sim 18,4$ %. Интересно отметить, что подобное значение для соли $[Fe(3-OMe-Sal_2trien)][Au(dddtt)_2] \cdot CH_3CN$ оценивается в $\sim 20\%$ [107]. Отрицательное значение температуры Вейсса $\Theta = -12$ К, полученное для BC остаточной фракции в **2**, свидетельствует о слабом АФМ обмене между магнитными центрами $[Fe(3-OMe-Sal_2trien)]^+$. Один из возможных путей обмена можно объяснить наличием π -стейкинговых взаимодействий пары молекул $[Fe(3-OMe-Sal_2trien)]^+$ в катионном слое (Рисунок 42).

Отрицательный знак константы обменного взаимодействия $J_2/k_B = -99,5$ К (Таблица 3) между центрами Fe(III) димера $[Fe(tdas)_2]_2^{2-}$ также указывает на АФМ характер магнитных взаимодействий, что характерно для данного аниона [101].

Расчетное значение χT вклада спин-переменного катиона $[Fe(3OMe-Sal_2trien)]^+$ (кривая *a* на рисунке 42) постепенно увеличивается и достигает значения $3,32 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 296 К и $3,56 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ при $T=350$ К, что соответствует содержанию BC фракции с $\gamma_{BC}(\text{расч.})=74$ % и $\gamma_{BC}(\text{расч.})=80$ %, соответственно. Значения $\gamma_{BC}(\text{расч.})$ рассчитывали по формуле:

$$\gamma_{HS}(\text{расч.}) = \left(\frac{\chi_{LH} T - 0,375}{4,377 - 0,375} \cdot (1 - \rho) + \rho \right) \cdot 100\%.$$

Полученные данные для магнитных измерений хорошо согласуются с результатами РСА для **2**. Длины связей Fe(III)–лиганд и характеристический угол α для катиона $[Fe(3-OMe-Sal_2trien)]^+$ увеличиваются с повышением температуры в соответствии с процессом спинового перехода. Соотношение конформеров $\Delta(\lambda\lambda\lambda)$ в BC состоянии и $\Delta(\lambda\delta\lambda)$ в HC состоянии составляет 72 % и 28 % при 297 К, что согласуется с магнитными данными $\gamma_{BC}(\text{расч.})=75$ %. Доля $\Delta(\lambda\lambda\lambda)$ конформера в BC состоянии при 350 К равна 90 %, что несколько выше, чем $\gamma_{BC}(\text{расч.})=80$ %. Это позволяет заключить, что разупорядочение этиленовых мостиков лиганда на начальных и конечных степенях конверсии также тесно связано с кооперативными эффектами кристаллической решетки при спиновом переходе. Согласно смоделированной кривой *a* (Рисунок 42), температура

спиновое полуперехода $T_{1/2}$, где γ_{BC} составляет 50 %, равна 195 К, что больше середины петли гистерезиса ~ 168 К (Рисунок 42). Значение χT для **2** при 350 К явно ниже ожидаемого значения для ВС состояния Fe(III). График температурной зависимости χT не достиг области плато даже при 350 К (Рисунок 42), поэтому переход НС $\rightarrow$ ВС является незавершенным. Расчетная температура полного переключения спинового состояния оценивается в 3256 К, что по данным ТГА находится за пределами термостабильности вещества (Рисунок 26).

Соединение **2** было дополнительно охарактеризовано с помощью ГР спектроскопии на ядрах ^{57}Fe при 80 и 296 К (Рисунок 43). Этот метод был применен для подтверждения магнитных измерений, а также данных РСА. Анализ ГР спектров дает представление о том, какие из ионов Fe(III), присутствующих в мультимагнитной соли **2**, претерпевают спиновый переход. Отнесение спектральных компонент соли **2** проведено в соответствии с измерениями однокомпонентных комплексов Fe(III): $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Fe}(\text{tdas})_2]$ ($S=3/2$) (Рисунок П2) и $[\text{Fe}(\text{3OMe-Sal}_2\text{trien})]\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($S=1/2$) (Рисунок 35, Таблица 1, см. раздел 3.2).

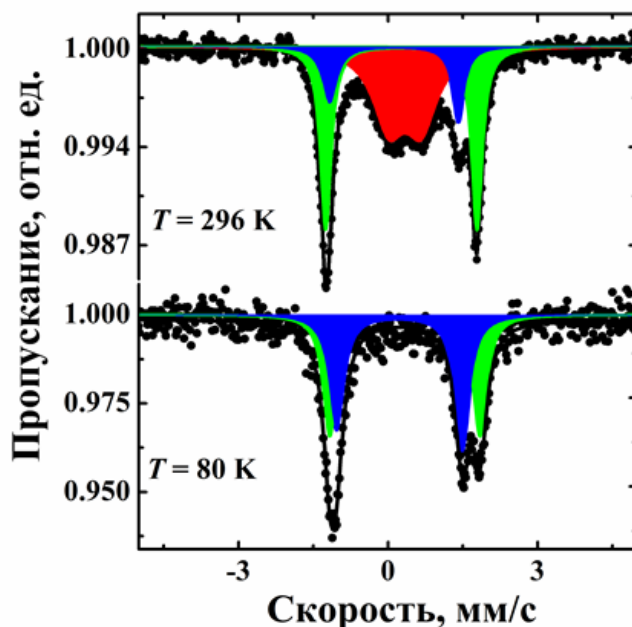


Рисунок 43 – ГР спектры для соли **2** при 80 и 296 К. Цветные области показывают разложение спектра на составляющие: зеленая область соответствует вкладу $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]^-$ анион ($S=3/2$), синяя область соответствует вкладу катиона $[\text{Fe}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ в НС состоянии ($S=1/2$), а красная область соответствует вкладу катиона в ВС состоянии ($S=5/2$)

Спектр при 80 К содержит два квадрупольных дублета (Рисунок 43). Первый дублет имеет параметры, характерные для низкоспинового комплекса соли **2**: изомерный сдвиг $\delta=0,23(1)$ мм/с и квадрупольное расщепление $\Delta E_Q=2,53(1)$ мм/с [36]. Второй дублет с $\delta=0,33(1)$ мм/с и $\Delta E_Q=3,02(1)$ мм/с характерен для $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]^-$ аниона с $S=3/2$ [103]. ГР спектр соли **2** при 296 К показывает три квадрупольных дублета (Рисунок 43). Первые два квадрупольных дублета имеют параметры, соответствующие Fe(III) в ВС ($S=5/2$) ($\delta=0,35(1)$ мм/с, $\Delta E_Q=0,66(1)$ мм/с) и НС ($S=1/2$) ($\delta=0,13(1)$ мм/с, $\Delta E_Q=2,58(1)$ мм/с) состоянии, которые типичны для комплексов Fe(III) с координационным узлом N_4O_2 при комнатной температуре [111]. Было обнаружено, что отношение площади ВС Fe(III) к НС дублету составляет $\sim 73\%:27\%$, что согласуется с данными магнитных измерений и РСА $((\lambda\lambda\lambda):(\lambda\delta\lambda)=72\%:28\%$, см. раздел 3.3.1.). Согласно величине χT и данным рентгеноструктурного анализа при 297 К соотношение ВС:НС состояний в соли **2** составляет $75\%:25\%$ и $72\%:28\%$, соответственно. Это идеально совпадает со значением $\gamma_{\text{ВС}}$, что говорит о том, что разница в факторах Лэмба-Мессбауэра для ВС/НС состояния спин-переменного катиона незначительна при 296 К [19]. Поскольку ВС и НС квадрупольные дублеты различимы, можно сделать вывод, что скорость взаимного преобразования двух спиновых состояний меньше по сравнению с мессбауэровской шкалой времени. Третий дублет имеет параметры, характерные для $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]^-$ со спином $S=3/2$ $\delta=0,28(1)$ мм/с и $\Delta E_Q=3,03(1)$ мм/с [103], что составляет ок. 38% ионов железа в образце. Различные интенсивности для квадрупольных дублетов катиона $[\text{Fe}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ и аниона $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]^-$ следует отнести к разным факторам Лэмба-Мессбауэра [112]. Из полученных данных можно заключить, что димерный анион $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$ не демонстрирует спинового перехода и сохраняет $S=3/2$.

3.3.4. Квантово-химические расчеты конформеров комплекса $[\text{Fe}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ и димеризованного аниона $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$

Катион $[\text{Fe}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ в структуре **2** представлен двумя конформерами: $\Delta(\lambda\delta\lambda)$ при 150 К в НС состоянии и $\Delta(\lambda\lambda\lambda)$ при 350 К в ВС состоянии. Переход между конформерами $\Delta(\lambda\delta\lambda)$ (НС) и $\Delta(\lambda\lambda\lambda)$ (ВС) является наиболее распространенным в КБСД [30, 85]. Длины связи Fe(III)–лиганд оптимизированных конформеров катиона $[\text{Fe}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ на уровне B3LYP/6-311++G(d,p) хорошо согласуются с экспериментальными данными рентгеновского излучения (Таблица П5, Рисунок П3).

Небольшие отклонения в значениях характеристического угла α связаны с особенностями кристаллической упаковки [28]. Расчеты демонстрируют энергетическую выгоду для конформера $\Delta(\lambda\delta\lambda)$ в НС состоянии (8,6 кДж/моль) и для конформера $\Delta(\lambda\lambda\lambda)$ в ВС состоянии (9,5 кДж/моль) (Таблица П6).

С целью выяснения причины существования перехода $\Delta(\lambda\delta\lambda)$ (НС) $\leftrightarrow$ $\Delta(\lambda\lambda\lambda)$ (ВС) были рассмотрены электронные структуры конформеров в обоих спиновых состояниях. Для всех конформеров ось Z была выбрана вдоль связи $N_{im}-Fe-N_{im}$, тогда как оси X/Y были приблизительно выровнены вдоль связей $N_{am}-Fe-O$. Это позволило облегчить идентификацию молекулярных орбиталей, содержащих преимущественный вклад d орбиталей железа [113, 114]. Орбитальный анализ не был затруднен для МО, содержащих преобладающий вклад e_g орбиталей Fe(III). В то время как смешивание для МО, содержащих преобладающий вклад t_{2g} орбиталей Fe(III), значительно сильнее в обоих спиновых состояниях. Это смешивание, по-видимому, увеличивает степень перекрытия между орбиталями металла и орбиталями лиганда π -донора [115].

Конформер $\Delta(\lambda\delta\lambda)$ реализуется только в НС состоянии, поскольку степень σ -связывания в конформере $\Delta(\lambda\delta\lambda)$ сильнее, чем в конформере $\Delta(\lambda\lambda\lambda)$, что увеличивает энергию расщепления d орбиталей Fe(III). Поэтому конформер $\Delta(\lambda\delta\lambda)$ энергетически стабилен в НС состоянии (Рисунок 44). МО с преобладающим вкладом орбиталей железа d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ для конформера $\Delta(\lambda\delta\lambda)$ дестабилизированы на 0,111 эВ и 0,105 эВ относительно конформера $\Delta(\lambda\lambda\lambda)$ соответственно (Таблица П7). Среди t_{2g} орбиталей железа двух конформеров катиона $[Fe(3-OMe-Sal_2trien)]^+$ более дестабилизированы МО, содержащие d_{xy} орбитали, что свидетельствует о большей степени π -связи Fe(III) с фенокси группами. Натуральные заряды атомов также подтверждают большую степень π -связей в НС конформере $\Delta(\lambda\delta\lambda)$: минимальный (положительный) заряд на Fe и максимальный (отрицательный) заряд на O (Таблица П9) [32]. Рассчитанные поверхности выделенных МО для $\Delta(\lambda\lambda\lambda)$ и $\Delta(\lambda\delta\lambda)$ конформеров катиона $[Fe(3-OMe-Sal_2trien)]^+$ в НС состоянии показаны в таблице П7.

В случае ВС состояния реализуется конформер $\Delta(\lambda\lambda\lambda)$, поскольку степень π -связывания феноксидных групп в конформере $\Delta(\lambda\lambda\lambda)$ сильнее, чем в конформере $\Delta(\lambda\delta\lambda)$, что снижает энергию расщепления d орбиталей Fe(III). Поэтому конформер $\Delta(\lambda\lambda\lambda)$ гораздо более стабилен в ВС состоянии (Рисунок 43, Таблица П10). МО, содержащая

преобладающий вклад d_{xy} орбитали для конформера $\Delta(\lambda\lambda\lambda)$, дестабилизирована на 0,059 эВ относительно конформера $\Delta(\lambda\delta\lambda)$. МО с преобладающим вкладом $d_{xz/yz}$ орбиталей железа лишь незначительно дестабилизирована на 0,018 эВ относительно конформера $\Delta(\lambda\delta\lambda)$ (Таблица П11). Точно так же натуральные атомные заряды на атомах Fe и O подтверждают большую степень π -связи в ВС конформере $\Delta(\lambda\lambda\lambda)$ (Таблица П12) [32]. Примечательно, что МО с преобладающим вкладом d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ орбиталей для конформера $\Delta(\lambda\lambda\lambda)$ дестабилизированы на 0,01 эВ и 0,006 эВ относительно $\Delta(\lambda\delta\lambda)$ конформера, соответственно. Это означает, что в ВС конформере $\Delta(\lambda\lambda\lambda)$ реализуется несколько большая степень σ -связывания (Таблица П11). Таким образом, большая σ -/ π -связь для конформеров ВС $\Delta(\lambda\lambda\lambda)$ и НС $\Delta(\lambda\delta\lambda)$ может стабилизировать $[\text{Fe}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ комплекс.

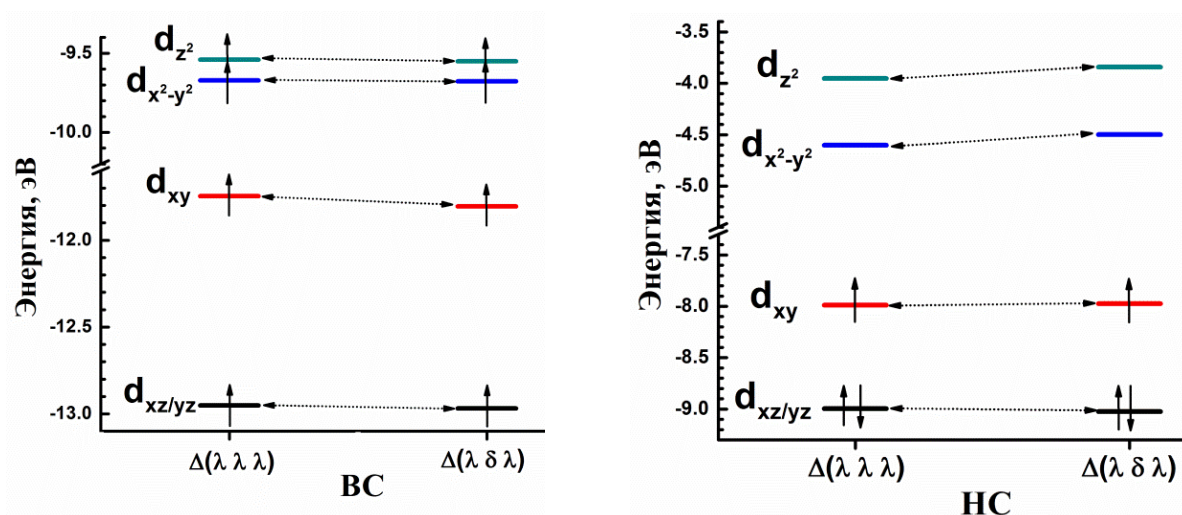


Рисунок 44 – Диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей (B3LYP/6-311++G(d,p)) с преимущественным вкладом d орбиталей железа для ВС (слева) и НС (справа) состояний $[\text{Fe}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ конформеров. Для НС состояния использовалась средняя энергия соответствующих α и β МО

Рассчитанное распределение спиновой плотности в НС и ВС конформерах показано на рисунке 45. Как видно, большая часть спиновой плотности сосредоточена на Fe(III). Форма спиновой плотности, наблюдаемая на НС центрах Fe(III) в $\Delta(\lambda\lambda\lambda)$ и $\Delta(\lambda\delta\lambda)$ конформерах, свидетельствует о том, что неспаренный электрон локализован на d_{xy} орбитали, что согласуется с анализом МО (Таблицы П7 и П10).

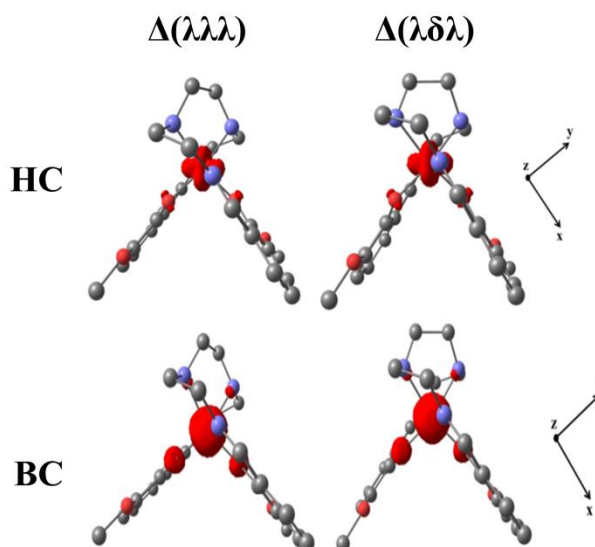


Рисунок 45 – Расчетное распределение спиновой плотности (B3LYP/6-311++G(d,p)) для НС и ВС $\Delta(\lambda\lambda\lambda)$ и $\Delta(\lambda\delta\lambda)$ конформеров катиона $[\text{Fe}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$. Поверхности построены со значениями $0,02 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Атомы водорода опущены для ясности

Квантово-химические расчеты для димеризованного $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$ аниона были проведены с целью выяснения влияния структурных параметров на константу обменного взаимодействия между центрами Fe(III), а также для исследования возможности спинового перехода для данного аниона. Стоит отметить, что необычное магнитное поведение, который наблюдал Авага с соавт. для соли $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Fe}(\text{tdas})_2]$ (Рисунок 37б) [101], ранее уже исследовалось методом ГРС на ядрах ^{57}Fe Такахаша с соавт. [103] с целью исключения отнесения скачка парамагнитной восприимчивости к частичному спиновому переходу аниона $S=3/2 \leftrightarrow S=5/2$. Однако до настоящего времени никаких теоретических расчетов подтверждающих данный экспериментальный факт проведено не было.

Метод нарушенной симметрии в квантово-химических расчетах в настоящее время находит широкое применение, поскольку он отражает основную физику систем со спиновой связью и непосредственно обеспечивает практический подход к оценке экспериментальных значений обменных констант [116, 117]. Чтобы получить АФМ связанное состояние для комплексов, сначала было оптимизировано состояние с максимальной мультиплетностью, а затем спины на атомах металла были перевернуты для создания АФМ связанного состояния. Полученные таким образом электронные структуры использовались в качестве исходного предположения для оптимизации

геометрии состоянии нарушенной симметрии. Для системы двух магнитных центров изотропный спиновый гамильтониан Гейзенберга имеет вид:

$$\hat{H} = -2J_{AB} \cdot \hat{S}_A \cdot \hat{S}_B,$$

где J_{AB} — константа магнитной связи между неспаренными электронами на парамагнитных центрах А и В.

Значения J были определены по следующим уравнениям:

$$J = -\frac{E_{HS} - E_{BS}}{4 \cdot S_A \cdot S_B} \quad (\text{Уравнение 5});$$

$$J = -\frac{E_{HS} - E_{BS}}{4 \cdot S_A \cdot S_B + 2 \cdot S_B} \quad (\text{Уравнение 6});$$

$$J = -\frac{E_{HS} - E_{BS}}{\langle S_{HS}^2 \rangle - \langle S_{BS}^2 \rangle} \quad (\text{Уравнение 7});$$

где E_{HS} и E_{BS} обозначают вычисленные энергии в состояниях с максимальной мультиплетностью ($S_{HS}=S_A+S_B$) и с минимальной мультиплетностью ($S_{BS}=S_A-S_B$); S_A и S_B — локальные спины магнитных центров; $\langle S^2 \rangle$ — суммарный спиновый угловой момент. Подход, предложенный Нуделманом с соавт. [118] (уравнение 5), применяется для оценки слабых обменных взаимодействий, в то время как альтернативный подход, предложенный Руисом с соавт. [119] (уравнение 6), применим в случае оценки сильных обменных взаимодействий. Формула Ямагути [120] (уравнение 7) является более универсальной и может быть применима для оценки как сильных, так и слабых обменных взаимодействий. Уместность каждого приближения для квантово-химических расчетов в рамках теории функционала плотности все еще остается открытым вопросом в литературе [121].

Для исследования значения константы обменного взаимодействия J_2 в димерном анионе $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$ в квантово-химических расчетах было использовано десять функционалов (Таблица 4), поскольку точность аппроксимации сильно зависит от типа функционала. Стоит отметить, что доля ХФ обмена оказывает существенное влияние на значение параметра обменного взаимодействия [122, 123]. Все функционалы предсказывают АФМ тип взаимодействия в $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$, что полностью согласуется с экспериментальными данными. Значения J_2 , рассчитанные по уравнениям 5 и 7 дают

практически одинаковые значения, разница составляет менее ~2 %. Значения для J_2 , полученные по уравнению 6, занижены примерно на 25 % по сравнению со значениями, полученными из уравнений 5 и 7.

Таблица 4 – Значения J_2 , рассчитанные согласно уравнениям (5-7), для различных функционалов плотности для димерного аниона $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$. Расчеты проводились с использованием базисного набора 6-311++G(d,p). $J_2(\text{эксп.}) = -99,5 \text{ K}$

Функционал	Тип	ХФ, %	$J_2(\text{расч.})^{[a]}, \text{ K}$		
			Ур-ние 5	Ур-ние 6	Ур-ние 7
PBE0 [124]	GH-GGA	25	-63,3	-47,5	-63,2
B3LYP [125]		20	-64,2	-48,1	-63,9
B3LYP* [20]		15	-82,5	-61,8	-82,0
O3LYP [126]	GH-GGA	11,61	-68,6	-51,4	-68,3
B3LYP** [127]		10	-108,1	-81,1	-107,2
MPWLYP1M [128]		5	-118,2	-88,7	-116,8
TPSSh [129]		10	-102,5	-76,9	-101,7
TPSS [130]	mGGA	–	-175,2	-131,4	-171,6
OLYP [131]	GGA	–	-111,4	-83,5	-110,1
BLYP [132]			-148,2	-111,2	-145,4

[a] Полные энергии ($E_0(\text{HS/BS}) = E_{\text{el}} + E_{\text{ZPV}}$) для $\text{Fe}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$ $S_{\text{A}}(\text{Fe}) = S_{\text{B}}(\text{Fe}) = 3/2$ применялись для расчетов по уравнениям (5-7). Разумное совпадение расчетных и экспериментальных значений J_2 отмечено жирным курсивом.

Полученные результаты показывают сильную корреляцию между J_2 и долей ХФ обмена в функционале. Можно отметить тенденцию, что при увеличении в функционале процентного содержания ХФ обмена, значение $J_2(\text{расч.})$ по модулю уменьшается. Функционалы GGA и mGGA типа сильно завышают величину АФМ обмена в анионе $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$. Наилучшее соответствие экспериментальному значению J_2 было получено с использованием функционала TPSSh с применением уравнений 5 и 7. Есть много примеров того, что гибридные функционалы лучше описывают природу антиферромагнитной связи по сравнению с чистыми функционалами, но гибридные функционалы имеют тенденцию давать геометрию комплекса менее соответствующую

экспериментальной, включая чрезмерно удлиненные связи металл-лиганд [117, 133]. Поэтому представляет интерес сравнить параметры оптимизированных структур комплекса $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$ со структурными данными (Таблица П13, Рисунок П4). Для всех десяти функционалов расчетные межплоскостные расстояния (Fe(1)-S(18)/Fe(16)-S(3) (Рисунок П4) в рассматриваемом анионе несколько завышены. Тем не менее, функционалы TPSS и TPSSh показывают наиболее близкое к экспериментальному значение межплоскостного расстояния. Угол ϕ Fe(1)-S(18)-Fe(16)/Fe(1)-S(3)-Fe(16) (Рисунок П4) больше 90° для всех функционалов, кроме TPSS, TPSSh и PBE0, тогда как угол ϕ менее 90° для экспериментальных структур. Можно заключить, что функционал TPSSh демонстрирует хорошую корреляцию между экспериментальными и расчетными данными как по значению константы обменного взаимодействия $J_2(\text{эксп.})$, так и по структурным параметрам. Разница между расчетными и экспериментальными длинами связей в оптимизированной структуре $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$ функционалом TPSSh не превышает $0,03 \text{ \AA}$.

Помимо константы магнитного обмена, важным аспектом является изучение распределения спиновой плотности в димере $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$. Чтобы понять путь обмена, был выполнен анализ электронных заселенностей атомов методом Малликена для димерного аниона с использованием функционала TPSSh в состоянии с максимальной (HS, $S=3$) и минимальной мультиплетностью (BS, $S=0$), где положительные и отрицательные знаки обозначают α и β спиновые плотности, соответственно. Распределение спиновой плотности для $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$ показаны на рисунке 46. В обоих состояниях преобладающая спиновая плотность локализована на атомах железа димера с незначительной делокализацией на ближайших донорных атомах tdas^{2-} лигандов. Спиновые плотности на двух центрах железа в состоянии минимальной мультиплетностью (BS) имеют одинаковые, но противоположные по знаку, абсолютные значения: атом Fe(1) имеет неспаренные электроны со спином $\alpha(\uparrow)$, а атом Fe(16) имеет неспаренный электроны со спином $\beta(\downarrow)$ (Рисунок П4).

В состоянии с максимальной мультиплетностью HS спиновые плотности атомов серы S(3) и S(18), расположенных вблизи атомов Fe(1) и Fe(16), соответственно, равны $\rho = 0,083 e$, тогда как спиновые плотности на атомах серы S(3) $\rho = -0,042 e$ и S(18) $\rho = 0,042 e$ уменьшены вдвое для состояния с минимальной мультиплетностью (BS).

Уменьшение электронной заселенности атомов серы S(3) и S(18) связано с делокализирующим действием двух центров Fe(III). Это также показывает то, что на атом серы S(3) в основном влияет делокализация от соседнего атома Fe(16), тогда как для атома серы S(18) преобладает делокализация от соседнего атома Fe(1). Очевидно, что в этой биядерной структуре эффект делокализации спина приводит к антиферромагнитному взаимодействию [134].

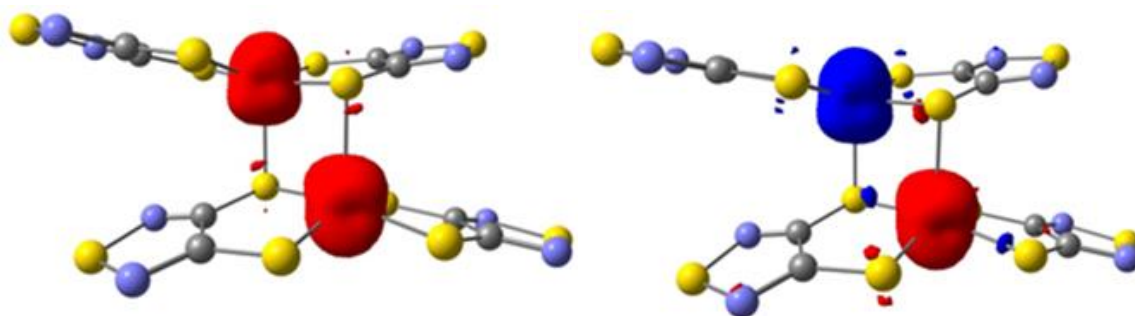


Рисунок 46 – Распределение спиновой плотности для димерного аниона $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$, соответствующие состояниям с максимальной (HS) (слева) и минимальной (BS) (справа) мультиплетностью: красный — положительная (α) спиновая плотность, синий — отрицательная (β) спиновая плотность. Поверхности построены со значениями контура $0,0095 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ для состояния HS и $0,008 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ для состояния BS (TPSSh/6-311++G(d,p))

Представляет также интерес оценить возможность явления спинового перехода в димере $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$. Поскольку скачок парамагнитной восприимчивости был обнаружен для соли $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Fe}(\text{tdas})_2]$ [101], поэтому для этой оценки был использован функционал MPWLYP1M, так как он продемонстрировал хорошую точность воспроизведения экспериментальных данных константы обменного взаимодействия в $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Fe}(\text{tdas})_2]$: $J_2/k_B(\text{эксп.}) = -118 \text{ K}$, $J_2(\text{расчет.}) = -118,2 \text{ K}$ (Таблица 4). Согласно рассчитанному энергетическому распределению для димера $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$ с возможными спинами железа $S_A=S_B=1/2$, $3/2$ и $5/2$, структура с антиферромагнитными взаимодействиями центров железа со спином $S_A=S_B=3/2$ более энергетически выгодна, что полностью согласуется с приведенными выше экспериментальными данными (Рисунок 47, Таблица П14). Наличие АФМ обменной связи в димере с $S_A=S_B=3/2$ энергетически выгодно на $8,85 \text{ кДж/моль}$ по сравнению с аналогичной структурой с максимальной мультиплетностью $\text{Fe}(\alpha, \uparrow)\text{-Fe}(\alpha, \uparrow)$. Структуры со спинами $S_A=S_B=1/2$ и

5/2 не являются энергетическими минимумами в случаях обих (HS и BS) состояний (>80 кДж/моль). Полученный результат позволяет полностью исключить возможность процесса спинового перехода в димерном анионе, поскольку основным критерием реализации спинового перехода является энергетическая близость двух спиновых состояний. Это полностью подтверждает вывод [103], сделанный ранее на основании ГРС для соли $[(n-C_4H_9)_4N][Fe(tdas)_2]_2$, о том, что скачок парамагнитной восприимчивости может быть связан только с уменьшением обменной константы связи в димере.

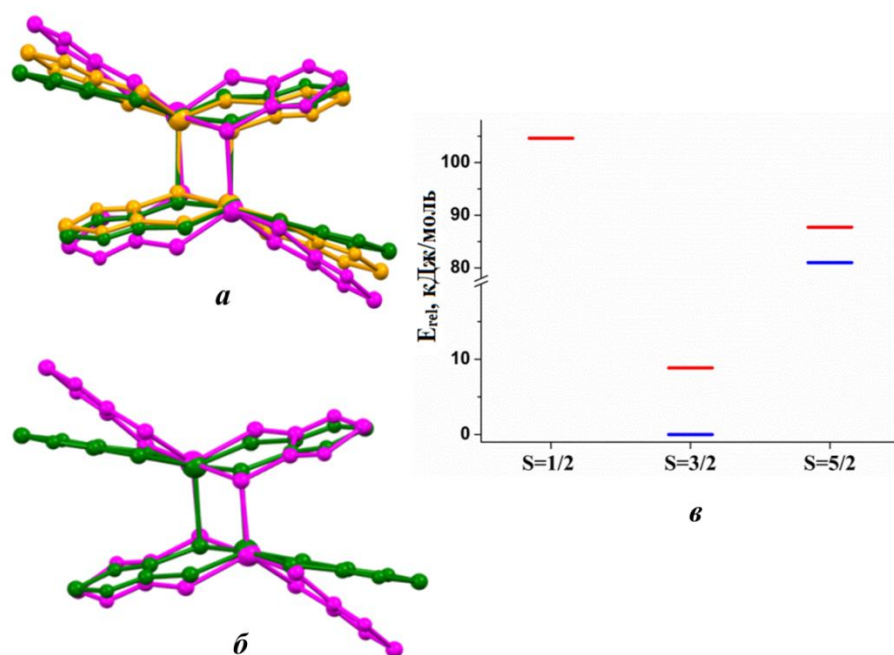


Рисунок 47 – Наложение оптимизированных структур димера $[Fe(tdas)_2]_2^{2-}$ в трех возможных спиновых состояниях центров Fe ($S_A=S_B$: 1/2 (оранжевый), 3/2 (зеленый) и 5/2 (фиолетовый)). Состояние с максимальной HS $Fe(\alpha, \uparrow)-Fe(\alpha, \uparrow)$ (a) и минимальной BS $Fe(\alpha, \uparrow)-Fe(\beta, \downarrow)$ (б) мультиплетностью. в) Полные относительные энергии (E_{rel}) для оптимизированных структур $[Fe(tdas)_2]_2^{2-}$ в трех спиновых состояниях центров Fe ($S_A=S_B$: 1/2, 3/2 и 5/2). Состояния максимальной HS $Fe(\alpha, \uparrow)-Fe(\alpha, \uparrow)$ и минимальной BS $Fe(\alpha, \uparrow)-Fe(\beta, \downarrow)$ мультиплетностью обозначены красным и синим цветами, соответственно. Эти значения были получены из расчетов, выполненных на уровне MPWLYP1M/6-311++G(d,p)

Таким образом, проведенные экспериментальные и теоретические исследования для новой мультимагнитной соли **2** позволили выявить и обосновать наблюдаемые корреляции в ряду структура-магнитные свойства. 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 $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]^-$ анионов. Магнитная восприимчивость **2** определяется суммой вкладов от катионов, демонстрирующих постепенный спиновый переход с $T_{1/2}=195$ К и тепловым гистерезисом в 6 К, а также от АФМ связанных димерных анионов $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$. Измерения магнитной восприимчивости и данные ГРС на ядрах ^{57}Fe при комнатной температуре дают превосходное соответствие между величиной γ_{BC} и степенью разупорядоченности этиленовых мостиков лиганда для конформеров $[\text{Fe}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$, определенной из РСА. Наблюдаемое разупорядочение этиленовых мостиков лиганда сильно зависит от кооперативных эффектов на начальных и конечных степенях спинового перехода. Экспериментально определенное значение константы АФМ обмена J_2 для димеризованного аниона $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$ хорошо согласуется с расчетными. Квантово-химические расчеты в ТФП показали, что перегруппировка этиленовых мостиков в катионе непосредственно влияет на стабилизацию спинового состояния. Синтез, полная охарактеризация, а также теоретические исследования, проведенные для мультимагнитной соли **2** представляют собой важное достижение, направленное на оптимизацию молекулярного дизайна новых многофункциональных материалов на основе солей переменных по спине катионов и спин-связанных анионов.

3.4. Специфическое магнитное поведение гетерометаллического 2D спин-переменного полимера **3**

Результаты, описанные в данном разделе, опубликованы в работах [55, 137]⁴.

Переменные по спине анионные комплексы Fe(III) гораздо в меньшей степени изучены, по сравнению с катионными комплексами [46-56]. Как это ранее обсуждалось в пункте 1.4., среди данных анионных комплексов Fe(III) наибольшим теоретическим и практическим значением обладают комплексы на основе тиосемикарбазона с

⁴ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: 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 и Spitsyna 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 (подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Благова М.А. в работах составляет 20 %).

производными салицилового альдегида и пировиноградной кислоты с координационным узлом $N_2S_2O_2$. В данном пункте будет изложено исследование калийной соли хелата Fe(III) с тиосемикарбазоном 5-хлорсалицилового альдегида $K[Fe^{III}(5-Cl-thsa)_2]$ (**3**), которая образует 2D гетерометаллическую полимерную структуру и проявляет трехступенчатый спиновый переход вблизи комнатной температуры.

3.4.1. Синхротронные исследования кристаллической структуры **3***

Кристаллическая структура $K[Fe^{III}(5-Cl-thsa)_2]$ (**3***) была решена и уточнена при температурах 100 К, 250 К и 300 К в орторомбической пространственной группе *Pbcn* (таблица 5). Как будет более подробно рассмотрено ниже (см. пункт 3.4.2), структура, полученная в эксперименте с найденным кристаллом, соответствует минорному полиморфу соединения **3***. Вероятно, она кристаллизуется легче, чем преобладающая полиморфная модификация **3**, поэтому для исследования удалось найти кристаллы именно этой фазы, несмотря на очень низкую их концентрацию в исходном поликристаллическом образце.

Таблица 5 – Основные данные для структуры **3***

Температура, К	100(2)↑	250(2)↑	300(2)↑
Пространственная группа, <i>Z</i>	<i>Pbcn</i> , 4	<i>Pbcn</i> , 4	<i>Pbcn</i> , 4
<i>a</i> , Å	11,615(2)	11,725(2)	11,739(2)
<i>b</i> , Å	8,3480(17)	8,3750(17)	8,4120(17)
<i>c</i> , Å	20,763(4)	20,855(4)	20,845(4)
α, β, γ °	90		
<i>V</i> , Å ³	2013,2(7)	2047,9(7)	2058,4(7)
Размер кристалла, мм ³	0,06×0,05×0,02	0,05×0,03×0,02	0,05×0,03×0,02
R_1 ($I \geq 2\sigma(I)$)	0,0468	0,0530	0,0348

Комплекс **3*** имеет ось второго порядка (включая атомы Fe и K), и, таким образом, асимметричная единица соответствует половине формульной единицы (Рисунок 48a). Ион Fe(III) координируется двумя хелатирующими лигандами $5-Cl-thsa^{2-}$. Центр Fe находится в октаэдрическом окружении, образованным двумя атомами серы,

двумя атомами азота и двумя атомами кислорода, пары атомов S и O находятся в *цис*-положениях относительно друг друга, тогда как два атома N находятся в *транс*-ориентации. Длины связей Fe-S, Fe-N и Fe-O составляют 2,237(1) Å, 1,944(3) Å и 1,956(2) Å соответственно для структуры при 100 К, что соответствует НС состоянию комплекса. Дополнительным свидетельством о НС состоянии комплекса является небольшое ян-теллеровское искажение в пределах координационного октаэдра Fe(III) (углы S-Fe-O и N-Fe-N близки к 180°, параметр искажения Σ , равный мере чистого углового отклонения от идеализированной октаэдрической геометрии составляет 23,26°). Угол между средними плоскостями 5-Cl-thsa (включая все 14 неводородных атомов) в комплексе Fe равен 98,87(2)°. Лиганды практически плоские: максимальное отклонение от средней плоскости лиганда составляет 0,213(2) Å для атома O. Двугранный угол между фрагментами SCN₃ и OC₇ лиганда составляет 7,26(7)°.

Лиганды в **3*** находятся в депротонированной дианионной форме. Отрицательный заряд комплекса [Fe^{III}(5-Cl-thsa)₂]⁻ компенсируется катионом K⁺. Ближайшими соседними атомами K⁺ являются пара атомов кислорода одного комплекса и пара атомов серы другого комплекса вдоль кристаллографической оси *b* (Рисунок 48б). Межатомные расстояния K-O и K-S составляют 2,745(3) Å и 3,4210(14) Å соответственно (Таблица П15). Кроме того, K⁺ образует межатомные контакты в перпендикулярном направлении с депротонированными атомами азота двух ближайших комплексов, K-N=3,121(2) Å. Связь преимущественно электростатическая. В результате формируется полимерный слой, параллельный плоскости *ab* (Рисунок 48в, Таблица П15). Формированию слоя также способствуют относительно прочные водородные связи N-H...O (H...O 1,98 Å; N...O 2,832(3) Å; угол N-H...O 162,4(2)°) в плоскости *ab* (Рисунок 48в, Таблица П15). Плоскости ближайших лигандов 5-Cl-thsa²⁻ чередующихся комплексов Fe вдоль оси *b* ориентированы под двугранным углом 21,29(5)° друг к другу, образуя слабые ароматические π-π контакты с расстояниями C...C 3,373-3,570(5) Å. Вероятно, что внутрислойные межмолекулярные взаимодействия определяются контактами Cl-π с кратчайшим расстоянием Cl...C 3,428(4) Å. Соседние слои взаимодействуют водородными связями N-H...Cl и C-H...Cl вдоль оси *c* (соответствующие расстояния H...Cl равны 2,6224(9) Å и 2,6956(9) Å) (Рисунок 48г, Таблица П15).

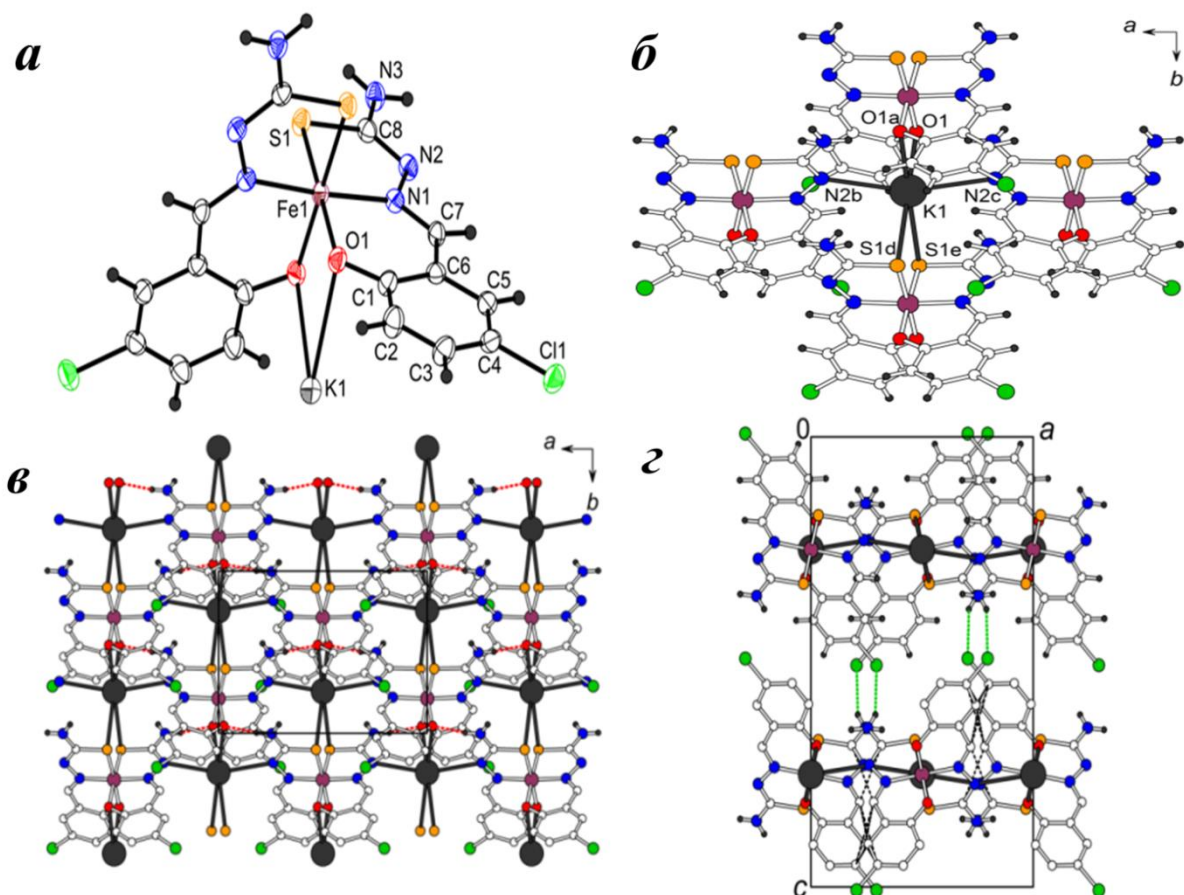


Рисунок 48 – а) Асимметричная единица в **3*** (обозначения даны только для асимметрически независимых атомов, рисунок ORTEP с эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью). б) Ближайшее атомное окружение K^+ в **3***. в) Полимерный слой в структуре **3***. Координационные связи с ионом K^+ показаны серым цветом; водородные связи N-H...O показаны красными пунктирными линиями. г) Проекция кристаллической структуры **3*** на ось *b*. Межслоевые водородные связи N-H...Cl показаны зелеными пунктирными линиями, укороченные внутрислойные контакты C...C показаны черными пунктирными линиями

Дифракционные исследования кристалла **3*** при 250 и 300 К выявили ту же орторомбическую пространственную группу *Pbcn* и отсутствие резких изменений параметров молекулярной геометрии, связанных с координационным полиэдром Fe(III), что не характерно для систем со спиновым переходом. Тем не менее, геометрия комплекса при 300 К соответствует HS состоянию. Длины связей внутри октаэдра Fe(III) при 300 К в структуре изменяются незначительно по сравнению со структурой при 100 К. Все межмолекулярные контакты слегка удлиняются (Таблица 6). При 400 К наблюдались значительные изменения в необработанных двумерных дифракционных

кадрах. Образец сохраняет свой кристаллический характер, но интенсивность пятен на кадрах сильно ослабевает. Попытки проиндексировать всю серию 2D кадров и приступить к структурному решению не увенчались успехом. Вероятно, это связано с дрейфом параметров решетки в процессе сбора данных, что препятствует точной обработке данных. Попытка индексации 25 первых и 25 последних кадров набора дает заметно разные параметры. Кроме того, при этой температуре кристаллическая структура имеет тенденцию быть моноклинной, а не орторомбической. Конец эксперимента соответствует решетке с увеличенным углом β по сравнению с началом эксперимента ($a=8,7 \text{ \AA}$, $b=21,7 \text{ \AA}$, $c=12,3 \text{ \AA}$, $\beta=95,6^\circ$ против $a=8,6 \text{ \AA}$, $b=21,4 \text{ \AA}$, $c=12,3 \text{ \AA}$, $\beta=96,3^\circ$).

Соединение **3***, изоструктурно аналогичному комплексу $\text{K}[\text{Fe}(\text{5-Br-thsa})_2]$ с лигандом 5-Br-thsa^{2-} , который претерпевает спиновый переход с большим термическим гистерезисом [46]. Это соединение сохраняет орторомбическую пространственную группу *Pbcn* во всем исследованном температурном диапазоне спинового перехода, несмотря на большие изменения координационного октаэдра Fe(III) . В отличие от описанного здесь случая **3***, кристаллическая структура комплекса $\text{K}[\text{Fe}(\text{5-Br-thsa})_2]$ изменяется в тесной корреляции со спиновым состоянием при термическом спиновом переходе как в режиме охлаждения, так и в режиме нагрева. Координация Fe в них демонстрирует существенные различия между ВС и НС состояниями: увеличение длин связей Fe-S и Fe-N для ВС систем намного больше, чем для связей Fe-O. Чтобы выяснить природу различного структурного поведения двух изоструктурных $\text{K}[\text{Fe}(\text{5-X-thsa})_2]$ ($\text{X}=\text{Cl/Br}$) солей при спиновом переходе были тщательно сопоставлены их кристаллические структуры (Таблица П15). Это позволило сделать соответствующие выводы. Соседние слои в структуре $\text{K}[\text{Fe}(\text{5-Cl-thsa})_2]$ расположены ближе друг к другу, поскольку атомы галогена расположены между слоями и атомный радиус Cl меньше, чем у Br, на $0,15 \text{ \AA}$. Однако сам полимерный слой несколько более компактен в структуре $\text{K}[\text{Fe}(\text{5-Br-thsa})_2]$ как при 123 К, так и при 320 К по сравнению со структурой $\text{K}[\text{Fe}(\text{5-Cl-thsa})_2]$ при 100 и 300 К, соответственно, из-за более коротких координационных связей Fe-X и K-X (кроме K-N при 123/100 К, см. Таблицу П15). Межмолекулярные контакты к атомам галогена также кажутся более сильными в

структуре $K[Fe(5-Br-thsa)_2]$ с учетом различий в атомных радиусах Cl/Br, тогда как расстояния контактов к атомам Br больше на 0,08-0,16 Å чем к атомам Cl.

На основании статистических данных изменения длин связей координационного октаэдра Fe(III) комплексов с лигандами thsa типа, представленных в таблице П1, влияние заместителя в ароматическом кольце лиганда хорошо согласуется с известной тенденцией. Электроноакцепторные заместители усиливают поле лиганда за счет уменьшения π -донорства лиганда к металлу, тем самым стабилизируя низкоспиновые состояния комплексов. Электронодонорные заместители, напротив, ослабляют поле лиганда, усиливая π -донорство лиганда к металлу, тем самым стабилизируя высокоспиновые состояния комплексов [29]. Тип катиона оказывает более слабое влияние на стабилизацию спинового состояния. Длины связей Fe-N и Fe-S характеризуются бимодальным распределением с четкими максимумами, соответствующими ВС и НС структурам. Тогда как длины связей Fe-O не демонстрируют бимодального распределения (Рисунок 21). По-видимому, особенности кристаллической упаковки влияют на длины связей Fe-O. Например, соль $Li[Fe(5-Br-thsa)_2] \cdot H_2O$ в ВС состоянии при 373 К имеет самую короткую связь Fe-O 1,93(3) Å, тогда как соль $Cs[Fe(5-Br-thsa)_2]$ в НС состоянии при 293 К имеет самую длинную связь Fe-O 1,957(3)Å (Таблица П1).

Таблица 6 – Сравнение структурных параметров координационных октаэдров Fe(III) для структуры соли $K[Fe(5-Cl-thsa)_2]$ (3*)

Параметр координационного октаэдра Fe(III)	100 K↑	250 K↑	300 K↑
Fe-S	2,237(1)	2,243(1)	2,2390(7)
Fe-N	1,944(3)	1,950(3)	1,951(2)
Fe-O	1,956(2)	1,954(3)	1,953(2)
K-S, Å	3,421(2)	3,433(2)	3,451(1)
K-N, Å	3,120(3)	3,168(3)	3,175(2)
K-O, Å	2,745(3)	2,754(3)	2,768(2)

Координационные октаэдры в $[Fe^{III}(R-thsa)_2]^-$ можно разделить на две группы по критерию существования оси второго порядка между парой экваториальных атомов серы и кислорода. Для первой группы ось 2-го порядка внутри полиэдра $FeS_2N_2O_2$ не

сохраняется при переходе в ВС состояние (№ 4-6 и 9, Таблица П1). Для второй группы в ВС состоянии сохраняется ось 2-го порядка, что довольно необычно, учитывая, что ВС состояние характеризуется заметно удлинёнными связями (№ 1-3, 8 и 10, Таблица П1).

3.4.2. Исследование поликристаллического образца 3 методами рентгенофазового анализа и рентгеноабсорбционной спектроскопии

Форма спектра поглощения рентгеновских лучей К-края Fe для 3 при 300 К с относительно слабой особенностью предкрая 7110,6 эВ и основным краем 7124 эВ типична для комплексов Fe(III) с искаженной октаэдрической конфигурацией, образованных комбинацией атомов N-, O- и S-.

После преобразования Фурье спектра тонкой структуры расширенного рентгеновского поглощения К-края Fe (Рисунок 49) преобладает пик первой координационной сферы, который можно хорошо смоделировать только с использованием суперпозиции двух компонент Fe-N(O) и Fe-S. Чтобы подчеркнуть этот факт, на рисунке 49 показаны два преобразования Фурье с $k^2\chi(k)$ и $k^3\chi(k)$.

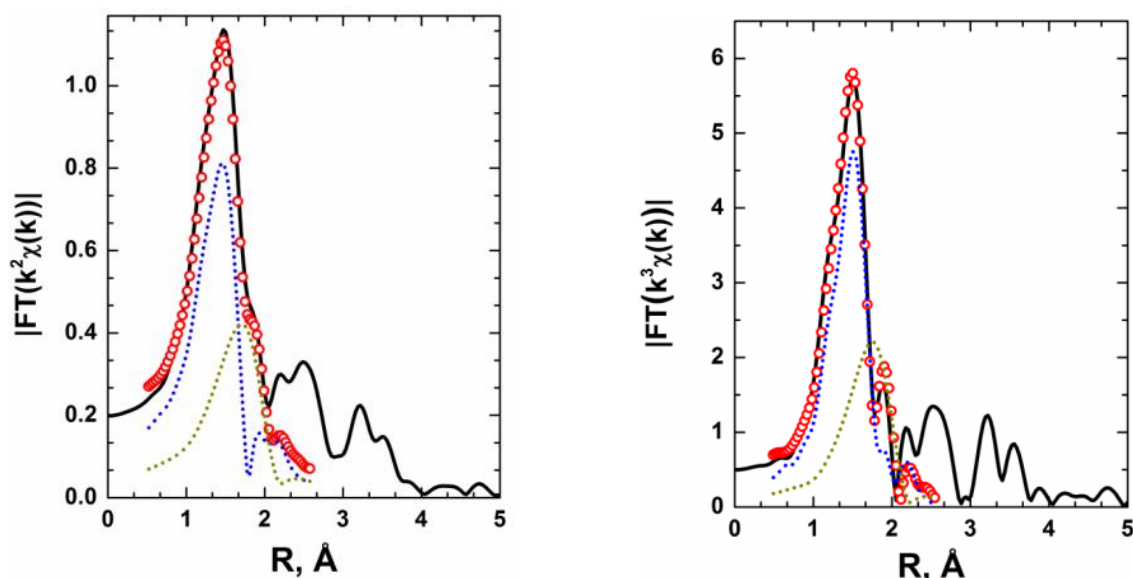


Рисунок 49 – Преобразования Фурье для EXAFS спектра К-края Fe, соответствующие двум различным схемам $k^2\chi(k)$ (слева) and $k^3\chi(k)$ (справа), приводят к различным относительным интенсивностям Fe-N(O) и Fe-S компонент: экспериментальные данные (черные линии), наилучшее теоретическое соответствие (красные кружки), компонента Fe-N(O) (синие кружки), компонента Fe-S (болотно-зеленые кружки)

Наиболее подходящие параметры локальной структуры вокруг атомов Fe в **3** (основная полиморфная модификация) приведены в таблице 7. Определенные длины связей Fe-N(O) и Fe-S аналогичны значениям в других близкородственных координационных соединениях Fe(III) с тиосемикарбазоновыми лигандами [45, 46, 49-53]. Интересно отметить, что результаты EXAFS по параметрам локальной структуры координационного октаэдра Fe(III) для поликристаллического образца **3** основной полиморфной модификации при 300 К демонстрируют превосходную сходимость с рентгеноструктурными данными, полученными на кристалле для минорного полиморфа **3***. На основе данных РСА длины связей координационного октаэдра Fe(III) минорного полиморфа **3*** составляют $l(\text{Fe-O})=1,953(2)$ Å, $l(\text{Fe-N})=1,951(2)$ Å и $l(\text{Fe-S})=2,2390(7)$ Å, тогда как длины связей, определенных посредством EXAFS, для основного полиморфа **3** составляют $l(\text{Fe-O/N})=1,95$ Å и $l(\text{Fe-S})=2,28$ Å ($\Delta \leq 0,0410(7)$ Å) (Таблица 7). Тем не менее, установление магнитоструктурных корреляций для **3*** невозможно, так как магнитные свойства этого минорного полиморфа остаются неизвестными.

Таблица 7 – 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.

Стоит отметить, что основной полиморф соли $\text{K}[\text{Fe}(\text{5-Cl-thsa})_2]$ **3** при 300 К имеет долю ВС фракции равной $\gamma_{\text{BC}} \approx 75\%$ по данным магнитных измерений и данным ГРС на ядрах ⁵⁷Fe (см. пункт 3.4.4). Для сравнения, структура при 300 К для соли $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{5-Cl-thsa})_2]$ с тем же анионом имеет значение $\gamma_{\text{BC}} \approx 37\%$, а длины связи Fe(III)-лиганд равны $l(\text{Fe-O})=1,932(6)$ Å, $l(\text{Fe-N})=1,953(5)$ Å, $l(\text{Fe-S})=2,239(3)$ [49]. Различия в длинах связей железо(III)-лиганд между солями $\text{K}[\text{Fe}(\text{5-Cl-thsa})_2]$ (Таблица 7) и $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{5-Cl-thsa})_2]$ составляют $\Delta l(\text{Fe-O})=0,018(6)$ Å, $\Delta l(\text{Fe-N})=-0,003(5)$ Å и $\Delta l(\text{Fe-S})=0,041(3)$ Å.

Наблюдаемая тенденция с несколько большими длинами связей Fe(III)-лиганд для $\text{K}[\text{Fe}(\text{5-Cl-thsa})_2]$ хорошо согласуется с более высокой концентрацией ВС фракции при

300 К для $K[Fe(5-Cl-thsa)_2]$ по сравнению с солью $NH_4[Fe(5-Cl-thsa)_2]$. Следует отметить, что небольшие изменения длин связей Fe(III)-лиганд анионов $[Fe(5-Cl-thsa)_2]^-$ с катионами NH_4^+ и K^+ по сравнению со статистическими данными для солей на основе $R-thsa^{2-}$ лиганда можно объяснить лишь частичной конверсией $\sim 37\%$ и $\sim 78\%$, соответственно (Таблица П1). Частичная конверсия довольно типична для комплексов Fe(III), поэтому связанные с ней структурные изменения менее значительны, чем в родственных комплексах Fe(II) [13, 41].

С целью определения структурных изменений для основного полиморфа при спиновом переходе была использована порошковая рентгеновская дифракция на основе синхротронного излучения при различных температурах. Всего было снято 85 дифрактограмм в диапазоне температур от 100 К до 400 К с шагом около 4 К. Кроме того, было замечено, что дифрактограмма при постоянной температуре 400 К продолжает изменяться. Поэтому была также измерена серия дифрактограмм при выдерживании поликристаллического образца при данной температуре в течение нескольких часов. Некоторые экспериментальные дифрактограммы показаны на рисунке 50. Сравнение экспериментальной и рассчитанной дифрактограмм показало, что они похожи, но отчетливо различаются. Сходство, связанное с кажущейся угловой плотностью пиков (количество хорошо разрешенных пиков на 2θ -диапазоне), свидетельствует об одинаковой симметрии и параметрах элементарной ячейки, но положение некоторых пиков отличается друг от друга. В ряде случаев дифракционные максимумы расчетной картины на основе данных рентгеноструктурного анализа попадали на области нулевой интенсивности экспериментальной картины, что убедительно свидетельствовало о том, что в порошке практически отсутствует минорная фаза **3***, определенная на кристалле. Экспериментальный образец порошка был успешно индексирован в предположении орторомбической пространственной группы $Pbcp$, что дало следующие параметры: (значения в скобках соответствуют аналогичным параметрам рентгеноструктурного анализа на кристалле при той же температуре 100 К): $a=11,4131$ (11,615) Å; $b=8,7513$ (8,3480) Å; $c=20,2123$ (20,763) Å; $V=2018,8$ (2013,2) Å³. Полиморфизм характерен для подобных соединений. Например, В.В. Зеленцов ранее отмечал сосуществование двух полиморфов для соли $NH_4[Fe(5-Br-thsa)_2]$, и кристаллическая структура была решена только для одного полиморфа [53].

Наши попытки решить структуру **3** на основе данных порошковой дифракции дали вероятное решение, напоминающее монокристаллическую структуру, включая ее двумерную полимерную природу, но с разупорядоченными по нескольким кристаллографическим позициям катионами K^+ . Все пики экспериментальной картины хорошо воспроизводятся моделированием, что подтверждает однофазный состав образца.

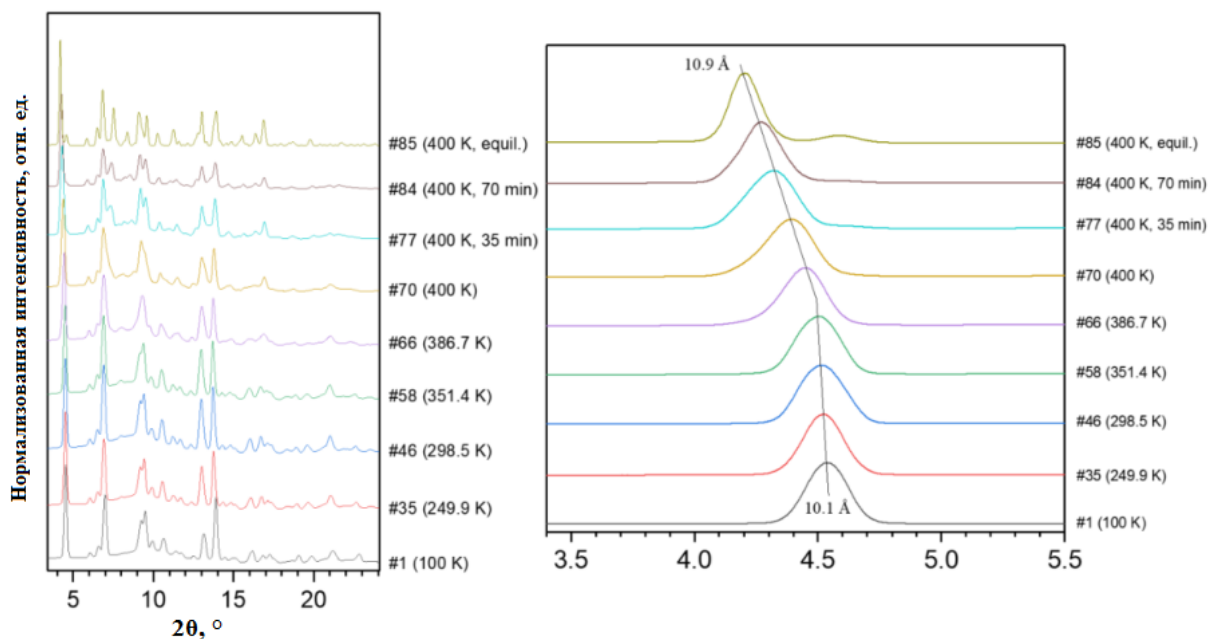


Рисунок 50 – Выбранные дифрактограммы поликристаллического образца $K[Fe(5-Cl-thsa)_2]$ при различной температуре с длиной волны $\lambda=0,8000 \text{ \AA}$ (слева). Справа показана температурная эволюция первого малоуглового пика, соответствующего межплоскостному расстоянию слоистой структуры

Следует отметить несколько очевидных изменений, вызванных температурой (Рисунок 50). Во-первых, как показано рисунке 50 справа, первый интенсивный пик малоугловой дифракции, соответствующий межплоскостному расстоянию слоистой структуры в **3**, имеет тенденцию дрейфовать к меньшим углам при повышении температуры. Итоговое изменение с $10,1 \text{ \AA}$ до $10,9 \text{ \AA}$ весьма значительно. Кроме того, общая структура пиков претерпевает лишь незначительные изменения при переходе от 100 K до 386,7 K. Согласно полнопрофильному анализу по ЛеБейлю, как показано в таблице П16 и на рисунке 51, эти изменения хорошо воспроизводятся при условии равномерного теплового расширения с сохранением орторомбической симметрии.

Параметр a увеличивается примерно на 1% от 11,4131 Å до 11,5264 Å; параметр b сначала увеличивается на 1,5% с 8,7513 Å до 8,9175 Å, достигая максимума при 329,3 К, а затем начинает уменьшаться и почти возвращается к исходному значению 8,7828 Å при 386,7 К; параметр c монотонно увеличивается более чем на 2% с 20,2123 Å до 20,6562 Å.

Для обсуждения было бы удобно разделить весь температурный диапазон на три области. Первый диапазон температур 100-200 К, соответствующий плато в магнитных измерениях, обнаруживает монотонное изменение параметров элементарной ячейки (Рисунок 51). Согласно магнитным измерениям (см. пункт 3.4.4), вторая ступень (II) резкого роста доли высокоспиновой фракции $\gamma_{\text{ВС}}$ с 16% до 72% происходит в узком интервале температур 200-250 К. По данным РФА для этой температурной области изменения параметров элементарной ячейки незначительны ($\Delta a_{\text{II}} \approx 0,012$ Å, $\Delta b_{\text{II}} \approx 0,071$ Å, $\Delta c_{\text{II}} \approx 0,042$ Å и $V_{\text{II}} \approx 17$ Å³), вследствие частичной спиновой конверсии. Третья ступень спинового перехода с конечным увеличением $\gamma_{\text{ВС}}$ от 72% до 100% носит затяжной характер и реализуется в достаточно широком интервале температур 250-440 К. По данным РФА для этого интервала температур существенные изменения параметров элементарной ячейки начинаются только выше 325 К (335 К для объема элементарной ячейки). Параметры претерпевают резкий «скачок» в интервале температур 325-387 К для третьей (III) ступени: a ($\Delta a_{\text{III}} \approx 0,05$ Å), b ($\Delta b_{\text{III}} \approx -0,1$ Å/снижение), c ($\Delta c_{\text{III}} \approx 0,296$ Å) и после 335 К для объема элементарной ячейки ($\Delta V_{\text{III}} \approx 12$ Å³). Температурная точка ~325 К совпадает с интенсивным уменьшением температурного параметра Дебая при ~330 К, что также свидетельствует о значительных изменениях в колебательном спектре атомов Fe^{III} комплекса K[Fe(5-Cl-thsa)₂] (см. раздел 3.4.4). Таким образом, наблюдаемые существенные изменения на заключительном третьем этапе спинового перехода согласуются с завершением структурного перехода молекул в ВС структуру.

Начиная с 386,7 К, дифрактограмма может быть альтернативно и даже лучше описана моноклинной сингонией, которая представляет собой небольшое искажение орторомбической решетки (Таблица П16). Расхождение между экспериментальной моделью и расчетной моделью, предполагающее сохранение орторомбической симметрии, постепенно увеличивается с увеличением температуры. Таким образом, можно предположить, что в структуре соли K[Fe(5-Cl-thsa)₂] имеет место структурный

фазовый переход с понижением симметрии от орторомбической к моноклинной сингонии. Данная смена пространственной группы при 387 К может быть вызвана сильным искажением координационного октаэдра Fe(III) из-за значительного и неравномерного удлинения длин связей железо-лиганд при перестройке геометрии молекулы в ВС конфигурацию.

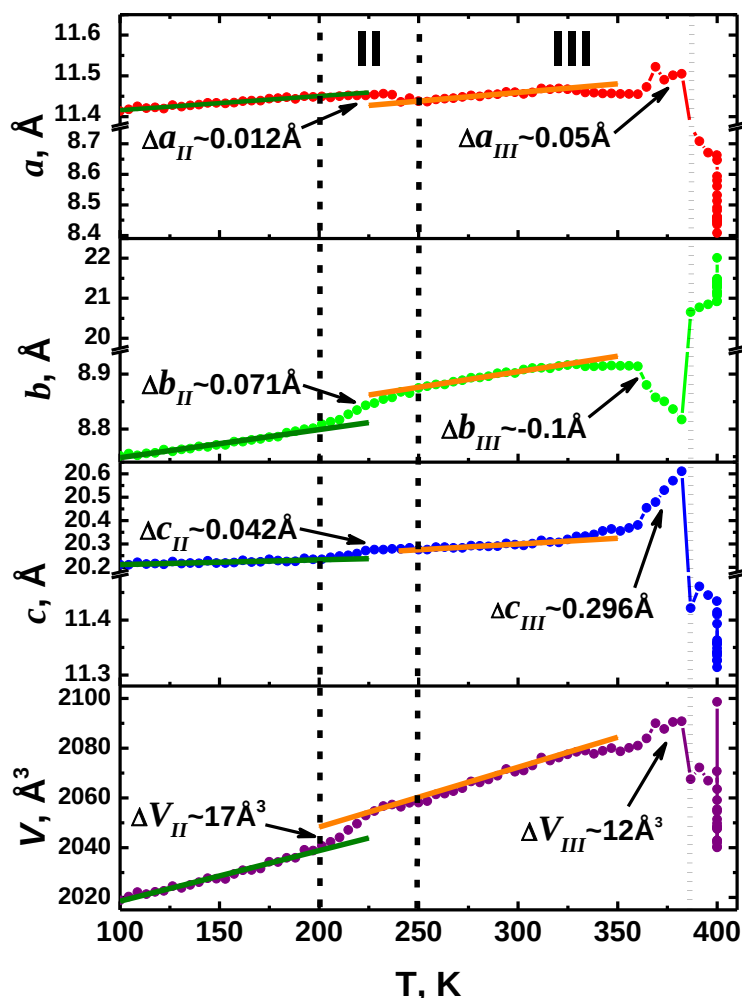


Рисунок 51 – Зависимости параметров элементарной ячейки для соли $K[Fe(5-Cl-thsa)_2]$ по данным РФА в интервале температур 100–400 К для a , b , c и V . Римскими цифрами II и III обозначены номера ступеней спинового перехода, согласно магнитным измерениям. Короткими пунктирными линиями (---) отделены ступени спинового перехода. Пунктирная линия (···) при ~387 К указывает на структурный фазовый переход от ромбической сингонии к моноклинной ($Pbcn \rightarrow P21/n$). Оси Y для параметров a , b и c содержат разрывы

Параметры элементарной ячейки продолжают увеличиваться при выдержке образца при постоянной температуре 400 К в течение нескольких часов: $\Delta a_{eq} \approx -0,2388$

Å/уменьшение, $\Delta b_{eq} \approx 1,0807$ Å, $\Delta c_{eq} \approx -0,0043$ Å/уменьшение, $\Delta V_{eq} \approx 35,1$ Å³ относительно исходных значений при 400 К. Помимо объема элементарной ячейки, для выявления построения магнитоструктурной корреляции также использовались площадь основания единичного параллелограмма и межслойное расстояние, поскольку эти параметры не зависят от симметрии (Рисунок П5).

Следовательно, наблюдаемую температурную зависимость параметров элементарной ячейки **3** (Рисунки 51 и П5) следует связать с процессом ступенчатой структурной релаксации молекулярной геометрии НС→ВС, а также особенностями кристаллической структуры полиморфа **3** с разупорядоченным катионом калия.

3.4.3. ИК спектральные свойства **3**

Экспериментальные ИК спектры поглощения НПВО и рассчитанные частоты для лиганда Н₂-5-Cl-thsa и соли K[Fe(5-Cl-thsa)₂] (**3**) показаны на рисунке 52 и в таблице П17.

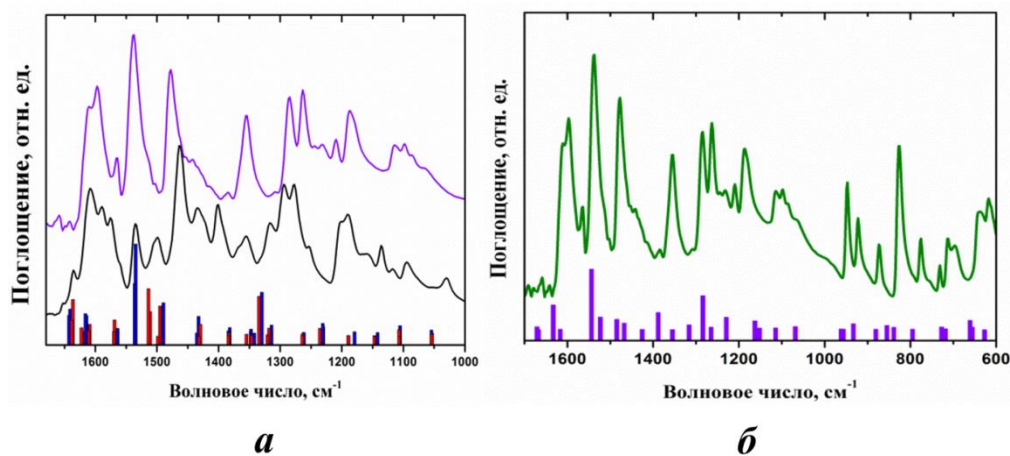


Рисунок 52 – а) Экспериментальные ИК спектры поглощения НПВО для Н₂-5-Cl-thsa (фиолетовая линия) и K[Fe(5-Cl-thsa)₂] (черная линия) при T=298 К в диапазоне 1600–1000 см⁻¹. Рассчитанные частоты ИК колебаний представлены в виде полос в нижней части рисунка для K[Fe(5-Cl-thsa)₂] в ВС (красная линия) и НС (синяя линия) состояниях. Использовался функционал B3LYP* с базисным набором 6-31G(d,p). б) Экспериментальный ИК спектр поглощения НПВО для образца лиганда Н₂-5-Cl-thsa (зеленая линия) при T=298 К. Расчетные частоты ИК колебаний для лиганда Н₂-5-Cl-thsa обозначены фиолетовыми столбцами. Использовался функционал B3LYP с базисным набором 6-31G(d,p)

Сравнение ИК спектров свободного лиганда $\text{H}_2\text{-5-Cl-thsa}$ и комплекса $\text{K}[\text{Fe}(\text{5-Cl-thsa})_2]$ показывает, что атом кислорода из фенольной гидроксильной группы, атом азота азометиновой группы и атом серы из группы $\text{C}=\text{S}$ лиганда координируются с ионом Fe(III) , поскольку соответствующие полосы поглощения претерпевают заметные изменения во время комплексообразования (Таблица П17). Интенсивный пик поглощения при 1538 см^{-1} , относящийся к валентному колебанию $\text{C}=\text{N}$ в **3** смещается до 1535 см^{-1} , и уменьшается по интенсивности в $\sim 1,3$ раза. Для лиганда $\text{H}_2\text{-5-Cl-thsa}$ интенсивные пики поглощения относятся к валентному колебанию фенольной группы $\text{C}-\text{O}$ и наблюдаются при 1315 см^{-1} и 814 см^{-1} . Отнесение выбранных частот ИК колебаний для соли **3** выполнено на основании расчетных значений и подтверждает существование при 298 К НС конфигурации магнитоактивного иона, тогда как по магнитным данным соединение содержит 25 % фракции НС (см. раздел 3.4.4). Можно сделать вывод, что расчетные и экспериментальные частоты колебаний для лиганда $\text{H}_2\text{-5-Cl-thsa}$ и соли **3** хорошо согласуются.

3.4.4. Магнитные свойства **3**

Экспериментальные данные магнитной восприимчивости, полученные при $B = 0,1\text{ Тл}$ для поликристаллического образца соли $\text{K}[\text{Fe}(\text{5-Cl-thsa})_2]$ (**3**), показаны на рисунке 53 для режимов охлаждения ($300\text{--}2\text{ К}$) и нагрева ($2\text{--}440\text{ К}$). Магнитная восприимчивость соли **3** имеет сложную температурную зависимость, которую можно интерпретировать как трехступенчатый спиновый переход от 96% НС фракции при 2 К до 100% ВС фракции при 440 К. Полученные доли $\gamma_{\text{ВС}}$ количественно согласуются с данными ГРС на ядрах ^{57}Fe (см. ниже). Температуры полуперехода для **3** составляют $T_{1/2\downarrow}=228\text{ К}$ (в режиме охлаждения) и $T_{1/2\uparrow}=232\text{ К}$ (в режиме нагрева), усредненная температура полуперехода составляет $T_{1/2}=\frac{1}{2}\cdot(T_{1/2\uparrow}+T_{1/2\downarrow})=230\text{ К}$; гистерезис наблюдается в диапазоне температур 215-235 К составляет $\sim 6\text{ К}$.

В диапазоне температур от 2 до 50 К наблюдается первая ступень спинового перехода с небольшим увеличением $\gamma_{\text{ВС}}$ примерно от 4 % до 17 %. Первая ступень связана с переходом остаточной фракции ВС в состояние НС. Величина $\gamma_{\text{ВС}}=17\text{ %}$ близка к $\sim 20\text{ %}$, что соответствует типичным значениям остаточной фракции для комплексных соединений Fe(III) переменных по спину [98, 107]. Затем на графике $\chi T\text{--}T$ наблюдается плато в диапазоне температур до 50–200 К. Выше 200 К наблюдается

вторая ступень с увеличением доли γ_{BC} с 17 до 74 %. Важно отметить, что по данным EXAFS это значительное изменение ВС фракции ($\Delta\gamma_{\text{BC}}=57\%$) не сопровождается значительной структурной перестройкой. При дальнейшем повышении температуры от 250 К до 440 К наблюдается затяжная ступень увеличения γ_{BC} от 74 % до 100 % ($\Delta\gamma_{\text{BC}}=26\%$). Согласно данным порошковой рентгенографии для основного полиморфа **3**, существенные изменения параметров элементарной ячейки можно отметить, начиная примерно с 325 К (Рисунок 51). Более того, резкий «скачок» параметров элементарной ячейки с последующим структурным переходом пространственной группы *Pbcn* в *P21/n* происходит при ~ 387 К (Таблица П16). Этот факт наглядно подтверждает наличие существенных структурных перестроек при приближении к 100 % ВС состоянию, что может объяснить растянутый характер III ступени спинового перехода в отличие от других ступеней.

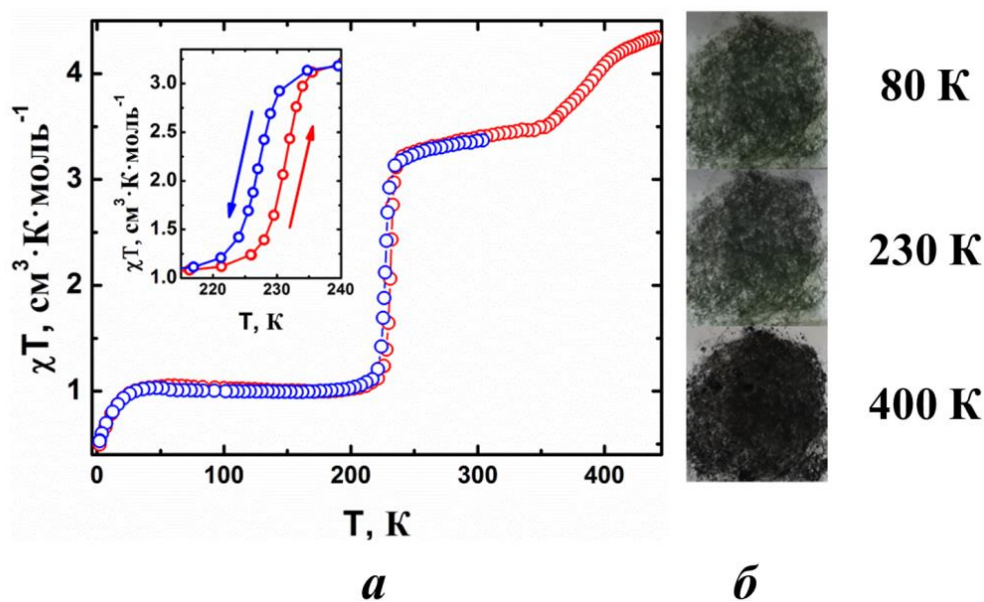


Рисунок 53 – *а*) Температурные зависимости χT в режимах нагрева (красные кружки) и охлаждения (синие кружки) для **3**. На вставке показан увеличенный участок петли гистерезиса. *б*) Термохромизм растертого на бумаге поликристаллического образца **3** при температурах 80 К, 230 К и 400 К

ГРС дает непосредственную информацию об ионах Fe, и может легко различать ВС и НС состояния из-за значительных различий в параметрах спектра. Данное исследование на поликристаллическом образце **3** было проведено для подтверждения магнитных измерений и подтверждения температурной области структурной

перестройки при спиновом переходе. Экспериментальные ГР спектры поликристаллического образца **3** могут быть представлены как комбинация двух квадрупольных дублетов при всех температурах, как показано на рисунке 54.

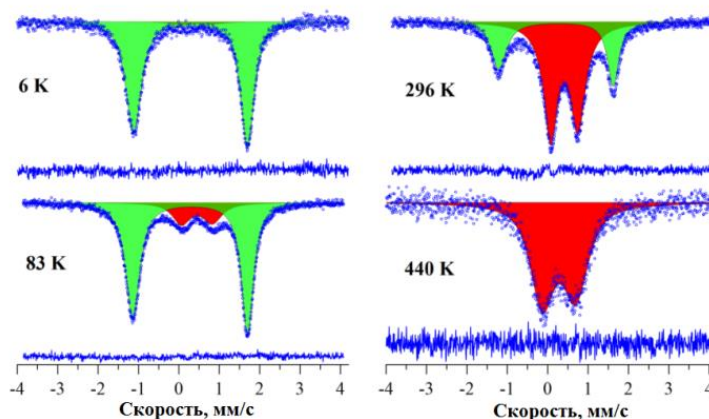


Рисунок 54 – ГР спектры соли $K[Fe(5-Cl-thsa)_2]$, снятые при различных температурах. Дублет, выделенный красным цветом, соответствует ионам Fe(III) в ВС состоянии, тогда как дублет, выделенный зеленым цветом, соответствует HC состоянию

При комнатной температуре первый дублет имеет изомерный сдвиг $\delta = 0,41$ мм/с и характеризуется квадрупольным расщеплением $\Delta E_Q = 0,68$ мм/с. Второй дублет характеризуется $\delta = 0,21$ мм/с и $\Delta E_Q = 2,84$ мм/с. Изомерный сдвиг для ВС дублета типичен для Fe(III), тогда как изомерный сдвиг для HC дублета немного ниже $\sim 0,2$ мм/с. Квадрупольное расщепление характерное для ионов Fe(III) в HC состоянии значительно больше, чем в ВС состоянии за счет вклада собственной электронной оболочки в градиент электрического поля. Можно заключить, что два наблюдаемых дублета соответствуют ионам Fe(III) в ВС и HC состояниях. Асимметрия дублетов, скорее всего, вызвана локальной неоднородностью ближайшего окружения ионов Fe. Спектры аппроксимировались в предположении разной ширины и одинаковой интенсивности компонент квадрупольного дублета. Противоположные асимметрии ВС и HC дублетов обусловлены противоположным знаком квадрупольного расщепления. В HC состоянии основной вклад в квадрупольное расщепление дает электронная оболочка Fe, которая может иметь противоположный знак по сравнению с вкладом локализованных зарядов ионного окружения, что и объясняет несовпадение знаков квадрупольного расщепления для двух спиновых состояний.

Следует отметить, что относительная доля значений γ_{BC} полученных с помощью ГРС, систематически несколько ниже, чем значения, полученные из магнитных измерений. В связи с тем, что фактор Лэмба-Мессбауэра для НС фракции ($f_{НС}$), как правило, несколько выше, чем у ВС фракции ($f_{ВС}$) из-за различий в длине связей Fe-лиганд и жесткости решетки [45]. В нашем случае температуры Дебая (ϑ_D) для ВС и НС комплексов были получены на основе экспериментальных данных (Рисунок 55) с целью точного расчета значений γ_{BC} при различных температурах, в соответствии с формулой:

$$\gamma_{BC} = \frac{I_{BC}(T) \cdot f_{НС}(T)}{I_{BC}(T) \cdot f_{НС}(T) + (100 - I_{BC}(T)) \cdot f_{ВС}(T)} \cdot 100\%,$$

где $I_{BC}(T)$ – относительный вклад Fe(III) в ВС состоянии в интенсивность спектра. Согласно модели Дебая [19, 135] ϑ_D можно найти из уравнения $\ln(I_{total}(T)) = \ln(f(T)) + const = -\frac{3E_R^3}{k_B\vartheta_D^3} \int_0^{\vartheta_D} x \cdot \text{cth}\left(\frac{x}{2T}\right) dx + const$, где I_{total} – площадь спектра, нормированная на базовую линию (N_∞), E_R – энергия отдачи, k_B – постоянная Больцмана. Температурная зависимость логарифма полной интенсивности экспериментального спектра, представленная на рисунке 55, демонстрирует то, что температура Дебая для атомов железа в НС состоянии значительно выше, чем в ВС состоянии. Таким образом, используя данные, полученные в диапазоне температур, охватывающих весь спиновый переход, температуры Дебая можно оценить как 195 К и 160 К для НС и ВС состояний соответственно, что хорошо согласуется с данными, полученными для аналогичного комплекса [45].

Температуры Дебая независимо описывают колебательный спектр ионов Fe в НС и ВС состояниях. Важно отметить значительное снижение температуры Дебая при спиновом переходе, как и в других подобных комплексах [45]. Разность температур Дебая указывает на процесс удлинения связей Fe-лиганд в комплексе $[\text{Fe}(\text{5-Cl-thsa})_2]^+$ в результате спинового перехода.

В областях спинового перехода при 230 и 390 К наблюдается гистерезис, то есть спиновое состояние Fe(III) изменяется с задержкой при изменении температуры (Рисунок 56). Относительные вклады, соответствующие ионам Fe(III) в ВС состоянии, полученные при конкретной температуре в указанном диапазоне, существенно различаются в зависимости от направления изменения температуры. В частности, доля

ВС фракции при 240 К составляет либо $\sim 49\%$, либо $\sim 71\%$ в режимах нагрева и охлаждения, соответственно. При 385 К доли ВС фракции составляют 88 % и $\sim 100\%$ при нагревании и охлаждении, соответственно.

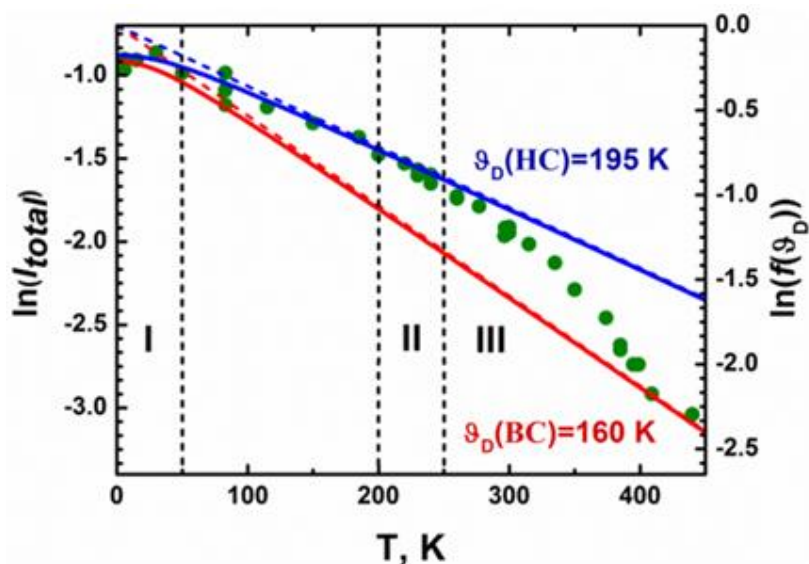


Рисунок 55 – Температурные зависимости логарифма полной интенсивности спектра I_{total} и логарифма вероятности эффекта Мессбауэра f . Сплошными линиями показаны зависимости для значений температуры Дебая, штриховыми линиями – классическое приближение ($T \gg \theta_D$). Цифры I, II и III обозначают ступени спинового перехода

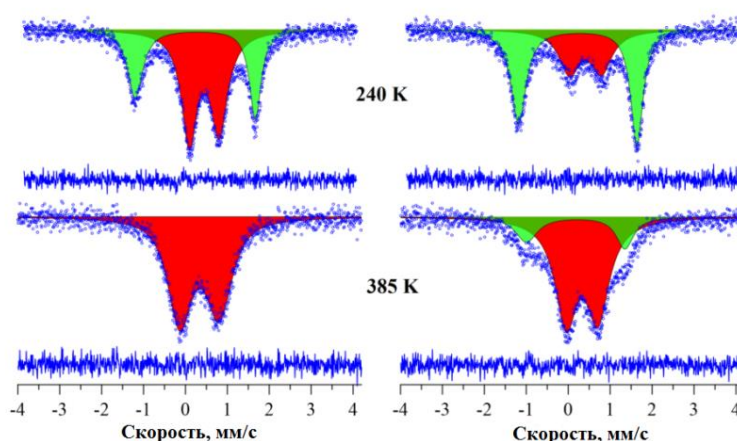


Рисунок 56 – Сравнение спектров, полученных при одной и той же температуре путем охлаждения (слева) или нагревания (справа). Квадрупольный дублет, соответствующий атомам Fe(III) в ВС и HC состояниях, выделен красным и зеленым цветом, соответственно

Температурная зависимость доли ВС состояния, определенная с помощью ГР спектроскопии, показана на рисунке 57. Значения $\gamma_{\text{ВС}}$ были скорректированы с помощью разницы факторов Лэмба-Мессбауэра для обоих состояний Fe(III). При 440 К почти все атомы железа находятся в ВС состоянии, тогда как почти полное НС состояние достигается при 6 К. Таким образом, результаты ГРС находятся в очень хорошем согласии с обсуждавшимися выше магнитными измерениями.

Легко видеть, что данные ГРС на ядрах ^{57}Fe после поправки на ϑ_{D} становятся ближе к магнитным данным в диапазоне высоких температур (225-440 К), но в диапазоне низких температур (50-225 К) совпадают хуже (Рисунок 57). В то же время логарифм полной интенсивности начинает быстро уменьшаться после ~ 250 К (быстрее, чем должно быть при фиксированной температуре Дебая рисунке 55). Эти факты означают, что ϑ_{D} для высокотемпературного состояния изменяется с температурой и при низкой температуре ϑ_{D} для высокотемпературного состояния выше, чем при высокой температуре. Это указывает на то, что связи Fe-лиганд становятся длиннее, по крайней мере, при температуре выше ~ 250 К. На второй ступени спинового перехода (200-250 К) логарифм полной интенсивности существенно не меняется, так как температура Дебая больше зависит от структурных изменений, чем от изменений в спиновом состоянии.

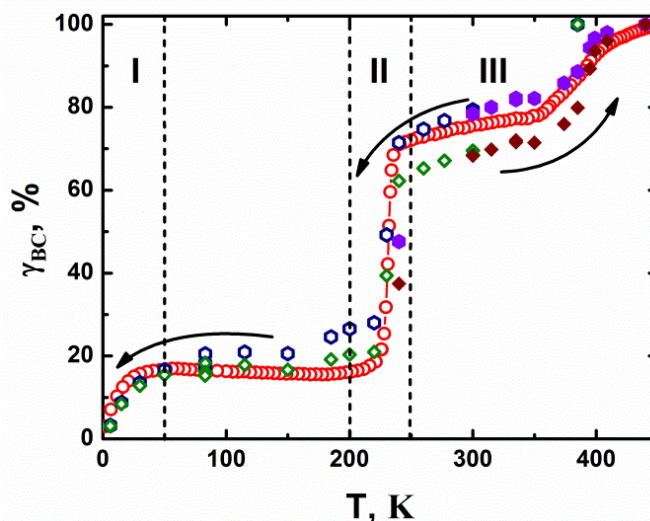


Рисунок 57 – Температурная зависимость доли ВС состояния, определенная из ГР спектра до (ромбы)/после (шестиугольники) коррекции с использованием данных измерений температуры Дебая и магнитных измерений (красные кружки). Пустые синие шестиугольники/зеленые ромбы соответствуют режиму охлаждения, а фиолетовые шестиугольники/коричневые ромбы соответствуют режиму нагрева

Данные ГРС полностью согласуются с результатами магнитных измерений и изменениями параметров элементарной ячейки, где наблюдаются существенные структурные изменения при температуре выше 250 К. Более быстрое уменьшение $\ln(I_{total})$ начинается только выше ~ 330 К, что также косвенно подтверждает данные EXAFS и свидетельствует о том, что изменения связей Fe(III)-лиганд на второй стадии спинового перехода незначительны. Стоит отметить, что отсутствие дополнительного «скачка» общей интенсивности ГР спектра при 387 К означает, что переход $Pbcn \rightarrow P2_1/n$ не оказывает существенного влияния на прочность связей для атомов Fe (Рисунок 55).

Разность температур Дебая для ВС и НС состояний свидетельствует о существенных изменениях колебательного спектра атомов Fe(III) комплексе $K[Fe^{III}(5Cl-thsa)_2]$ для третьего температурного интервала спинового перехода.

3.4.5. Квантово-химические расчеты комплекса $K[Fe(5-Cl-thsa)_2]$

Квантово-химические расчеты комплекса $K[Fe(5-Cl-thsa)_2]$ были проведены с целью выяснение структурной перестройки между ВС ($S=5/2$) и НС ($S=1/2$) состоянием. Аналогичные исследования были недавно проведены для подобного соединения $K[Fe(5-Br-thsa)_2]$ [46].

Оптимизированная молекулярная геометрия комплекса $K[Fe(5-Cl-thsa)_2]$ в ВС и НС состояниях показана на рисунке 58, соответственно. Оптимизированная геометрия комплекса в НС состоянии хорошо согласуется с экспериментальной кристаллографической структурой при 100 К в НС состоянии (Рисунок 59). Расчетные и экспериментальные длины связей для $K[Fe(5-Cl-thsa)_2]$ приведены в таблице 8. Значительные расхождения в расстояниях К-О (0,142(3) Å) и Fe-S (0,029(1) Å) связаны с эффектами кристаллической упаковки соседних молекул внутри полимерного слоя. Процедура оптимизации, примененная к НС состоянию свободного аниона $[Fe(5Cl-thsa)_2]^-$ без учета катиона калия, дала худшее согласие с экспериментальными данными, чем для комплекса $K[Fe(5-Cl-thsa)_2]$. Угол α между двумя феноксидными плоскостями *thsa* лиганда различается на $\sim 18^\circ$, тогда как для $K[Fe(5-Cl-thsa)_2]$ комплекса эта разница составляет всего $\sim 2,5^\circ$. На основании этого можно сделать вывод, что учет противоиона

в комплексах $[\text{Fe}(\text{R-thsa})_2]^-$ приводит к лучшему согласию оптимизированной геометрии с экспериментальной.

При спиновом переходе именно связи Fe-N_{im} демонстрируют наибольшее удлинение относительно НС состояния, тогда как длины связей K-O несколько уменьшаются. Эти наблюдения согласуются с нашими расчетами и экспериментальными данными, представленными для $\text{K}[\text{Fe}(\text{5-Br-thsa})_2]$ (Таблица 9) [46].

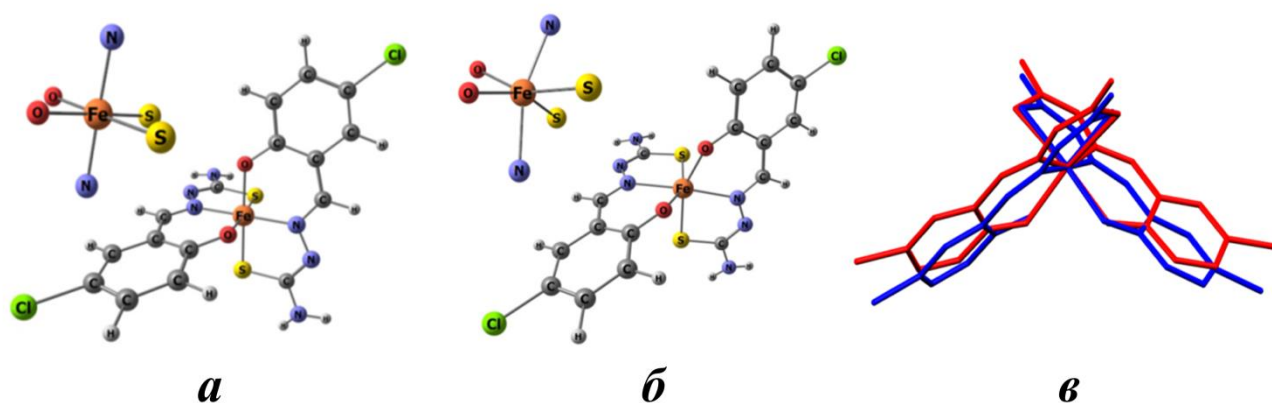


Рисунок 58 – Расчетные НС (а) и ВС (б) структуры $\text{K}[\text{Fe}(\text{5-Cl-thsa})_2]$. Катион калия опущен для ясности. в) Совмещение оптимизированных НС (синий) и ВС (красный) молекулярных геометрий $\text{K}[\text{Fe}(\text{5-Cl-thsa})_2]$. Атомы калия и водорода опущены для ясности (B3LYP*/6-31G(d,p))

Таблица 8. Сравнение структурных параметров кристаллической структуры $\text{K}[\text{Fe}(\text{5-Cl-thsa})_2]$ при 100 К и низкоспиновых ($S=1/2$) структур $\text{K}[\text{Fe}(\text{5-Cl-thsa})_2]$ и $[\text{Fe}(\text{5-Cl-thsa})_2]^-$ оптимизирован на уровне B3LYP*/6-31G(d,p)

Структурные данные $\text{K}[\text{Fe}(\text{5-Cl-thsa})_2]$ (100K)		Рассчитанная структура			
		$\text{K}[\text{Fe}(\text{5-Cl-thsa})_2]$	$\Delta_{\text{расч-эксп}}$	$[\text{Fe}(\text{5-Cl-thsa})_2]^-$	$\Delta_{\text{расч-эксп}}$
Длина связи, Å					
Fe-S	2,237(1)	2,266	0,029(1)	2,311	0,074(1)
Fe-N	1,944(3)	1,949	0,005(3)	1,947	-0,003(3)
Fe-O	1,956(2)	1,951	-0,005(2)	1,904	-0,052(2)
K-O	2,745(3)	2,602	-0,143	—	—
Угол, °					
α	103,2(2)	105,6	2,4(2)	85,3	-17,9(2)

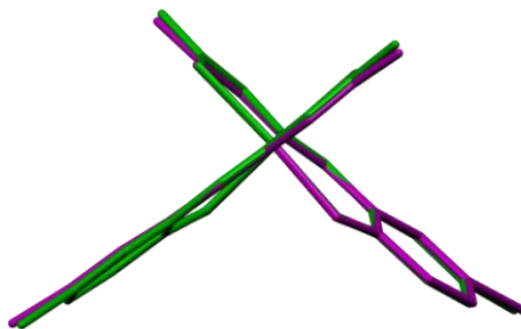


Рисунок 59 – Совмещение расчетной (B3LYP*/6-31G(d,p), НС) (фиолетовый) и экспериментальной (100 К, ~ НС) (зеленый) структур $K[Fe(5-Cl-thsa)_2]$. Атомы калия и водорода опущены для ясности

Таблица 9 – Сравнение относительных изменений длин связей Fe(III)-лиганд/К-О для расчетной (B3LYP*/6-31G(d,p)) структуры $K[Fe(5-Cl-thsa)_2]$ и экспериментальной структуры $K[Fe(5-Br-thsa)_2]$ при 123 К (КБСД: № 1400178) и 370 К (КБСД: № 1400182). Значения относительных удлинений были рассчитаны в процентах (%) относительно НС состояния

$K[Fe(5-Cl-thsa)_2]$				$K[Fe(5-Br-thsa)_2]$		
Длина связи, Å	Спиновое состояние		Отн. изм., %	370 К (~BC)	123 К (~НС)	Отн. изм., %
	BC	НС				
Fe-S	2,431	2,266	7,3	2,419(4)	2,2286(8)	8.5
Fe-N	2,209	1,949	13,3	2,138(10)	1,940(2)	10,2
Fe-O	2,009	1,951	3,0	1,964(9)	1,9482(19)	0,8
К-О	2,530	2,602	-2,8	2,729	2,733	-0,1

Результат расчета комплекса $K[Fe(5-Cl-thsa)_2]$ в 8 функционалах представлены в таблице П18. Полная разность энергий между BC и НС состояниями ($\Delta E_0(BC-НС)$) комплекса $K[Fe(5-Cl-thsa)_2]$, рассчитанная с использованием функционала B3LYP* ($\Delta E_0(BC-НС)=20,07$ кДж/моль), согласуется с возможностью спинового перехода. Кроме того, также для изучения возможности спинового перехода были протестированы функционалы OLYP, OPBE (GGA), TPSS (mGGA), PBE0-15 (с 15%-ным обменом ХФ), B3LYP, PBE0 (GH-GGA) и TPSSh (GH-mGGA). Интересно отметить, что функционалы без ХФ обмена OLYP ($\Delta E_0(BC-НС)=6,34$ кДж/моль) и OPBE ($\Delta E_0(BC-НС)=25,78$

кДж/моль) также правильно предсказывают возможность спинового перехода для комплекса $K[Fe(5-Cl-thsa)_2]$. Напротив, функционалы TPSS с $\Delta E_0(BC-HC)=85,67$ кДж/моль и TPSSh с $\Delta E_0(BC-HC)=44,40$ кДж/моль переоценивают устойчивость низкоспинового состояния комплекса, хотя они предсказывают правильное основное спиновое состояние для комплекса. Как и ожидалось, функционал B3LYP ($\Delta E_0(BC-HC)=-2,04$ кДж/моль) предсказал высокоспиновое основное состояние комплекса. Снижение ХФ обмена на 10% относительно исходного функционала PBE0 положительно влияет на прогнозируемое значение $\Delta E_0(BC-HC)$. Функционал PBE0-15 ($\Delta E_0(BC-HC)=18,97$ кДж/моль) также дает правильный результат, отличающийся от функционала B3LYP* на ~ 1 кДж/моль.

Комплекс $K[Fe(5-Cl-thsa)_2]$ демонстрирует сложное многоступенчатое магнитное поведение зависимости $\chi T(T)$ с $T_{1/2}(\downarrow\uparrow) \sim 230$ К, что подтверждает наличие кооперативных взаимодействий в кристаллической упаковке. Аналогичный тип спинового перехода с $T_{1/2}(\downarrow\uparrow) \sim 324$ К был зарегистрирован для близкородственного комплекса $K[Fe(5-Br-thsa)_2]$. Поэтому представляло интерес сравнить электронные эффекты 5-Cl- и 5-Br- заместителей в бензольном кольце салицилового альдегида на стабилизацию либо ВС, либо НС состояния. Расчеты показали близкие значения $\Delta E_0(BC-HC)$ (разница 0,3 кДж/моль) для обоих комплексов. Следовательно, эти заместители одинаково влияют на энергию расщепления d орбиталей Fe(III). Различия в форме кривых спинового перехода для двух солей можно объяснить различными межмолекулярными взаимодействиями, образуемыми молекулами в кристаллических структурах. Кроме того, важно рассмотреть экспериментально найденный ряд заместителей, предложенный Зеленцовым с соавт., где заместители расположены в порядке возрастания способности стабилизации НС состояния для $[Fe(thsa)_2]^-$ комплексов: $NO_2 \rightarrow H \rightarrow CH_3 \rightarrow Cl \rightarrow Br$ [9]. Этот ряд не коррелирует с реальными электронными эффектами заместителей в бензольном кольце салицилового альдегида [27, 136]. Электроноакцепторные заместители (Cl-, Br-, NO_2 -) должны увеличивать энергию расщепления d орбиталей полем лиганда за счет снижения π -донорности лиганда к иону металла и тем самым стабилизировать НС состояние комплексов. И наоборот, электронодонорные заместители (CH_3 -) должны ослаблять энергию расщепления d орбиталей за счет усиления π -донорства лиганда к металлу и, таким образом, стабилизировать ВС состояние комплексов. Это позволяет сделать вывод, что

именно тип заместителя оказывает существенное влияние на создание коротких контактов и водородных связей, определяющих спиновое состояние Fe(III) и, следовательно, общую возможность спинового перехода в структуре.

Также были рассчитаны молекулярные орбитали для оптимизированных структур в ВС и НС состояниях. Для всех комплексов ось Z была выбрана вдоль связей $N_{im}-Fe-N_{im}$, тогда как оси X/Y были приблизительно направлены вдоль связей $S-Fe-O$ (Рисунок 60). Данный выбор облегчил идентификацию МО, имеющих преимущественный вклад d орбиталей Fe(III) [113, 114]. Орбитальный анализ был не затруднен для МО, содержащих преобладающий вклад e_g орбиталей Fe(III). В то же время существенное смешивание для МО, содержащих преобладающий вклад t_{2g} орбиталей Fe(III), значительно сильнее в ВС состоянии. Такое смешение, по-видимому, увеличивает степень перекрывания орбиталей металла и орбиталей π -донорного лиганда [115]. Аналогичный факт был выявлен в нашей работе при анализе нейтральных комплексов Fe(III) с тиосемикарбазоновыми лигандами салицилового альдегида [137].

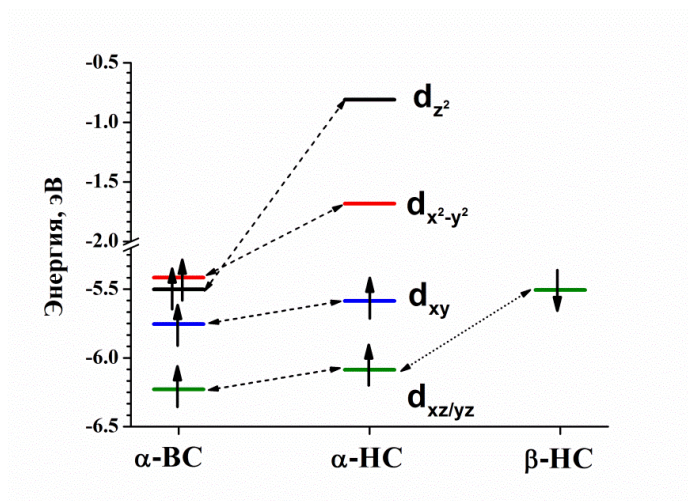


Рисунок 60 – Диаграмма энергетических уровней МО с преобладающим вкладом d орбиталей иона Fe(III) для ВС и НС состояний комплекса $K[Fe(5-Cl-thsa)_2]$

Диаграмма энергетических уровней МО с преобладающим вкладом d орбиталей железа для ВС и НС состояний комплекса $K[Fe(5-Cl-thsa)_2]$ и их графическое представление показаны на рисунке 60 и в таблицах П19 и П20. МО, содержащие преобладающие вклады $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} орбиталей иона Fe(III), меняются местами при спиновом переходе. Это наблюдение согласуется с тем фактом, что относительное

удлинение связей Fe-N_{im} в (%) при процессе СП НС→ВС является наибольшим для [Fe(R-thsa)₂]⁻ комплексов (Таблица 9). Это означает, что σ-связь атомов азота имино группы (-N(im)=) с d_{z^2} орбиталью железа в НС состоянии очень сильна: МО с преобладающим вкладом d_{z^2} орбитали железа дестабилизирована на 0,873 эВ относительно МО, содержащий преобладающий вклад $d_{x^2-y^2}$ орбитали железа (Таблица П20). Таким образом, это способствует увеличению энергетического расщепления d орбиталей. Между донорными атомами S/O и ионом Fe(III) σ-связь осуществляется преимущественно за счет перекрывания с $d_{x^2-y^2}$ орбиталью, расположенной примерно в той же плоскости, что и эти донорные атомы. В случае ВС состояния две e_g орбитали железа становятся занятыми электронами, и поэтому их перекрытие с донорными атомами лиганда приобретает антисвязывающий характер, что приводит к удлинению связей железо-лиганд и снижению энергии. Для ВС состояния МО с преобладающим вкладом d_{z^2} орбитали Fe(III) стабилизируется на 0,087 эВ относительно МО, содержащей преобладающий вклад $d_{x^2-y^2}$ орбитали железа. Среди t_{2g} орбиталей железа комплекса, МО с преобладающим d_{xy} вкладом более дестабилизированы в ВС и НС состояниях, что связано с большей степенью π-связи иона Fe(III) с донорными атомами S и O, в то время как МО Fe(III) с преимущественными вкладами d_{xz} и d_{yz} орбиталей вовлечены в π-связывание лиганда в меньшей степени. Аналогичный вывод, основанный на экспериментальных данных ГРС для анионных комплексов Fe(III), был сделан в предыдущей работе [47].

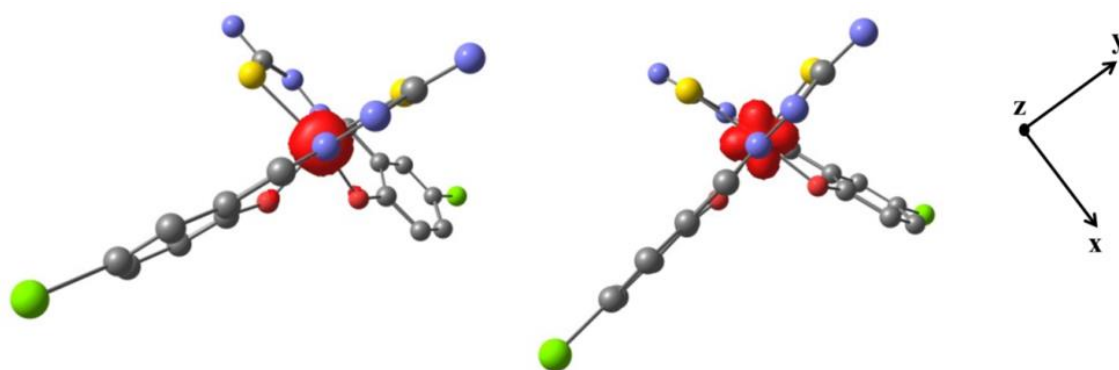


Рисунок 61 – Расчетное (B3LYP*/6-31G(d,p)) распределение спиновой плотности для ВС (слева) и НС (справа) структур K[Fe(5Cl-thsa)₂]. Поверхности построены со значениями контура 0,01 $e\text{\AA}^{-3}$ для ВС состояния и 0,04 $e\text{\AA}^{-3}$ для НС состояния. Атомы водорода калия опущены для ясности

Также важно изучить распределение спиновой плотности в комплексе $K[Fe(5-Cl-thsa)_2]$ (Рисунок 61). В обоих состояниях преобладающая спиновая плотность расположена на атомах железа. Форма спиновой плотности, расположенной на металлическом центре в НС состоянии, свидетельствует о том, что неспаренный электрон находится на d_{xy} орбитали, что согласуется с анализом МО.

В данном разделе был охарактеризован двумерный гетерометаллический полимер $K[Fe(5-Cl-thsa)_2]$. Два сокристаллизующихся полиморфа **3** и **3*** были идентифицированы и отнесены к орторомбической пространственной группе *Pbcn*. Минорный полиморф **3*** с упорядоченным катионом калия образует кристаллы легче, чем преобладающий полиморф **3** с разупорядоченным катионом калия. Множественные попытки найти кристалл основного полиморфа были безуспешными. Кристаллическая структура минорного полиморфа **3*** определена методом РСА с использованием синхротронного излучения на монокристалле при 100, 250 и 300 К в режиме нагрева. Установлено, что параметры координационного октаэдра Fe(III) соответствуют НС состоянию при этих трех температурах. Проведение магнитоструктурных корреляций для **3*** невозможно, так как его магнитные свойства остаются неизвестными. Исследование магнитной восприимчивости, а также ГРС на ядрах ^{57}Fe указывают на то, что основная полиморфная фаза **3** с катионом калия, разупорядоченным по нескольким кристаллографическим позициям, претерпевает трехступенчатый спиновый переход в диапазоне температур 2-440 К, включающий следующие стадии: ступень I (2-50 К), плавное увеличение доли γ_{BC} , ступень II (200-250 К, резкое увеличение доли γ_{BC}), ступень III (250-440 К, постепенное увеличение доли γ_{BC} до 100%). Кривая спинового перехода имеет температуру полуперехода $T_{1/2}=230$ К и петлю гистерезиса шириной 6 К. Согласно ГРС, XRPD и EXAFS основной полиморф **3** с разупорядоченным катионом K^+ демонстрирует лишь незначительную структурную перестройку вплоть до ~ 325 К, несмотря на видимое увеличение доли γ_{BC} до $\sim 78\%$. Это явление можно связать с особенностями кристаллической структуры неупорядоченного полиморфа и частичной спиновой конверсией. Разность температур Дебая, оцененная для BC и НС состояний комплекса **3** составляет $\Delta\theta_D(НС-BC)=35$ К, что свидетельствует о существенных изменениях в колебательном спектре атомов Fe(III) для третьей ступени спинового перехода. Существенные изменения параметров элементарной ячейки в интервале 325-387 К, а также структурный фазовый переход (*Pbcn*→*P21/n*) при ~ 387 К также

указывают на завершение процесса удлинения связей железо(III)-лиганд для третьей ступени спинового перехода. Можно предположить, что изменение пространственной группы при 387 К вызвано сильным искажением координационного октаэдра железа из-за значительного и неравномерного увеличения длин связей Fe(III)-лиганд при адаптации геометрии молекулы к ВС конфигурации. Качественное изменение характера спинового перехода при сравнении $K[Fe(5-Br-thsa)_2]$ с $K[Fe(5-Cl-thsa)_2]$, обусловлено изменением набора укороченных межмолекулярных контактов.

Квантово-химические расчеты продемонстрировали важность катиона щелочного металла: оптимизация геометрии аниона $[Fe(5-Cl-thsa)_2]^-$ без учета катиона калия дает худшее согласие с экспериментальной кристаллографической структурой. Электронные эффекты заместителей 5-Br-/Cl- в ароматическом кольце лиганда R-thsa²⁻ в отношении *d*- π -связи между феноксигруппой и Fe практически идентичны. Разница в значениях энергии $\Delta E_0(BC-HC)$, рассчитанных для $K[Fe(5-X-thsa)_2]$ с X=Cl и Br, составляет менее 0,5 кДж/моль. Кроме того, расчеты подчеркивают особую роль, которую играют σ -связи между атомами лиганда N_{im} и d_{z^2} орбиталью Fe(III). В HC состоянии эта связь приводит к увеличению энергетического расщепления *d* орбиталей Fe(III), что и стабилизирует комплекс. При спиновом переходе HC→BC энергия d_{z^2} орбитали железа значительно снижается, что согласуется с максимальным относительным удлинением связей Fe- N_{im} для всех комплексов $[Fe(R-thsa)_2]^-$.

3.5. Первая кристаллическая структура анионного комплекса Fe(III) на основе тиосемикарбазона пировиноградной кислоты с Li^+

Результаты, описанные в данном пункте, опубликованы в работах [137,138]⁵.

Среди лигандов, образующих координационные анионные комплексы Fe(III) с $N_2S_2O_2$ координационным узлом, помимо тиосемикарбазона салицилальдегида H_2 -R-thsa

⁵ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: 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 и **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, 52, 1806 – 1819 (подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Благова М.А. в работах составляет 20 % и 40 %, соответственно).

также значительный интерес представляет тиосемикарбазон пировиноградной кислоты H_2thpy . Несмотря на значительные усилия исследовательских групп, начиная с 1970 года, когда были открыты переменные по спину анионные комплексы Fe(III) В.В. Зеленцовым, ни одной кристаллической структуры с анионом $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$ до сих пор установлено не было. В данном разделе будет изложено исследование структуры и магнитных свойств тригидрата литиевой соли хелата Fe(III) с тиосемикарбазоном пировиноградной кислоты $\text{Li}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{thpy})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**4**), проявляющего зарождающийся спиновый переход выше 250 К.

3.5.1. Кристаллическая структура **4**

Соль **4**, кристаллическая структура которой установлена при 150 К, кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$ (Таблица 10). Асимметричная единица включает один $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$ анион, один катион Li^+ и три молекулы воды, все в общих положениях. Ассиметричная единица в **4** показана на рисунке 62а, ключевые длины связей и углы перечислены в таблице П21.

Таблица 10 – Основные данные для структуры **4** при 150 К

Пространственная группа, Z	$P\bar{1}, 2$
$a, \text{\AA}$	8,0794(2)
$b, \text{\AA}$	10,2460(2)
$c, \text{\AA}$	11,3580(3)
$\alpha, ^\circ$	96,831(2)
$\beta, ^\circ$	110,156(2)
$\gamma, ^\circ$	99,251(2)
$V, \text{\AA}^3$	855,61(4)
Размер кристалла, мм^3	0,055×0,119×0,446
$R_1 (I \geq 2\sigma(I))$	0,0277

Ион Fe(III) координируется двумя хелатирующими лигандами thpy^{2-} в депротонированной форме. Центральный атом Fe(III) находится в искаженном октаэдрическом окружении из двух атомов азота, кислорода и серы. Атомы N находятся

в *транс*-положении, атомы O и S находятся в *цис*-положении относительно друг друга. Средние длины связей Fe-N, Fe-O и Fe-S при 150 К составляют 1,911(1), 1,974(4) и 2,227(3) Å, соответственно. Эти значения соответствуют НС состоянию комплекса $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$. Дополнительным свидетельством НС состояния является небольшое искажение координационного октаэдра Fe(III) (O-Fe-S и N-Fe-N): углы близки к 180° , параметр искажения Σ , который является мерой углового отклонения от нормальной октаэдрической геометрии (сумма отклонений от 90° 12 *цис*-углов октаэдра $\text{FeN}_2\text{O}_2\text{S}_2$), составляет $63,9^\circ$ [139]. Угол между усредненными плоскостями thpy^{2-} лиганда, которые включают десять неводородных атомов $\text{SO}_2\text{N}_3\text{C}_4$, в комплексе **4** равен $86,58(2)^\circ$. Один из лигандов более плоский: максимальное отклонение от средней лигандной плоскости обнаружено для карбонильных атомов кислорода: 0,088(1) Å для O(3) и 0,141(1) Å для O(4). Двугранный угол между фрагментами SCN_3 и O_2C_3 каждого лиганда составляет $7,31(8)$ и $9,42(8)^\circ$ (Рисунок 62а).

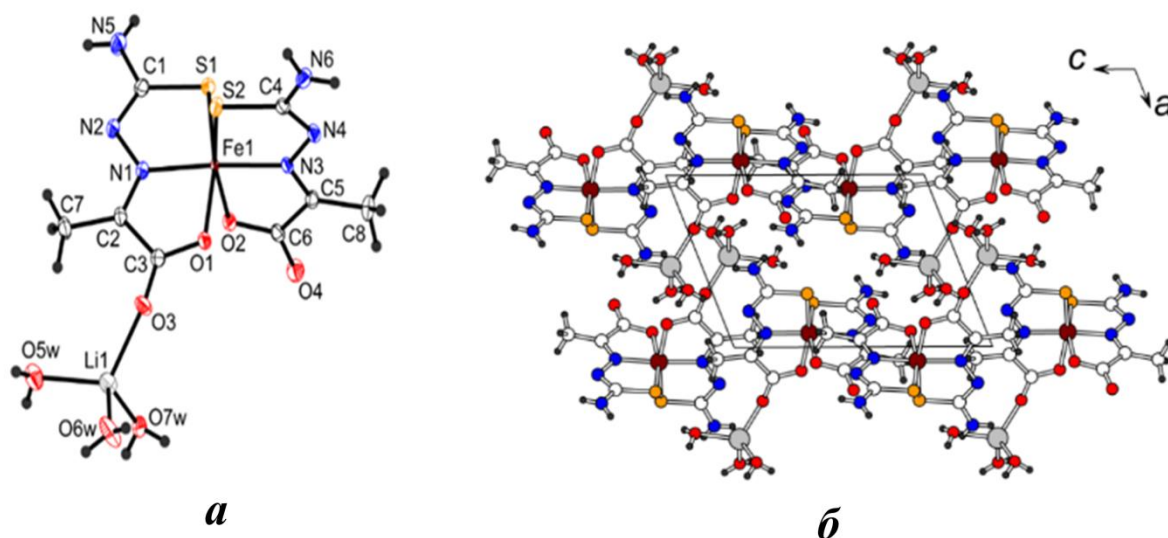


Рисунок 62 – а) Асимметричная единица в **4** при 150 К в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью, ORTEP. б) Проекция кристаллической структуры **4** вдоль оси *b*

Катион лития Li^+ компенсирует отрицательный заряд в анионном комплексе $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$. Атом кислорода карбонильной группы одного из двух лигандов thpy^{2-} координирован с катионом лития: расстояние $\text{Li}-\text{O}_{\text{C=O}}$ 1,928(3) Å. Три молекулы сольватной воды также координированы с Li^+ . Расстояния $\text{Li}-\text{O}_{\text{вода}}$ составляют 1,957(3)

для O(5w), 1,911(3) для O(6w) и 1,984(3) Å для O(7w). В результате ион Li^+ находится в тетраэдрическом окружении четырех атомов O (Рисунок 62a).

Анионы $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$ в структуре **4** собраны в слои, параллельные плоскости *bc* (Рисунок 62б). Катионы Li^+ и молекулы воды располагаются между этими слоями. Кратчайшие межмолекулярные расстояния Fe...Fe составляют 6,7861(4), 7,3532(4), 7,8683(4) Å в *bc* слое и 7,2956(4) Å между комплексами из соседних слоев (Рисунок 63). Первое расстояние заметно короче по сравнению с остальными, и возникающее взаимодействие двух комплексов $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$ можно рассматривать как образование димера. Два комплекса в таком димере связаны $\pi\cdots\pi$ -взаимодействиями через лиганды thpy^{2-} четырьмя укороченными контактами C...N 3,248(2) ($\times 2$) и 3,416(2) ($\times 2$) Å и двумя контактами N...N 3,320 (2) ($\times 2$) Å, а также посредством водородных связей N-H...O_{thpy}. Димерные звенья взаимодействуют между собой посредством водородных связей.

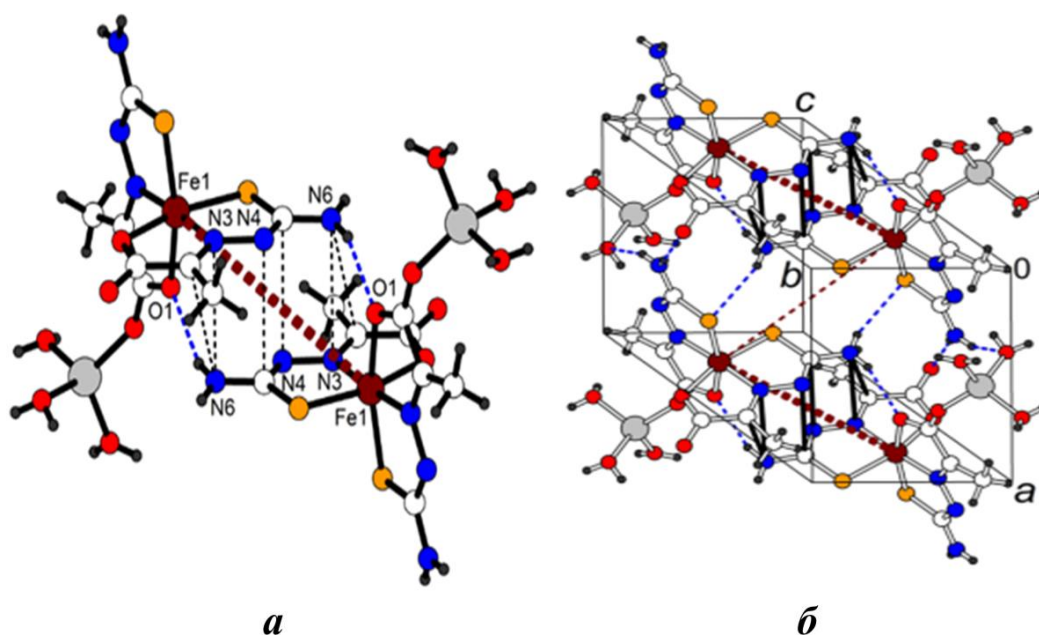


Рисунок 63 – а) Димерное звено в структуре **4**. Контакты C...N и N...N показаны тонкими черными штриховыми линиями, водородные связи N-H...O – синими штриховыми линиями. Расстояние Fe...Fe в димере составляет 6,7861(4) Å (толстая коричневая пунктирная линия). **б)** Две соседние димерные единицы в структуре **4**. Контакты C...N и N...N показаны черными линиями, водородные связи N-H...O/S – синими штриховыми линиями. Расстояние Fe...Fe в димере 6,7861(4) Å (толстая коричневая пунктирная линия), ближайшее расстояние Fe...Fe между димерами 7,2956(4) Å (тонкая коричневая пунктирная линия)

В структуре **4** также имеется протяженная трехмерная сеть водородных связей, стабилизирующих структуру комплекса (Рисунок 64). В этих взаимодействиях участвует каждый атом, который потенциально может участвовать в водородных связях. В качестве доноров водородных связей задействованы функциональные аминогруппы ($-\text{NH}_2$) обоих лигандов и три молекулы воды. Атомы кислорода, азота и серы лиганда thpy^{2-} , а также атомы кислорода молекул воды действуют как акцепторы. В связях $\text{N}-\text{H}_{\text{thpy}}\cdots\text{A}$ $\text{H}\cdots\text{O}_{\text{thpy}}$, $\text{H}\cdots\text{O}_{\text{вода}}$ и $\text{H}\cdots\text{S}_{\text{thpy}}$ расстояния равны 2,21(2), 2,51(2) и 2,64(2) Å, соответственно. В связях $\text{O}-\text{H}_{\text{вода}}\cdots\text{A}$ расстояния $\text{H}\cdots\text{A}$ составляют 1,93(2)-2,05(1) Å для $\text{H}\cdots\text{O}_{\text{thpy}}$, 2,10(2)-2,16(2) Å для $\text{H}\cdots\text{N}_{\text{thpy}}$ и 3,04(2) Å для $\text{H}\cdots\text{S}_{\text{thpy}}$.

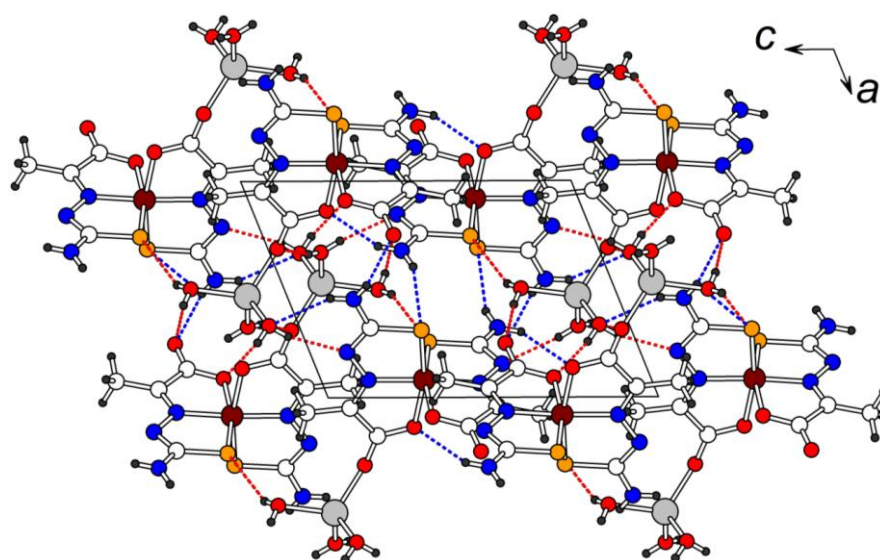


Рисунок 64 – Проекция структуры вдоль оси b . Водородные связи $\text{N}-\text{H}_{\text{thpy}}\cdots\text{O/S}$ показаны синими штриховыми линиями, водородные связи $\text{O}-\text{H}_{\text{вода}}\cdots\text{O/N/S}$ показаны красными штриховыми линиями

3.5.2. ИК спектральные свойства **4**

Основные полосы колебаний лиганда $\text{H}_2\text{thpy}\cdot\frac{1}{3}(\text{H}_2\text{O})$ и металлокомплекса $\text{Li}[\text{Fe}(\text{thpy})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**4**) представлены в таблице П22. Для свободного лиганда и комплекса **4** валентные колебания групп NH_2 - и $-\text{OH}$ проявляются в области 3500–3200 cm^{-1} , тогда как поглощение группы $-\text{NH}-$ происходит при меньших волновых числах 3001 cm^{-1} , которое исчезает при депротонировании лиганда (Рисунок 65, Таблица П22). Структура лиганда изменяется при комплексообразовании, что можно наблюдать по смещению характеристических полос поглощения. Отнесение полос с участием группы $\text{C}=\text{S}$ в спектре лиганда $\text{H}_2\text{thpy}\cdot\frac{1}{3}(\text{H}_2\text{O})$ включает ПП при 1485, 1256, 1200 и 742 cm^{-1} .

Сдвиги этих полос на $20\text{--}63\text{ см}^{-1}$, исчезновение поглощения при 1256 см^{-1} и появление новой полосы при 550 см^{-1} , отнесенное к валентному колебанию связи Fe-S, при сравнении спектров лиганда $\text{H}_2\text{thpy} \cdot \frac{1}{3}(\text{H}_2\text{O})$ и соли **4**, говорит об образовании анионного комплекса $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$. На основании отсутствия валентных колебаний групп C=N в спектре соли **4** и наблюдаемой новой полосы при 516 см^{-1} , относящейся к валентным колебаниям Fe-N_{им}, можно сделать вывод, что иминный атом азота участвует в координации с Fe(III). Отсутствие валентных колебаний карбоксильных групп --COO^- в спектре соли **4** и появление новой полосы при 599 см^{-1} , относящейся к валентным колебаниям Fe-O, также подтверждают участие атомов кислорода в координационных связях. Таким образом, появление новых полос в спектре соли **4** по сравнению с лигандом $\text{H}_2\text{thpy} \cdot \frac{1}{3}(\text{H}_2\text{O})$, указывает на координацию депротонированного тиосемикарбазонового лиганда пировиноградной кислоты thpy^{2-} к Fe(III).

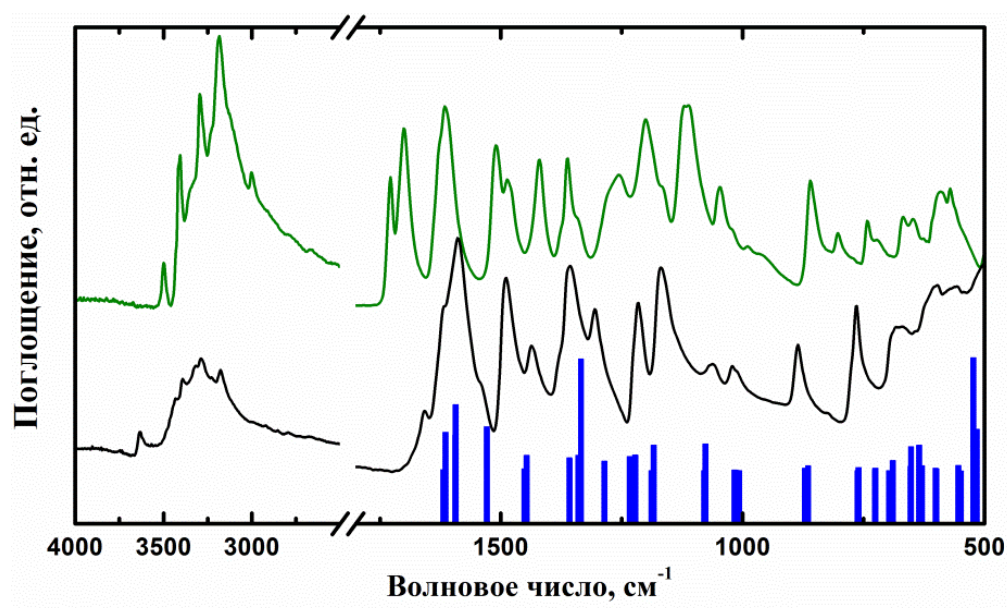


Рисунок 65 – Экспериментальные спектры поглощения НПВО для лиганда $\text{H}_2\text{thpy} \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ (зеленая линия) и $\text{Li}[\text{Fe}(\text{thpy})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (черная линия), $T=298\text{ K}$, без предварительной подготовки образцов. Расчетные (ORBE/6-31(d,p)) частоты ИКколебаний аниона $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$ в НС состоянии (синие столбики)

3.5.3. Магнитные свойства **4**

Измерения магнитной восприимчивости для $\text{Li}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{thpy})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**4**) проводили в интервале температур $2\text{--}323\text{ K}$ при $B=0,1\text{ Тл}$ в режимах нагрева и охлаждения со скоростью изменения температуры 2 K/мин . Соответствующие температурные

зависимости произведения χT представлены на рисунке 66. Согласно данным ТГА соединение устойчиво до 50 °С (Рисунок 30, раздел 2.3.4).

Произведение магнитной восприимчивости на температуру для соли **4** имеет сложную температурную зависимость. Для данной зависимости χT от T можно выбрать три диапазона температур: 323–250 К (1-й), 250–30К (2-й) и 30–2 К (3-й). В первом диапазоне температур значения χT постепенно уменьшаются от 0,48 см³·К·моль⁻¹ до 0,4 см³·К·моль⁻¹. Это небольшое и постепенное уменьшение магнитной восприимчивости можно объяснить исчезновением ВС фазы. Концентрацию ВС фазы при 323 К можно оценить в ~3%. Для второго диапазона температур значения χT постоянны и примерно равны 0,4 см³·К·моль⁻¹. Это значение близко к 0,375 см³·К·моль⁻¹, что соответствует НС ($S=1/2$) электронной конфигурации иона Fe(III) с $g=2$. В третьем интервале температур ниже 30К значения χT резко уменьшаются с 0,4 см³·К·моль⁻¹ до 0,2 см³·К·моль⁻¹ при 2 К. Последняя особенность связана с возникновением антиферромагнитных взаимодействиями между соседними центрами Fe(III).

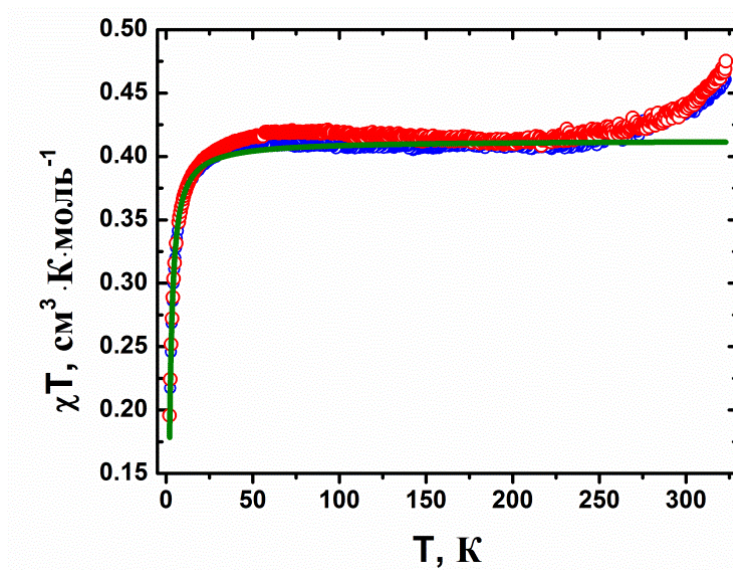


Рисунок 66 – Температурные зависимости произведения χT для соли **4** в режимах нагрева (красные кружки, $\circ$) и охлаждения (синие кружки, $\circ$). Зеленая сплошная линия – аппроксимация экспериментальных данных в режиме охлаждения (2–250 К) по уравнению 8

Таким образом, соединение **4** демонстрирует постепенный спиновый переход при температурах выше 250 К. Термогравиметрический анализ показывает начало потери

кристаллизационной воды при температуре около 323 К. Эта особенность соли **4** делает невозможным наблюдение полного спинового перехода.

Согласно данным РСА кристаллическая структура соединения **4** состоит из связанных между собой димерных пар анионов $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$ с короткими контактами (Рисунки 63 и 64). На одну формульную единицу соли **4** приходится половина димера. Кроме того, каждая половина димера связана с другой половиной димера. Таким образом, уравнение Блини–Бауэrsa [140] для модели изолированного димера ($S=1/2$) χ_{iso} (уравнение 8) с поправкой на междимерный обмен [99, 141] (уравнение 9) применялось для аппроксимации экспериментальных данных для режима охлаждения в диапазоне температур 2–250 К без спинового перехода (сплошная зеленая линия на рисунке 66) (Таблица 11).

$$\chi_{\text{iso}} = \frac{N_a \cdot g_{\text{HC}}^2 \cdot \mu_B^2}{k_B \cdot T} \cdot \frac{1}{3 + e^{\frac{-2 \cdot J_1}{k_B \cdot T}}} \quad (\text{уравнение 8});$$

С поправкой на междимерный обмен:

$$\chi T = \frac{\chi_{\text{iso}} \cdot T}{1 - \left(\frac{2 \cdot z \cdot J_2}{N_a \cdot g_{\text{HC}}^2 \cdot \mu_B^2} \right) \cdot \chi_{\text{iso}}} \quad (\text{уравнение 9});$$

где g_{HC} — коэффициент спектроскопического расщепления, применимый к состоянию 2T_2 (НС, $S = 1/2$); N_a , μ_B и k_B — постоянные Авогадро, магнетона Бора и Больцмана; T — температура в Кельвинах; z — число магнитных ближайших соседей; J_1 и J_2 представляют собой внутридимерные и междимерные константы взаимодействия, соответственно.

Таблица 11 – Параметры наилучшего соответствия экспериментальных данных температурной зависимости χT для **4** и **4a** согласно уравнению 8

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

Используя данную модель (уравнение 8), были рассчитаны значения g_{LS} , J_1 и J_2 (Таблица 11). Полученное значение $g_{HC} \approx 2,1$ ($g > 2$) характерно для НС электронной конфигурации Fe(III) со спин-орбитальным взаимодействием [142]. Полученные константы обменного взаимодействия $J_1/k_B = -1,79(1)$ К и $J_2/k_B = -0,24(3)$ К указывают на слабый антиферромагнитный обмен между центрами Fe(III) в соли **4** за счет $thpy^{2-}$ лигандов, как посредников сверхобмена. Квантово-химические расчеты для оптимизированной структуры двух изолированных анионов $[Fe(thpy)_2]^-$ также правильно предсказывают наличие слабого АФМ обмена $J_1(расч) = -0,92$ К (см. раздел 3.5.4). Применение модели Блини–Бауэрс (уравнение 9) без поправки на междимерный обмен, дает заниженное на $\sim 0,02$ см³·К·моль⁻¹ значение χT при 2 К по сравнению с использованием уравнения 8.

Соль **4** была также охарактеризована с помощью ГРС на ядрах ⁵⁷Fe при 80 и 296 К (Рисунок 67). ГР спектр при 80 К имеет асимметричный квадрупольный дублет. Поэтому низкотемпературный спектр был описан в теории Блюма [18, 94, 95] в приближении эффективного магнитного сверхтонкого поля для одноосной спиновой релаксации. Наилучшее описание спектра получено для промежуточного варианта, близкого к продольной релаксации.

В качестве основной V_{zz} компоненты градиента электрического поля (ГЭП) была выбрана псевдоось C_2 , лежащая в экваториальной плоскости октаэдра S_2O_2 , перпендикулярная (почти линейной) оси $N_{im}-Fe-N_{im}$. Если принять за ось квантования главную ось V_{zz} компоненты ГЭП, то продольная релаксация будет соответствовать переориентации спина вверх-вниз вдоль оси Z , а поперечная релаксация аналогична процессу в плоскости XY . Таким образом, дублет при 80 К имеет параметры, характерные для НС Fe(III): изомерный сдвиг $\delta = 0,230(1)$ мм/с и квадрупольное расщепление $\Delta E_Q = -3,285(2)$ мм/с, время релаксации $\tau = 3,2(2) \cdot 10^{-9}$ с. Короткие времена релаксации могут быть связаны со значительным вкладом спин-спиновой механизма релаксации, вследствие диполь-дипольных взаимодействий из-за укороченных расстояний Fe(III)-Fe(III) в кристаллической структуре.

Для исследования влияния кристаллизационной воды на реализацию процесса спинового перехода соль **4** была нагрета при 50°C в вакууме 10^{-2} торр в течение ~ 3 часов с целью удаления части воды из кристаллической структуры. Относительное изменение

массы составило 9,82% , что соответствует соли с формулой $\text{Li}[\text{Fe}(\text{thpy})_2] \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$ (**4a**). Стоит отметить, что соль **4** меняет свой цвет с грязно-зеленого на коричневый после потери части кристаллизационной воды (Рисунок 68). Дифрактограмма образца **4a** демонстрирует принципиальное отличие от дифрактограммы исходной соли **4** при комнатной температуре (Рисунок 69).

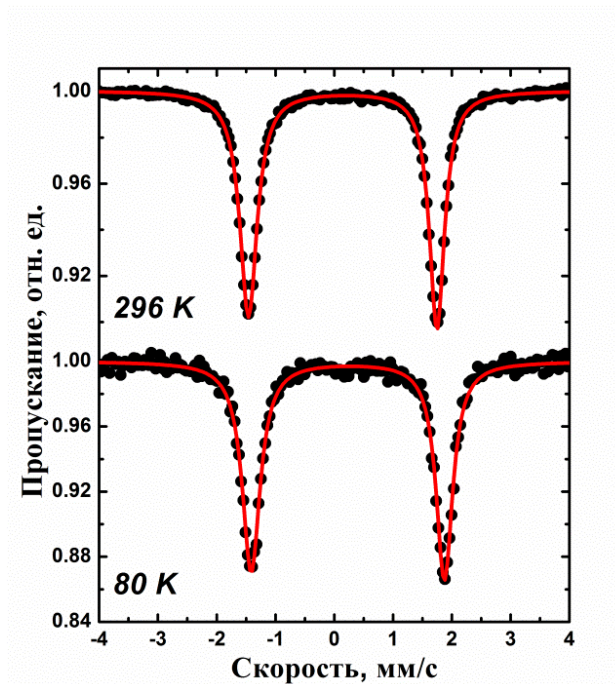


Рисунок 67 – ГР спектры соли **4** при 80К и 296К. Параметры спектра при 296 К: $\Delta E_Q = 3,205(4)$ мм/с, $\delta = 0,144(2)$ мм/с, $\Gamma_- = 0,354(2)$ мм/с, $\Gamma_+ = 0,312(2)$ мм/с. Параметры спектра при 80 К: $\Delta E_Q = -3,285(2)$ мм/с, $\delta = 0,230(1)$ мм/с, $\theta = 45(5)^\circ$, $\varphi = 90^\circ$ (фикс.), $\tau = 3,2(2) \cdot 10^{-9}$ с, $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz} = 0,73$, $H = 110$ кЭ (фиксировано), $V_{zz} < 0$

В ГР спектре соли **4a** при 296 К наблюдается один НС дублет Fe(III) с параметрами $\Delta E_Q(\mathbf{4a}) = 3,162(6)$ мм/с и $\delta(\mathbf{4a}) = 0,149(3)$ мм/с близкими к параметрам исходной соли **4** ($\Delta E_Q(\mathbf{4}) = 3,205(4)$ мм/с и $\delta(\mathbf{4}) = 0,144(2)$ мм/с) (Рисунок 70). Этот факт свидетельствует о сохранении комплекса $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^+$ после частичного удаления молекул воды посредством нагревания в вакууме. Незначительную разницу в параметре квадрупольного расщепления между $\Delta E_Q(\mathbf{4})$ и $\Delta E_Q(\mathbf{4a})$ можно объяснить разным гидратным составом образцов, поскольку параметр ΔE_Q очень чувствителен к локальным структурным искажениям. Симметричные и узкие линии шириной $\Gamma_- = 0,30(1)$ мм/с и $\Gamma_+ = 0,29(1)$ мм/с для дублета **4a** свидетельствуют об однородности образца, а также о сближении ионов железа в кристаллической структуре, вследствие частичного

удаления воды из кристаллической структуры **4**, что приводит к увеличению процесса спин-спиновой релаксации.



Рисунок 68 – Фотография поликристаллического образца $\text{Li}[\text{Fe}(\text{thpy})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**4**) (слева) и $\text{Li}[\text{Fe}(\text{thpy})_2] \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$ (**4a**) (справа) после исключения части молекул кристаллической воды из (**4**)

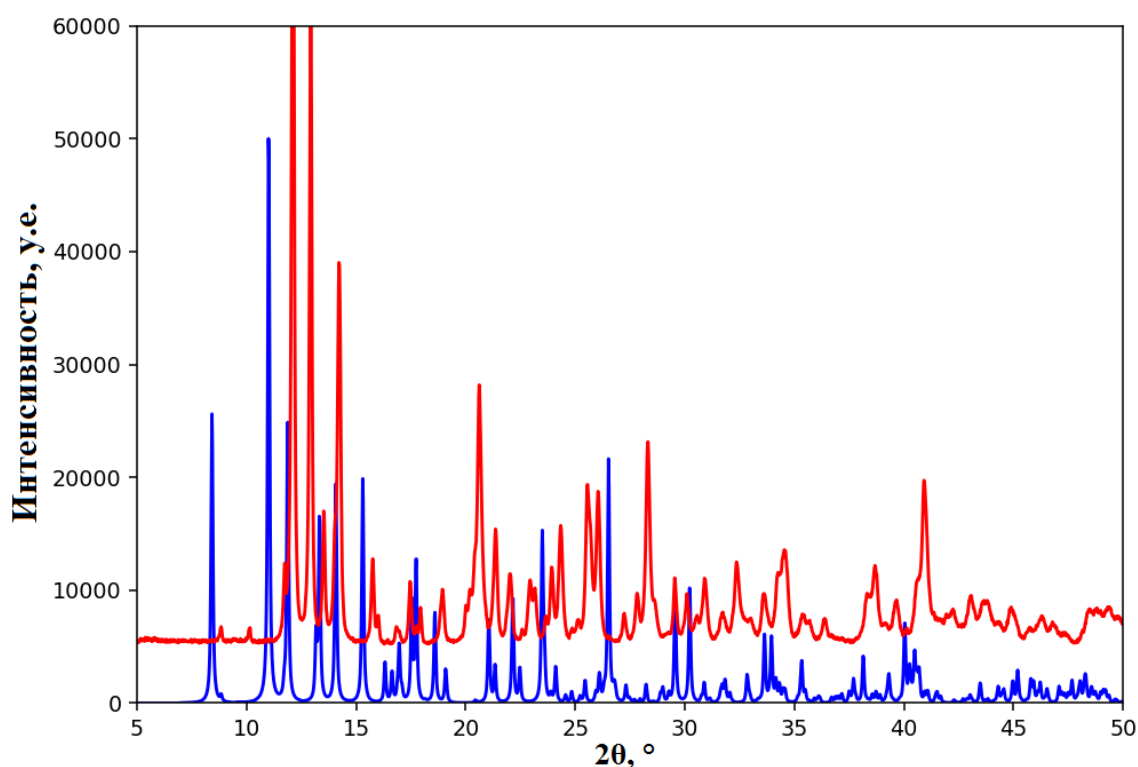


Рисунок 69 – Сравнение дифрактограмм в диапазоне 2θ от 5° до 50° для поликристаллических образцов $\text{Li}[\text{Fe}(\text{thpy})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**4**) (синяя линия) и $\text{Li}[\text{Fe}(\text{thpy})_2] \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$ (**4a**) (красная линия)

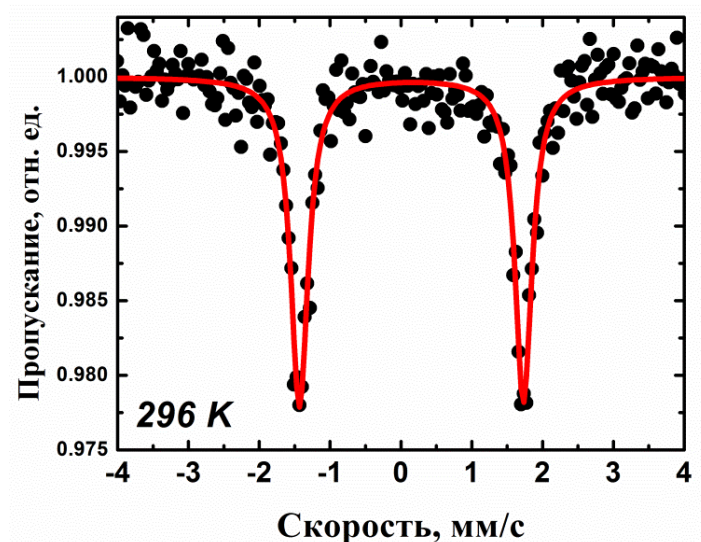


Рисунок 70 – ГР спектр для образца $\text{Li}[\text{Fe}(\text{thpy})_2] \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$ (**4a**) при 296 К.

Параметры спектра: $\Delta E_Q = 3,162(6)$ мм/с, $\delta = 0,149(3)$ мм/с, $\Gamma_- = 0,30(1)$ мм/с, $\Gamma_+ = 0,29(1)$ мм/с

Температурная зависимость произведения магнитной восприимчивости на температуру χT для образца **4a** (Рисунок 71) демонстрирует поведение аналогичное исходной соли **4** (Рисунок 66). Измерения образца **4a** были начаты при 300 К. В интервале температур 300–50 К значения χT постоянны и примерно равны $0,43 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$. Это значение близко к $0,375 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$, что соответствует НС ($S=1/2$) электронной конфигурации $\text{Fe}(\text{III})$. В следующем интервале температур ниже 50 К значения χT резко уменьшаются с $0,43 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ до $0,17 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 2 К. Эту особенность также можно связать с возникновением антиферромагнитных взаимодействий между соседними анионами $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{thpy})_2]^-$. Наблюдаемое магнитное поведение для образца **4a** может быть также хорошо описано уравнением Блини-Бауэрса для модели изолированного димера ($S=1/2$) с поправкой на междимерный обмен (см. выше). Увеличение значений внутримерной $J_1/k_B = -1,90(4)$ К и междимерной $z \cdot J_2/k_B = -1,6(1)$ К констант связи свидетельствует об укорочении АФМ контактов за счет потери части кристаллизационной воды. Следует отметить, что спиновый переход для образца **4a** также начинается при 250 К. Значение $\chi T = 0,46 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 323 К для **4a** близко к $0,48 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ для соли **4**. Концентрацию ВС фракции для **4a** при 323 К можно оценить в $\sim 2\%$. По данным ТГА (Рисунок 30) процесс постепенной потери молекул воды происходит выше 323 К для соли **4**, поэтому увеличение магнитной восприимчивости выше 323 К для соли **4a** нельзя однозначно отнести только к

увеличению концентрации ВС фракции. О дальнейшей потере кристаллизационной воды при нагреве поликристаллического образца **4a** выше 323 К свидетельствует несоответствие значения $\chi T = 0,45 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 300 К до нагревания и $\chi T = 0,5 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ после охлаждения от 400 К до 300 К (Рисунок 71).

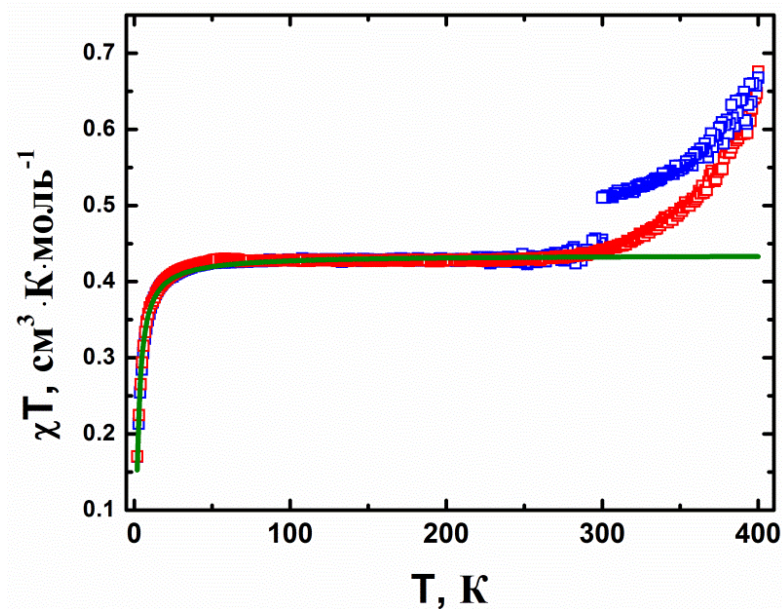


Рисунок 71 – Температурные зависимости произведения χT для образца $\text{Li}[\text{Fe}(\text{thpy})_2] \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$ (**4a**) в режимах нагрева (красные квадраты) и охлаждения (синие квадраты). Зеленая сплошная линия — аппроксимация экспериментальных данных при режиме охлаждения (2–250 К) по уравнению 8

Таким образом, соль **4** демонстрирует зарождающийся спиновый переход выше 250 К и АФМ обмен ниже 30 К, обусловленный димерным мотивом кристаллической структуры, а также наличием укороченных межмолекулярных контактов. Аналогичная ситуация со стабилизацией НС состояния в литиевых солях с переменным по спине анионом Fe(III) наблюдается для $\text{Li}[\text{Fe}(\text{thsa})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\mu_{\text{eff}} = 2,19 \mu_{\text{B}}$) [47], $\text{Li}[\text{Fe}(5\text{-Br-thsa})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\chi T = 1 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$) [45]. Удаление сольватной воды из кристаллической структуры соли **4** не влияет на спиновый переход и содержание ВС фракции. Эти факты позволяют предположить, что щелочной катион играет важную роль в возможности протекания процесса спинового перехода для аниона $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$.

3.5.4. Квантово-химические расчеты комплекса $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$ и π - π связанной анионной пары на его основе

Спин-переменные анионные комплексы Fe(III) являются уникальными соединениями для создания новых типов гибридных систем. Поэтому изучение теоретических аспектов для этих соединений является важным шагом к пониманию возможностей управления параметров спинового перехода посредством молекулярного дизайна. Ранее аналогичные теоретические исследования проводились для анионных комплексов Fe(III) : $[\text{Fe}(5\text{-Br-thsa})_2]^-$ [46], $[\text{Fe}(5\text{-Cl-thsa})_2]^-$ [55], $[\text{Fe}(\text{azp})_2]^-$ и $[\text{Fe}(\text{phsal})_2]^-$ [143]. Квантово-химические расчеты были направлены на изучение анионного комплекса $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$ в ВС ($S=5/2$) и НС ($S=1/2$) состояниях (Рисунок 72а). Данные рентгеноструктурного анализа для $\text{Li}[\text{Fe}(\text{thpy})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (4) при 150 К были использованы в качестве исходной геометрии $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$ аниона для квантово-химических расчетов.

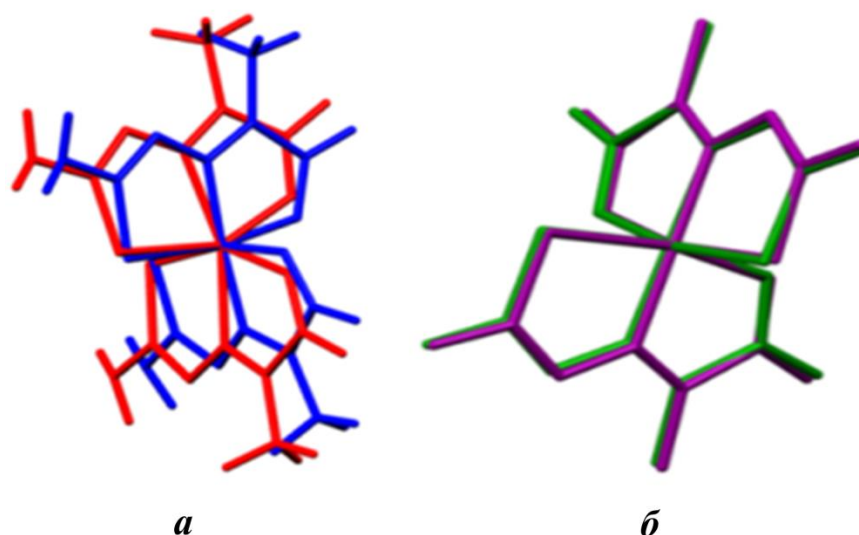


Рисунок 72 – а) Совмещение оптимизированных (OPBE/6-31G(d,p)) НС (синий) и ВС (красный) молекулярных геометрий аниона $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$. б) Совмещение рассчитанной (OPBE/6-31G(d,p), НС) (фиолетовый) и экспериментальной (150 К, НС) (зеленый) структур аниона $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$. Атомы водорода опущены для ясности

Попытки оптимизировать геометрию анионного комплекса $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$ только с учетом катиона щелочного металла, как это было сделано для $\text{K}[\text{Fe}(5\text{-Br-thsa})_2]$ [46] и $\text{K}[\text{Fe}(5\text{-Cl-thsa})_2]$ [55], привели к неудовлетворительно соответствию с экспериментальными данными РСА. Следует отметить, что процесс оптимизации аниона $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{thpy})_2]^-$, учитывая катион лития, приводит к аналогичной координации иона

щелочного металла двумя атомами кислорода координационной сферы Fe(III), как и в случае солей $K[Fe(5-Br-thsa)_2]$ и $K[Fe(5-Cl-thsa)_2]$. Таким образом, попытки учесть ближайшие кристаллизационные молекулы воды и катион лития не привели к истинной структуре. Эти факты косвенно указывают на роль сольватной воды в создании укороченных контактов в структуре, что, вероятно, определяет положение катиона щелочного металла. Тем не менее, результат оптимизации аниона $[Fe(thpy)_2]^-$ без внешнего кристаллического окружения привел к хорошему соответствию с экспериментальной структурой (Рисунок 72б, Таблица 12).

Таблица 12 – Сравнение структурных параметров кристаллической структуры **4** при 150 К и оптимизированной структуры $[Fe(thpy)_2]^-$ аниона (OPBE/6-31G(d,p))

Данные PCA		Расчитанные параметры	$\Delta_{\text{расч-эксп}}$
Длина связи, Å			
Fe-S	2,2264(5)	2,2717	0,0453(5)
	2,2322(6)		0,0395(6)
Fe-N	1,915(2)	1,873	-0,042(2)
	1,916(2)		-0,043(2)
Fe-O	1,972(1)	1,898	-0,074(1)
	1,980(1)		-0,082(1)

Для оценки разности энергий между BC и HC состоянием аниона $[Fe(thpy)_2]^-$ было использовано 7 функционалов: GGA типа (OLYP и OPBE), GH-GGA типа (B3LYP*, PBE0-15, B3LYP и PBE0) и GH-mGGA (TPSSh) (Таблица П23). Функционалы B3LYP (ХФ=20%) и PBE0 (ХФ=25%) с высокой долей ХФ обмена неверно предсказывают основное BC состояние $[Fe(thpy)_2]^-$: $\Delta E_0(BC-HC) = -12,74$ кДж/моль и $\Delta E_0(BC-HC) = -35,11$ кДж/моль, как и ожидалось. Параметр $\Delta E_0(BC-HC) = 0,41$ кДж/моль, полученный с помощью функционала OLYP, также неверно предсказывает пренебрежимо малую величину стабилизации HC состояния, поскольку температура начала спинового перехода для **4** находится около 250 К. Напротив, функционал TPSSh демонстрирует значение $\Delta E_0(BC-HC) = 35,86$ кДж/моль, что значительно завышает стабилизацию состояния HC и исключает возможность процесса спинового перехода. Хорошо

известно, что энергетическая близость НС к ВС состоянию является основным критерием возможности спинового перехода в координационных комплексах переходных металлов с электронной конфигурацией d^4-d^7 . Функционал OPBE с $\Delta E_0(\text{BC-НС})=17,41$ кДж/моль, а также функционалы B3LYP* с $\Delta E_0(\text{BC-НС})=9,53$ кДж/моль и PBE0-15 с $\Delta E_0(\text{BC-НС})=5,47$ кДж/моль правильно предсказывают основное НС состояние и возможность процесса спинового перехода для анионного комплекса $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$.

Известно, что тип катиона и кристаллизационных молекул растворителя в кристаллической структуре оказывают существенное влияние на основные параметры спинового перехода соединений, такие как температура полуперехода $T_{1/2}$, ширина петли гистерезиса, а также кооперативный эффект [144]. С целью выбора функционала, пригодного для расчета координационных соединений Fe(III) на основе лиганда H_2thpy , а также для исключения влияния вышеперечисленных факторов кристаллической упаковки, был дополнительно рассмотрен нейтральный координационный комплекс $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Hthpy})(\text{thpy})]$ [83]. Комплекс демонстрирует модельный резкий одноступенчатый спиновый переход с температурой полуперехода $T_{1/2}=240$ К и узкой петлей гистерезиса. Поскольку рентгеновская структура нейтрального комплекса также неизвестна, то в качестве исходной геометрии использовалась структура аниона $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$ с добавленным атомом водорода. Результаты расчета $[\text{Fe}(\text{Hthpy})(\text{thpy})]$, полученные для тех же 7 функционалов, представлены в таблице П23. Функционалы B3LYP с $\Delta E_0(\text{BC-НС})= -21,08$ кДж/моль и PBE0 с $\Delta E_0(\text{BC-НС})= -41,31$ кДж/моль также неверно предсказывают стабилизацию ВС состояния, как и в случае $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$ анионом. В случае нейтрального комплекса Fe(III) функционал OLYP с $\Delta E_0(\text{BC-НС})= -4,33$ кДж/моль неверно предсказывает стабилизацию ВС состояния. Функционал TPSSh с $\Delta E_0(\text{BC-НС})= 27,71$ кДж/моль сильно завышает стабилизацию НС состояния, как и для анионного комплекса $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$, исключая возможность спинового перехода. Параметризованный функционал PBE0-15 с $\Delta E_0(\text{BC-НС})= -0,70$ кДж/моль и хорошо зарекомендовавший себя функционал B3LYP* с $\Delta E_0(\text{BC-НС})= 1,80$ кДж/моль неверно предсказывают энергетический параметр разности спиновых состояний. В случае функционала PBE0-15 спиновый переход для $[\text{Fe}(\text{Hthpy})(\text{thpy})]$ также невозможен, тогда как в случае функционала B3LYP* спиновый переход должен начинаться при очень низких температурах, что не соответствует реальности. На основе рассмотренных 7

функционалов единственный функционал OPBE с $\Delta E_0(\text{BC-NC}) = 14,74$ кДж/моль правильно предсказывает спиновый переход в нейтральном комплексе $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Hthpy})(\text{thpy})]$. Стоит отметить, что ранее в работе [22] также отмечалось правильное предсказание энергетического параметра $\Delta E_0(\text{BC-NC})$ для координационных соединений Fe(III) функционалом OPBE.

Таким образом, функционал OPBE правильно предсказывает возможность спинового перехода как для анионных, так и для нейтральных комплексов на основе H_2thpy лиганда. Исходя из этого обстоятельства, для дальнейшего анализа анионного комплекса $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$ был применен функционал OPBE.

Согласно расчетам, приведенным в таблице П23, можно сделать вывод, что депротонированная форма лиганда thpy^{2-} увеличивает энергию расщепления d орбитали Fe(III) в большей степени по сравнению с протонированной формой лиганда Hthpy^- , которая приводит к стабилизации NC состояния. Об этом напрямую свидетельствует величина $\Delta E_0(\text{BC-NC})$, которая для всех рассмотренных 7 функционалов больше для анионного комплекса $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$, чем для нейтрального $[\text{Fe}(\text{Hthpy})(\text{thpy})]$. Тионовая форма протонированного Hthpy^- лиганда имеет меньшую σ -связь с d орбиталями железа, что приводит к меньшей дестабилизации незанятых e_g орбиталей в NC состоянии [137]. Данный вывод был сделан на основе анализа квантово-химических расчетов для подобных комплексов Fe(III) с тио-, селено- и семикарбазонами салицилового альдегида [137].

Результаты процесса оптимизации для аниона $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$ в BC и NC состояниях показаны на рисунке 72а. Анализ длин связи Fe(III)-лиганд в обоих спиновых состояниях показывает, что связь Fe-N претерпевает наибольшее относительное удлинение 16,8 %, тогда как связи Fe-S и Fe-O имеют относительное удлинение 10,3 % и 3,2 %, соответственно (Таблица 13). Подобные тенденции в изменении длин связей Fe(III)-лиганд для анионных комплексов $[\text{Fe}(\text{R-thsa})_2]^-$ были также отмечены ранее [55].

Молекулярные орбитали с преобладающим вкладом от d орбиталей Fe(III) были рассмотрены для исследования электронной структуры аниона $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$. Для облегчения идентификации МО в BC и NC состояниях ось Z была выбрана вдоль связи $\text{N}_{\text{im}}\text{-Fe-N}_{\text{im}}$, а оси X/Y совмещены со связями S-Fe-O [113, 114]. Стоит отметить, что

анализ легко проводился для МО, содержащих преобладающий вклад e_g орбиталей Fe(III), в то время как МО с преобладающим вкладом t_{2g} орбиталей Fe(III) имеют большую степень перемешивания между собой, что указывает на высокую степень π -d перекрывания [115].

Таблица 13 – Сравнение относительных удлинений рассчитанных связей Fe(III)-лиганд в анионе $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$

Связь	Спин. сост.		Удлинение относительно НС состояния, %
	BC	HC	
Fe-S	2,5056	2,2717	10,3
Fe-N	2,1874	1,8733	16,8
Fe-O	1,9590	1,8976	3,2

Энергетическая диаграмма МО для BC и HC состояний аниона $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$ показала на рисунке 73. Для HC состояния (Таблица П24) незанятая МО (НСМО+3), содержащая преобладающий вклад от d_{z^2} орбитали Fe(III), дестабилизирована на 0,776 эВ по сравнению с незанятой МО (НСМО), содержащей преобладающий вклад от $d_{x^2-y^2}$ орбитали Fe(III). Анализ формы орбитали НСМО+3 указывает на сильную σ -связь атомов азота ($=\text{N}_{\text{im}}^-$) с d_{z^2} орбиталью Fe(III), которая стабилизирует комплекс в HC состоянии, тогда как форма НСМО орбитали указывает на то, что экваториальные донорные атомы S и O имеют преобладающие σ -связи с $d_{x^2-y^2}$ орбиталью железа. Большая дестабилизация занятой МО (ВЗМО-2) с преобладающим вкладом d_{xy} орбитали железа, в отличие от занятой МО (ВЗМО -3) с преобладающим вкладом d_{xz} и d_{yz} в орбиталей железа, указывает на большую степень π -связи лиганда с атомами S и O. Распределение спиновой плотности для комплекса в HC показывает локализацию неспаренного электрона на d_{xy} орбитали Fe(III), что соответствует результатам анализа МО (Рисунок 74).

В BC состоянии (Рисунок 73, Таблица П25) занятая МО (ВЗМО), содержащая преобладающий вклад $d_{x^2-y^2}$ орбитали Fe(III), дестабилизирована на 0,131 эВ по сравнению с занятой МО (ВЗМО-1), содержащей преобладающий вклад d_{z^2} орбитали Fe(III). Смена местами МО, содержащих преобладающие вклады $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2}

орбиталей железа при спиновом переходе НС→ВС, согласуется с наибольшим относительным удлинением связи Fe-N (Таблица 13) для комплекса $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$. Следует отметить, что такая особенность смены местами МО, содержащих преобладающие вклады $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} орбиталей Fe(III), характерна также и для комплексов $[\text{Fe}(\text{R-thsa})_2]^-$ [55]. Большая дестабилизация занятой МО (ВЗМО-3), содержащей преобладающий вклад d_{xy} орбитали, также указывает на большую d - π связь лиганда с Fe(III) в ВС состоянии по сравнению с d_{xz} и d_{yz} орбиталями.

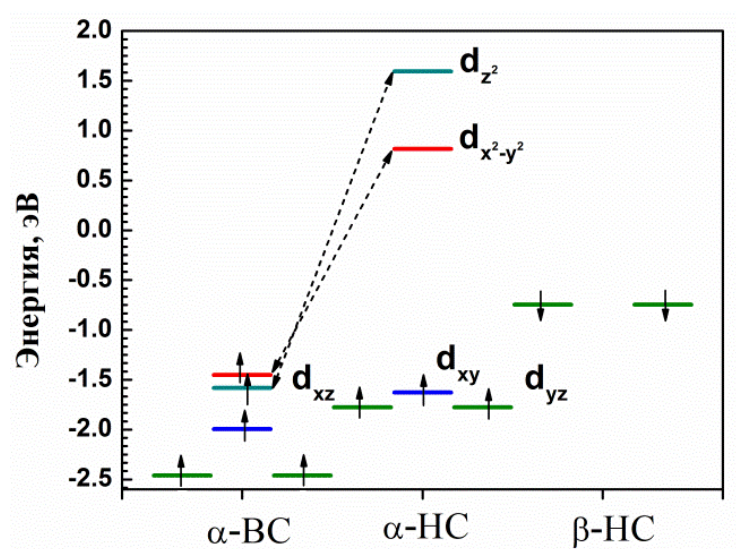


Рисунок 73 – Диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей с преобладающим вкладом d орбиталей Fe(III) в ВС и НС состояниях аниона $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$

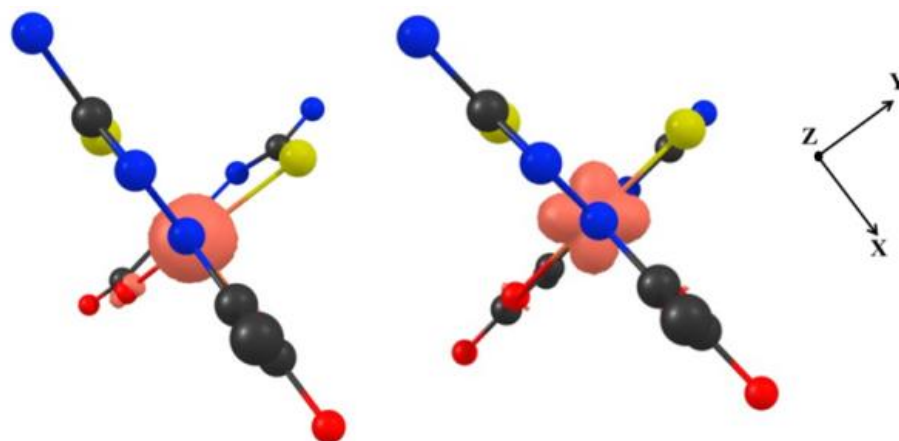


Рисунок 74 – Расчетное (OPBE/6-31G(d,p)) распределение спиновой плотности для ВС (слева) и НС (справа) структур аниона $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$. Поверхности построены со значениями контура $0,04 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ для ВС состояния и $0,015 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ для НС состояния. Атомы водорода опущены для ясности

В кристаллической структуре **4** существует обменное АФМ взаимодействие между парами анионов $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$, которые обеспечивает ряд коротких контактов (см. разделы 3.5.1 и 3.5.3). Фрагмент структуры **4**, состоящий из двух анионов, был оптимизирован в триплетном состоянии (HS) и спиновом состоянии с минимальной мультиплетностью (BS) для оценки параметра внутридимерного обмена J_1 (Рисунок 75). В расчетах методом «нарушенной симметрии» использовался хорошо зарекомендовавший себя для подобных расчетов функционал TPSSh [145]. Для анализа был применен спиновый гамильтониан Гейзенберга $H = -2J_{AB} \cdot \hat{S}_A \cdot \hat{S}_B$ (см. пункт 3.3.4.).

В случае слабого обменного взаимодействия для оценки параметра J по энергиям HS и BS состояний использовались формулы Нуделмана (уравнение 5) и Ямагути (уравнение 7) (см. пункт 3.3.4.). Рассчитанный параметр обменного взаимодействия $J_N = J_Y = -0,92$ К правильно предсказывает слабый антиферромагнитный характер взаимодействия между центрами Fe(III) и с хорошей точностью соответствует экспериментальным данным $J_1(\text{эксп.}) = -1,79(1)$ К (Таблица 11). Расчетное расстояние между ионами Fe(III) для оптимизированной структуре в BS состоянии $l(\text{расч.})(\text{Fe-Fe}) = 7,360$ Å хорошо согласуется с экспериментальным значением $l(\text{эксп.})(\text{Fe-Fe}) = 6,7861(4)$ Å при 150 К.

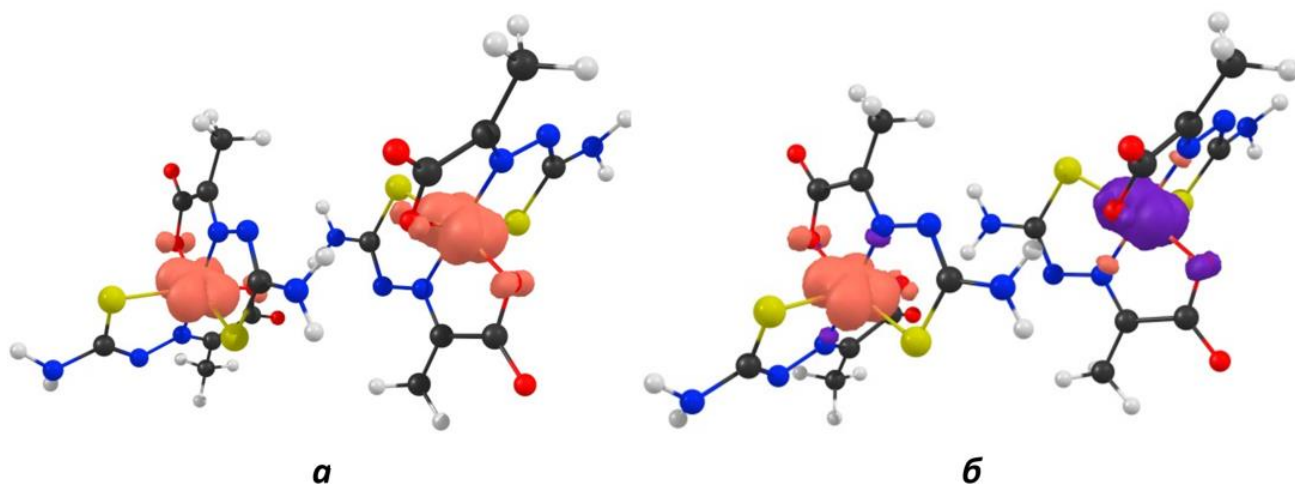


Рисунок 75 – Распределение спиновой плотности для связанных пар анионов $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$, соответствующих HS (a) и BS (б) состоянию: красный цвет, положительная спиновая плотность (α); фиолетовый, отрицательная спиновая плотность (β).

Поверхности построены со значениями контура $0,004 \text{ eÅ}^{-3}$ для обоих состояний HS и BS. Использовался функционал TPSSh с базисом 6-31G(d,p)

Для выявления пути обменного взаимодействия между магнитными центрами в паре $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$ анионов также было рассмотрено изменение электронных заселенностей атомов методом Малликена в HS и BS состояниях. Распределения спиновой плотности для выбранных атомов анионной пары $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]_2^{2-}$ в HS и BS состояниях показаны на рисунках 75 и 76. Атомы железа в состоянии BS имеют одинаковые по величине спиновые плотности, но разные по знаку $\rho(\text{Fe}) = \pm 1,062$, тогда как в HS состоянии эти значения равны $\rho(\text{Fe}) = 1,062$. Координационные атомы азота (N_{im}) имеют противоположный знак по сравнению с атомом железа в HS $\rho = -0,046$, а в BS $\rho = \pm 0,049$, соответственно. Тогда как координационные атомы серы с $\rho = \pm 0,009$ имеют тот же знак, что и атом железа в обоих состояниях. Факт изменения спиновой плотности из состояния HS в состояние BS свидетельствует о вовлечении в магнитный сверхобмен атома азота в большей степени, чем атомов серы.

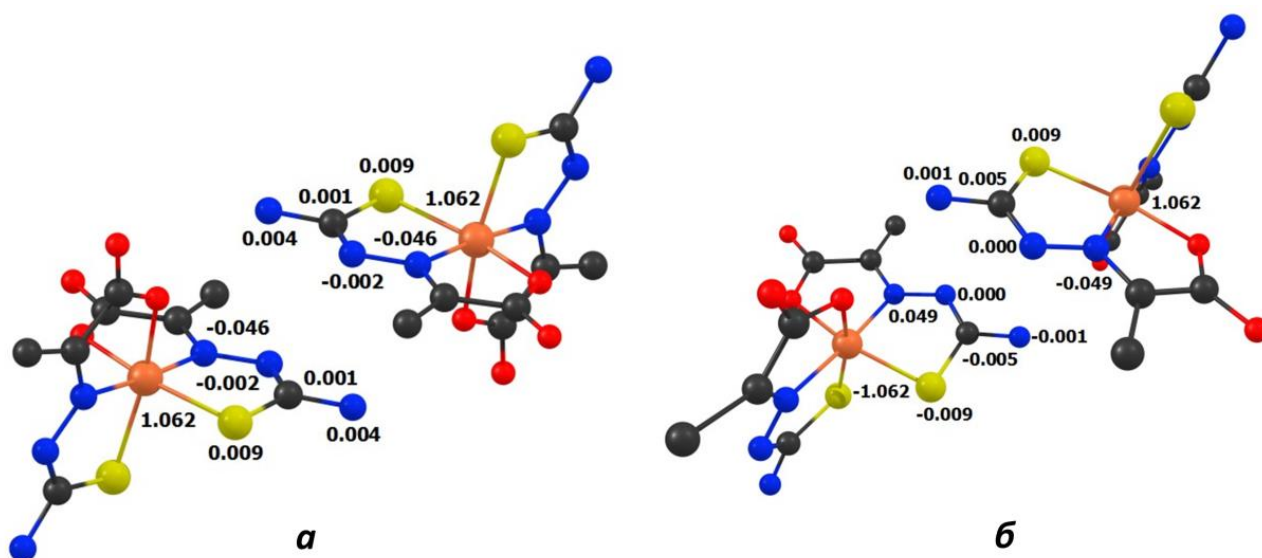


Рисунок 76 – Рассчитанные электронные заселенности для выбранных атомов методом Малликена в HS (а) и BS (б) состояниях для димеризованной пары анионов $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$. Атомы водорода опущены для ясности. Использовался функционал TPSSh с базисным набором 6-311+G(2df,2p)

При этом атом азота из фрагмента $\text{N}=\text{C}$ в HS состоянии имеет значение $\rho(\text{N}) = -0,002$, совпадающее по знаку с ближайшим атомом азота из координационной сферы. Напротив, атом углерода из фрагмента $\text{N}=\text{C}$ в HS состоянии имеет значение $\rho(\text{C}) = 0,001$, совпадающее по знаку с ближайшим атомом серы из координационной сферы. В состоянии BS атом азота из фрагмента $\text{N}=\text{C}$ имеет значение спиновой плотности, равное

$\rho(\text{N}) = \pm 0,0002$, а спиновая плотность на атоме углерода $\rho(\text{C}) = \pm 0,005$ начинает совпадать по знаку с соседним атомом азота. Это согласуется с тем, что расчетная длина связи фрагмента $\text{N}=\text{C}$ в HS состоянии $l(\text{расч.})(\text{N}=\text{C}) = 1,358 \text{ \AA}$ больше, чем в BS состоянии $l(\text{расч.})(\text{N}=\text{C}) = 1,331 \text{ \AA}$. По данным рентгеноструктурного анализа при 150 К длина $\text{N}=\text{C}$ равна $1,327 \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с расчетным значением в состоянии BS. Изменение спиновой плотности от HS к BS состоянию для фрагмента $\text{N}=\text{C}$ также указывает на поляризационную конкуренцию между двумя $\text{Fe}(\text{III})$ с α - и β -спиновой плотностью (Рисунок 76), соответственно [146]. Кроме того, укороченные контакты $l(\text{эксп.})(\text{C}\cdots\text{N}/\text{N}\cdots\text{C}) = 3,418 \text{ \AA}$ между фрагментами $\text{C}=\text{N}$ соседних анионов способствуют эффективному π -перекрыванию соседних $\text{C}=\text{N}$ групп.

Изменение знака спиновых плотностей атомов на пути, соединяющем два парамагнитных центра $\text{Fe}(\text{III})$, за счет спиновой поляризации доказывает существование АФМ обмена. Антиферромагнитное взаимодействие возможно за счет спиновой поляризации четного числа атомов, входящих в этот путь [147]. В случае пар анионов $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$ обменный путь с 4-мя посредниками можно представить в виде схемы $\text{Fe}(1,062) \leftrightarrow \text{N}_{\text{im}}(-0,049) \leftrightarrow [\text{N}(0,0002) = \text{C}(0,005)] \cdots [\text{C}(-0,005) = \text{N}(-0,0002)] \leftrightarrow \text{N}_{\text{im}}(0,049) \leftrightarrow \text{Fe}(-1,062)$.

Таким образом, впервые определена молекулярная структура анионного комплекса железа(III) тиосемикарбазона пировиноградной кислоты в кристаллической структуре $\text{Li}[\text{Fe}(\text{thpy})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**4**). Однофазность поликристаллического образца соли **4** подтверждена с помощью рентгенофазового анализа. Экспериментально показано, что синтез соединения **4** может осуществляться как через водный раствор гидроксида лития, так и через раствор карбоната лития, который аналогично образует щелочную водную среду. Комплекс **4** кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$. Звенья $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$ в структуре **4** собраны в слои, параллельные плоскости bc . Катионы Li^+ и молекулы воды располагаются между слоями. Имеется протяженная трехмерная сеть водородных связей, стабилизирующих структуру. На основании анализа кристаллической структуры **4** при 150 К длины связей $\text{Fe}(\text{III})$ -лиганд соответствуют HS ($S=1/2$) состоянию магнитного центра. В кристаллической структуре соли **4** присутствуют пары анионов $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$, связанные между собой укороченными контактами между thpy^{2-} лигандами. Катион лития находится в тетраэдрической

координации атомов кислорода: три сольватные молекулы воды и один кислород карбоксильной группы, не связанный с координационной сферой иона Fe(III). Анализ асимметрии НС дублета и времени релаксации в ГР спектрах на ядрах ^{57}Fe при 80 К и 296 К также указывает на наличие укороченных расстояний между ядрами железа. Согласно магнитным измерениям выше 250 К наблюдается зарождающийся спиновый переход от $S=1/2$ (НС) $\rightarrow$ $S=5/2$ (ВС). Доля ВС фракции при 300 К оценивается в $\gamma_{\text{ВС}} \approx 2\%$. Термогравиметрический анализ показывает начало постепенной потери решеточной воды при температурах около 323 К, что делает невозможным наблюдение заверщенного спинового перехода. Следует отметить, что ВС дублет в ГР спектре при 296 К не проявляется из-за малого содержания высокоспиновой фракции ($\gamma_{\text{ВС}} < 5\%$). Основываясь на данных кристаллической структуры, уравнение Блини–Бауэрс для модели изолированного димера ($S=1/2$) с поправкой на междимерное взаимодействие было применено для аппроксимации зависимости магнитной восприимчивости от температуры **4** в диапазоне 2–250 К. 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). Незначительные величины обменных взаимодействий можно объяснить большим количеством посредников, участвующих в АФМ обмене.

Квантово-химические расчеты в теории функционала плотности выявили функционал ОРВЕ, который правильно воспроизвел параметр полной разности энергий между ВС и НС состояниями $\Delta E_0(\text{ВС-НС})$ для комплексов Fe(III) на основе H_2thpy лиганда. Значения $\Delta E_0(\text{ВС-НС})$ для семи рассмотренных функционалов показывают, 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 Hthpy^- формой лиганда. Анализ рассчитанных молекулярных орбиталей аниона $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$ показал важную роль σ -связи между атомами N_{im} лиганда и d_{z^2} орбиталью иона Fe(III) для стабилизации НС состояния в комплексе. Для аниона $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$ экспериментально показано влияние катиона лития на стабилизацию НС состояния. Этот факт экспериментально подтвержден и для других литиевых солей переменного по спину аниона Fe(III) на примере $\text{Li}[\text{Fe}(\text{5-Br-thsa})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Li}[\text{Fe}(\text{5-Br-thsa})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Расчеты подтверждают наличие слабого антиферромагнитного обмена $J(\text{расч.}) = -0,92\text{К}$ в парах π - π связанных анионов $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$, что хорошо соответствует экспериментальному

значению $J(\text{эксп.}) = -1,79(1)$ К для **4**. На основе исследования распределения электронной заселенности атомов методом Малликена определен путь сверхобмена между магнитными центрами Fe(III).

Описанные в работе результаты проливают свет на класс анионных спин-переменных комплексов Fe(III) с лигандом на основе тиосемикарбазона пировиноградной кислоты. Полученные результаты могут быть использованы при создании новых гибридных молекулярных систем, а также материалов для спинтроники.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные в работе октаэдрические комплексы Fe(III) на основе гекса- (N_4O_2) и тридентатных (ONS) лигандов, обладающие термически индуцированным спиновым переходом, представляют собой уникальные магнитоактивные блоки для создания гибридных систем и современных материалов для спинтроники. Отличительной особенностью иона Fe(III) с d^5 электронной конфигурацией в октаэдрической координации является возможность образовывать катионные и анионные спин-переменные комплексы. Одна из важнейших задач, которая предшествует созданию гибридных систем и материалов на основе данных комплексов, заключается в исследовании корреляций между кристаллической структурой, магнитными свойствами и особенностями их электронного строения.

В результате проведенного исследования впервые предложен метод определения спинового состояния комплексных катионов $[Fe^{III}(R-Sal_2trien)]^+$ по конформационному состоянию лиганда $R-Sal_2trien^{2-}$, который дает точные и однозначные результаты, а в диапазоне значений $40\% < \gamma_{BC} < 85\%$ может наблюдаться практически численное соответствие HC и BC типов конформеров со значением γ_{BC} . Факт численного несоответствия разупорядочения этиленовых мостиков ($-CH_2-CH_2-$) лиганда в $[Fe^{III}(Sal_2trien)]^+$ и доли высокоспиновой фракции на начальных $40\% > \gamma_{BC}$ и конечных $\gamma_{BC} > 85\%$ степенях спиновой конверсии можно отнести к эффектам кооперативности кристаллической упаковки при спиновом переходе. Квантово-химические расчеты в рамках ТФП показали, что изменение конформации этиленовых мостиков в $[Fe(R-Sal_2trien)]^+$ непосредственно влияет на структурную стабилизацию спинового состояния Fe(III), меняя характер σ -связывания лиганда.

Результаты детального исследования соли $[Fe(3-OMe-Sal_2trien)]NO_3 \cdot H_2O$ (**1**) позволили заключить, что выбор противоиона для наблюдения процесса спинового перехода на катионах $[Fe^{III}(R-Sal_2trien)]^+$ также важен, как и выбор заместителя в лиганде. На основе исследований **1** методом ГРС на ядрах ^{57}Fe обнаружено отсутствие процесса термически индуцированного спинового перехода в температурном диапазоне 4–305 К. Донорный 3-метокси заместитель в лиганде катиона $[Fe(3-OMe-Sal_2trien)]^+$ в случае с NO_3^- анионом не привел к сдвигу температуры спинового полуперехода в низкотемпературную область. Это говорит о том, что в **1** влияние кристаллического

окружения катиона на возможность протекания спинового перехода гораздо существенней, нежели электронный эффект заместителя лиганда.

Проведенные экспериментальные и теоретические исследования для соли $[\text{Fe}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})][\text{Fe}(\text{tdas})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**2**) позволили выявить и обосновать наблюдаемые корреляции в ряду структура-магнитные свойства. Кристаллическая структура **2**, исследованная РСА при 150, 297 и 350 К, состоит из чередующихся слоев параллельно расположенных цепей изолированных π - π связанных пар катионов и димеризованных пар анионов $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]^-$. Исследования магнитного поведения **2** показало, что температурная зависимость магнитной восприимчивости определяется суммой независимых вкладов от катионов $[\text{Fe}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$, демонстрирующих спиновый переход, и АФМ связанных димерных анионов $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$. Катионы $[\text{Fe}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ в **2** демонстрируют постепенный спиновый переход с узким тепловым гистерезисом в 6 К и $T_{1/2}=195$ К. Данные магнитных измерений и ГРС на ядрах ^{57}Fe при комнатной температуре дают хорошее соответствие между величиной γ_{BC} и степенью разупорядоченности ВС и НС конформеров катиона $[\text{Fe}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ в структуре при 296 К. Экспериментально определенное значение константы АФМ обмена $J(\text{эксп.}) = -99,5(1)$ К для димеризованного аниона $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$ хорошо согласуется с расчетным $J(\text{расч.}) = -101,7$ К (TPSSh/6-311+G(d,p)).

Для двумерного гетерометаллического полимера $\text{K}[\text{Fe}(5\text{-Cl-thsa})_2]$ было обнаружено два сокристаллизующихся полиморфа **3** и **3***, относящихся к орторомбической пространственной группе *Pbcn*. Минорный полиморф **3*** с упорядоченным катионом калия легче образует кристаллы, пригодные для РСА, чем преобладающий полиморф **3** с разупорядоченным катионом калия по нескольким кристаллографическим позициям. Кристаллическая структура минорного полиморфа **3*** определена методом РСА с использованием синхротронного излучения на кристалле при 100, 250 и 300 К в режиме нагрева. Установлено, что параметры координационного октаэдра Fe(III) соответствуют НС состоянию при этих трех температурах. Проведение магнитоструктурных корреляций для **3*** невозможно, так как его магнитные свойства остаются неизвестными, вследствие крайне малого содержания в синтезированном поликристаллическом образце. Исследование магнитной восприимчивости и ГРС на ядрах ^{57}Fe указывают на то, что основная полиморфная фаза **3** с разупорядоченным

катионом калия демонстрирует трехступенчатый спиновый переход в диапазоне температур 2-440 К с петлей гистерезиса шириной в 6 К и $T_{1/2}=230$ К: ступень I (2-50 К) – плавное увеличение доли γ_{BC} , ступень II (200-250 К) – резкое увеличение доли γ_{BC} , ступень III (250-440 К) – постепенное увеличение доли γ_{BC} до 100%. Согласно исследованиям ГРС на ядрах ^{57}Fe , XRPD и EXAFS спектроскопии, основной полиморф **3** с разупорядоченным катионом K^+ не демонстрирует существенной структурной перестройки из НС состояния вплоть до ~ 325 К, несмотря на видимое увеличение доли γ_{BC} до $\sim 78\%$. Данное явление можно связать с особенностями кристаллической структуры полиморфа **3** и частичной спиновой конверсией. Разность температур Дебая для основной полиморфной модификации **3**, оцененная для ВС и НС состояний ГР спектров комплекса, составляет $\Delta\theta_D(\text{НС-ВС})=35$ К, что свидетельствует о существенных изменениях в колебательном спектре Fe(III) для комплекса $\text{K}[\text{Fe}(\text{5-Cl-thsa})_2]$ на III ступени спинового перехода. Существенные изменения параметров элементарной ячейки в интервале 325–387 К, сопровождающиеся структурным фазовым переходом $Pbcn \rightarrow P21/n$ при ~ 387 К также указывают на завершение процесса удлинения связей Fe(III)-лиганд для III ступени спинового перехода. Можно предположить, что изменение пространственной группы при 387 К вызвано сильным искажением октаэдра Fe(III) из-за неравномерного увеличения длин координационных связей при адаптации геометрии молекулы к ВС конфигурации. Квантово-химические расчеты в газовой фазе продемонстрировали важную роль влияния катиона калия на молекулярную геометрию $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{5-Cl-thsa})_2]^-$ аниона.

Была впервые определена молекулярная структура анионного комплекса тиосемикарбазона пировиноградной кислоты Fe(III) $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$ в кристаллической структуре соли $\text{Li}[\text{Fe}(\text{thpy})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**4**). Экспериментально показано, что синтез соединения **4** может осуществляться как через водный раствор гидроксида лития, так и через раствор карбоната лития, который аналогично образует щелочную водную среду за счет гидролиза по аниону. 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. Имеется протяженная трехмерная сеть водородных связей, стабилизирующих структуру **4**. На основании анализа кристаллической структуры **4** при 150 К длины связей Fe(III)-лиганд соответствуют низкоспиновому состоянию магнитного центра. В структуре **4** присутствуют пары анионов $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$, связанные

между собой π - π контактами между thpy^{2-} лигандами. Катион лития находится в тетраэдрической координации атомов кислорода: три сольватные молекулы воды и один кислород карбоксильной группы, не связанный с координационной сферой иона Fe(III) . Незначительная асимметрия НС дублета в ГР спектрах **4** при 80 К и 296 К указывает на наличие малых расстояний между ядрами железа. Согласно магнитным измерениям выше 250 К наблюдается зарождающийся спиновый переход. Доля ВС фракции при 300 К оценивается в $\gamma_{\text{BC}} \approx 2\%$. ТГА показывает начало постепенной потери решеточной воды при температурах ~ 323 К, что делает невозможным наблюдение заверщенного спинового перехода. Основываясь на кристаллической структуре **4**, уравнение Блинн–Бауэrsa для модели изолированного димера ($S=1/2$) с поправкой на междимерное взаимодействие было применено для аппроксимации температурной зависимости магнитной восприимчивости в диапазоне 2–250 К. Экспериментальные константы внутридимерного $J_1 = -1,79(1)$ К и междимерного $J_2 = -0,24(3)$ К взаимодействия соответствуют слабому АФМ обмену между центрами Fe(III) . Незначительные величины обменных взаимодействий между парамагнитными центрами можно объяснить большим количеством посредников, участвующих в магнитном обмене. Значения $\Delta E_0(\text{BC-НС})$, полученные на основе квантово-химических расчетов в рамках ТФП для семи рассмотренных функционалов, показывают, что депротонированная форма лиганда thpy^{2-} имеет более высокую энергетическую стабилизацию НС состояния за счет большей степени σ -связывания с Fe(III) по сравнению с Hthpy^- формой лиганда. Для аниона $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$ при сравнении солей различного гидратного состава **4** и **4a** экспериментально показано влияние катиона лития на стабилизацию НС состояния. Этот факт экспериментально подтвержден и для других литиевых $\text{Li}[\text{Fe}(\text{5-Br-thsa})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Li}[\text{Fe}(\text{5Br-thsa})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Теоретические расчеты методом «нарушенной симметрии» подтверждают наличие слабого АФМ обмена $J(\text{расч.}) = -0,92$ К в π - π связанных парах $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$ анионов, что хорошо соответствует экспериментальному значению $J(\text{эксп.}) = -1,79$ К. На основе исследования распределения электронной заселенности атомов методом Малликена определен путь АФМ обмена в π - π связанной паре $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$ анионов, включающий 6 посредников.

Квантово-химическими расчетами в ТФП для анионных комплексов $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{R-thsa})_2]^-$ и $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{thpy})_2]^-$ установлено, что σ -связь между атомами лиганда N_{im} и d_{z^2} орбиталью Fe(III) увеличивает энергетическое расщепление d орбиталей Fe(III) , что

приводит к стабилизации НС состояния комплекса. При спиновом переходе $HS \rightarrow BS$ энергия d_{z^2} орбитали Fe(III) значительно снижается, что согласуется с максимальным относительным удлинением связей Fe-N_{im} для этих комплексов.

Таким образом, получены и тщательно исследованы четыре октаэдрических комплекса Fe(III) на основе гекса- (N_4O_2) и тридентатных (ONS) лигандов [Fe(3-OMe-Sal₂trien)NO₃·H₂O (1), [Fe(3OMe-Sal₂trien)[Fe(tdas)₂]·CH₃CN (2), K[Fe(5Cl-thsa)₂] (3), Li[Fe(thpy)₂]·3H₂O (4). Обнаруженные взаимосвязи состава и магнитоструктурных свойств синтезированных соединений, значительно расширили наши знания и могут быть полезны для направленного молекулярного дизайна соединений на основе комплексов Fe(III), обладающих термически индуцированным спиновым переходом.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Получены кристаллы, а также однофазные поликристаллические образцы $[\text{Fe}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**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**), которые позволили определить и проанализировать их кристаллическую структуру и магнитные свойства.
2. Предложен новый метод определения спинового состояния Fe(III) в комплексных катионах $[\text{Fe}(\text{R-Sal}_2\text{trien})]^+$ по конформационному состоянию этиленовых мостиков $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$ гексадентатного лиганда $\text{R-Sal}_2\text{trien}^{2-}$. Установлено, что в диапазоне значений доли высокоспиновой фракции $\gamma_{\text{BC}}=40-85\%$ наблюдается численное соответствие НС и ВС типов конформеров катиона $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{R-Sal}_2\text{trien})]^+$ с текущим значением γ_{BC} .
3. С помощью квантово-химических расчетов в рамках теории функционала плотности показано, что перегруппировка этиленовых мостиков $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$ гексадентатного лиганда $\text{R-Sal}_2\text{trien}^{2-}$ в $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{R-Sal}_2\text{trien})]^+$ непосредственно влияет на стабилизацию спинового состояния, изменяя характер σ -связывания лиганда с Fe(III) .
4. На основе комплекса исследований на источнике синхротронного излучения установлено, что двумерный гетерометаллический полимер $\text{K}[\text{Fe}(\text{5-Cl-thsa})_2]$ существует в двух сокристаллизующихся полиморфах с упорядоченным **3*** и неупорядоченным **3** катионом калия. Показано, что запаздывание структурной перестройки из НС в ВС состояние при трехступенчатом спиновом переходе в основном полиморфе **3** связано с особенностями кристаллической структуры.
5. Посредством сравнения магнитных свойств солей $\text{Li}[\text{Fe}(\text{thpy})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Li}[\text{Fe}(\text{thpy})_2] \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$ различного гидратного состава установлено, что катион лития приводит к стабилизации НС состояния в анионном комплексе $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{thpy})_2]^-$.
6. В результате анализа изменения длин связей Fe(III) -лиганд при спиновом переходе, а также данных квантово-химических расчетов для анионных комплексов $[\text{Fe}(\text{R-thsa})_2]^-$ и $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$ показано, что стабилизация НС состояния определяется σ -связью Fe-N_{im} , которая увеличивает энергию расщепления d орбиталей Fe(III) .

СОКРАЩЕНИЯ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

R- – заместитель;

РСМА – рентгеноспектральный микроанализ;

ТФП – теория функционала плотности;

LIESST эффект – (от *англ.* Light-Induced Spin-State Trapping) фотоиндуцированный захват возбужденного спинового состояния;

EXAFS – (от *англ.* External X-ray Absorption Fine Structure) тонкая структура спектров поглощения рентгеновских лучей;

XANES – (от *англ.* Near Edge X-ray Absorption Fine Structure) околопороговая тонкая структура рентгеновского спектра поглощения;

ВС – высокоспиновое;

НС – низкоспиновое;

ТСП – термически индуцированный спиновый переход;

Δo – энергия расщепления d орбиталей октаэдрическим полем лиганда;

P – энергия межэлектронного отталкивания;

ЭСКП – энергия стабилизации кристаллическим полем;

S – спин;

ТКП – теория кристаллического поля;

phen – фенантролин;

ММО – метод молекулярных орбиталей;

МО – молекулярная орбиталь;

$\Delta S_{\text{ВС-НС}}$ – изменение энтропии при спиновом переходе;

$\Delta H_{\text{ВС-НС}}$ – изменение энтальпии при спиновом переходе;

$\chi_{\text{м}}$ – молярная магнитная восприимчивость;

χ_p – парамагнитная восприимчивость;

χ_{dia} – диамагнитная восприимчивость;

M – намагниченность образца;

H – магнитное поле;

M_r – молярная масса соединения;

g_{eff} – эффективный g-фактор;

μ_b – магнетон Бора;

k_b – константа Больцмана;

γ_{VC} – доля высокоспиновой фракции;

$T_{1/2}$ – температура полуперехода;

^{57}Fe ГРС – гамма-резонансная спектроскопия на ядрах ^{57}Fe ;

ΔE_Q – квадрупольное расщепление;

δ – изомерный/химический сдвиг;

ГЭП – градиент электрического поля;

f – фактор Лэмба–Мессбауэра;

I – интенсивность (площадь) дублета;

E_R – энергия отдачи;

E_{el} – электронная энергия;

E_{ZPV} – энергии нулевых колебаний;

E_0 – полная внутренняя энергия при 0 К;

E_{rel} – относительная энергия;

par – N-2-пиридилметилен-2-гидроксифениламинато;

XΦ – хартри-фоковский обмен;

H₂-R-Sal₂trien – N₄O₂ гексадентантный лиганд, получаемый реакцией конденсации триэтилентетрамина и соответствующего R-замещенного салицилальдегида;

КБСД – Кембриджская База Структурных Данных;

dmit – 2-тиоксо-1,3-дитиол-4,5-дитиолат;

q – суммарный заряд лиганда;

th – тиосемикарбазид;

py – пировиноградная кислота;

H₂-R-thsa – тиосемикарбазон R-замещенного салицилового альдегида;

H₂-thpy – тиосемикарбазон пировиноградной кислоты;

dcbdt – дицианобензолдитиолат;

Cl₂An – 2,5-дихлор-3,4-диоксоциклогекса-1,5-диен-1,6-диолат;

TCNQ – 7,7',8,8'-тетрацианохинодиметан;

φ – азимутальный угол;

H – флуктуирующее магнитное сверхтонкое поле на ядре;

θ – полярный угол между осью V_{zz} ГЭП и флуктуирующим магнитным сверхтонким полем;

η – параметр асимметрии ГЭП;

τ – время релаксации;

tdas – 1,2,5-тиадиазол-3,4-дитиолат;

ПП – полоса поглощения;

ИК – инфракрасная;

НПВО – нарушенное полное внутреннее отражение;

ξ – одноэлектронная константа спин-орбитального взаимодействия;

E – расстояние между нулевыми уровнями двух спиновых состояний;

N – отношение статистических сумм колебаний молекул для ВС и НС состояний;

C – постоянная Кюри;

Θ – температуры Вейсса;

HS – спиновое состояние с максимальной мультиплетностью;

BS – (от *англ.* Broken Symmetry) спиновое состояние с минимальной мультиплетностью;

J – константа обменного взаимодействия между парамагнитными центрами;

АФМ – антиферромагнитный;

Θ_D – температура Дебая;

GH – (от *англ.* Global Hybrid) гибридный;

GGA – (от *англ.* Generalized Gradient Approximation) обобщенное градиентное приближение;

m – (от *англ.* meta) мета;

ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь;

НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь;

H₂-azp – 2, 2'-азодифенол;

H₂-phsal – N-(2-гидроксифенил) салицилальдимин;

R^2 – коэффициент детерминации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cambi, L. Über die magnetische Susceptibilität der komplexen Verbindungen // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series) / L. Cambi, L. Szego // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series). – 1931. – V. 64. – № 10. – P. 2591–2598.
2. Takahashi, K. Spin-crossover complexes / K. Takahashi // Inorganics. – 2018. – V. 6. – 1.
3. Nihei, M. Spin crossover iron (III) complexes / M. Nihei, T. Shiga, Y. Maeda, H. Oshio // Coordination Chemistry Reviews. – 2007. – V. 251. – № 21-24. – P. 2606–2621.
4. Kumar, K. S. Emerging trends in spin crossover (SCO) based functional materials and devices / K. S. Kumar, M. Ruben // Coordination Chemistry Reviews. – 2017. – V. 346. – P. 176-205.
5. Jasper-Tönnies, T. Deposition of a cationic FeIII spin-crossover complex on Au(111): impact of the counter Ion / T. Jasper-Tönnies, M. Gruber, S. Karan, H. Jacob, F. Tuczek, R. Berndt // The journal of physical chemistry letters. – 2017. – V. 8. – № 7. – P. 1569–1573.
6. Kahn, O. Spin transition molecular materials for displays and data Recording / O. Kahn, J. Kröber, C. Jay // Advanced Materials. – 1992. – V. 4. – № 11. – P. 718–728.
7. Gaspar, A. B. Multifunctionality in spin crossover materials / A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, M. Seredyuk, P. Gülich // Coordination Chemistry Reviews. – 2005. – V. 249. – № 23. – P. 2661–2676.
8. Linares, J. Pressure and temperature spin crossover sensors with optical detection / J. Linares, E. Codjovi, Y. Garcia // Sensors. – 2012. – V. 12. – № 4 – P. 4479–4492.
9. van Koningsbruggen, P. J. Iron (III) spin crossover compounds / P. J. van Koningsbruggen, Y. Maeda, H. Oshio // Topics in Current Chemistry. – 2004. – V. 233. – P. 259–324.
10. Jureschi, C.-M. Pressure and Temperature Sensors Using Two Spin Crossover Materials / C.-M. Jureschi, J. Linares, A. Boulmaali, P. R. Dahoo, A. Rotaru, Y. Garcia // Sensors. – 2016. – V. 16. – № 2. – P. 187–195.

11. Létard, J. F. Towards spin crossover applications / J. F. Létard, P. Guionneau, L. Goux-Capes // *Topics in Current Chemistry*. – 2004. – V. 235. – P. 221–249.
12. Нестеров, А. А. Теория химического строения и свойства веществ: учебник / А. А. Нестеров, Э. Я. Бикяшев. – Ростов-на-Дону, 2008. – 120 с.
13. Halcrow, M. A (ed.). *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*. – A John Wiley & Sons, 2013. – 576 p.
14. Шрайвер, Д. Неорганическая химия. В 2 т. Т. 1 / Д. Шрайвер, П. Эткинс. Москва : Мир, 2004. – 679 с.
15. Ando, H. Theoretical Study of Low-Spin, High-Spin, and Intermediate-Spin States of $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{pap})_2]^+$ (pap=N-2-pyridylmethylidene-2-hydroxyphenylamino). Mechanism of Light-Induced Excited Spin State Trapping / H. Ando, Y. Nakao, H. Sato, S. Sakaki // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2007. – V. 111. – № 25. – P. 5515–5522.
16. Gülich, P. Spin Crossover An Overall Perspective / P. Gülich, H. A. Goodwin // *Topics in Current Chemistry*. – 2004. – V. 233. – P. 1–47.
17. Gülich, P. Spin state switching in iron coordination compounds / P. Gülich, A. B. Gaspar, Y. Garcia // *Beilstein journal of organic chemistry*. – 2013. – V. 9. – № 1. – P. 342–391.
18. Gülich, P. Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry: fundamentals and applications / P. Gülich, E. Bill, A. X. Trautwein. – Springer Science & Business Media, 2010. – 569 p.
19. Grunert, C. M. Unusual spin transition behavior in 2,6-Bis((pyrazol-3-yl)-pyridine) iron(II)-bis-oxalato-platinate(II) / C. M. Grunert, H. A. Goodwin, C. Carbonera, J.-F. Létard, J. Kusz, P. Gülich // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2007. – V. 111. – P. 6738–6747.
20. Reiher, M. Theoretical Study of the $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ spin-crossover complex with reparametrized density functionals / M. Reiher // *Inorganic Chemistry*. – 2002. – V. 41. – P. 6928–6935.
21. Paulsen, H. Density functional theory calculations for spin crossover complexes / H. Paulsen, A. X. Trautwein // *Topics in Current Chemistry*. – 2004. – V. 235. – P. 197–219.

22. Shahbazi-Raz, F. Theoretical calculation and prediction for experimental design to obtain spin crossover complexes / F. Shahbazi-Raz, M. Adineh, N. Safari, M. Zahedi // International Journal of Quantum Chemistry. – 2016. – V. 116. – № 15. – P. 1179–1186.
23. Sirirak, J. Comparison of density functionals for the study of the high spin low spin gap in Fe (III) spin crossover complexes / J. Sirirak, D. Sertphon, W. Phonsri, P. Harding, P. Harding, D. J. Harding // International Journal of Quantum Chemistry. – 2017. – V. 117. – № 9. – P. e25362.
24. Shiota, Y. Theoretical study of thermal spin transition between the singlet state and the quintet state in the $[\text{Fe}(\text{2-picolyamine})_3]^{2+}$ spin crossover system / Y. Shiota, D. Sato, G. Juhász, K. Yoshizawa // Journal of Physical Chemistry A. – 2010. – V. 114. – P. 5862–5869.
25. Siig, O. S. Iron (II) and iron (III) spin crossover: toward an optimal density functional / O. S. Siig, K. P. Kepp // The Journal of Physical Chemistry A. – 2018. – V. 122. – № 16. – P. 4208–4217.
26. Реутов, О. А. Органическая химия в 4-х частях. Ч. 3 / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. – Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. – 544 с.
27. Tweedle, M. F. Variable spin iron (III) chelates with hexadentate ligands derived from triethylenetetramine and various salicylaldehydes. Synthesis, characterization, and solution state studies of a new ${}^2\text{T} \leftrightarrow {}^6\text{A}$ spin equilibrium system / M. F. Tweedle, L. J. Wilson // Journal of the American Chemical Society. – 1976. – V. 98. – № 16 – P. 4824–4834.
28. Pritchard, R. The influence of ligand conformation on the thermal spin transitions in iron (III) saltrien complexes / R. Pritchard, S. A. Barrett, C. A. Kilner, M. A. Halcrow // Dalton Transactions. – 2008. – № 24. – P. 3159–3168.
29. Halcrow, M. A. The effect of ligand design on metal ion spin state – lessons from spin crossover complexes / M. A. Halcrow // Crystals. – 2016. – V. 6. – № 5. – 58.
30. Blagov, M. A. Insights into the influence of ethylene group orientation on the iron (III) spin state in the spin crossover complex $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Sal}_2\text{-trien})]^+$ / M. A. Blagov, V. B. Krapivin, S. V.

- Simonov, N. G. Spitsyna // Dalton Transactions. – 2018. – V. 47. – № 45. – P. 16040–16043.
31. Ehnbohm, A. Octahedral Werner complexes with substituted ethylenediamine ligands: a stereochemical primer for a historic series of compounds now emerging as a modern family of catalysts / A. Ehnbohm, S. K. Ghosh, K. G. Lewis, J. A. Gladysz // Chemical Society Reviews. – 2016. – V. 45, № 24. – P. 6799–6811.
32. Conradie, J. A DFT and NBO Analysis of the bonding in titanocenyl complexes containing a five-membered L, L'-cyclic ligand: L, L' = O, O'; S, S' or Se, Se' / J. Conradie // South African Journal of Chemistry. – 2010. – V. 63. – P. 65–71.
33. Nishida, Y. X-Ray structural study of [Fe(saltien)] X (X = Br·2H₂O, BPh₄ or PF₆). Origin of unusual magnetic behavior of the spin-crossover complex [Fe(saltien)]PF₆ / Y. Nishida, K. Kino, S. Kida // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 1987. – № 8. – P. 1957–1961.
34. Clemente-León, M. Insertion of a spin crossover Fe^{III} complex into an oxalate-based layered material: Coexistence of spin canting and spin crossover in a hybrid magnet / M. Clemente-León, E. Coronado, M. C. Giménez-López, A. Soriano-Portillo, J. C. Waerenborgh, F. S. Delgado, C. Ruiz-Perez // Inorganic chemistry. – 2008. – V. 47. – № 19. – P. 9111–9120.
35. Clemente-León, M. Multifunctional magnetic materials obtained by insertion of a spin-crossover Fe^{III} complex into bimetallic oxalate-based ferromagnets / M. Clemente-León, E. Coronado, M. López-Jordà et al. // Chemistry–A European Journal. – 2010. – V. 16. – № 7. – P. 2207–2219.
36. Maeda, Y. Physical Characteristic and Molecular Structure of Spin-Crossover Iron (III) Complexes of Monoclinic Form with Hexadentate Ligands Derived from Triethylenetetramine and Salicylaldehyde [Fe(sal₂trien)]BPh₄·acetone / Y. Maeda, H. Oshio, Y. Tanigawa, T. Oniki, Y. Takashima // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1991. – V. 64. – № 5. – P. 1522–1527.
37. Pereira, L. C. J. Searching for switchable molecular conductors: Salts of [M(dcbdt)₂] (M = Ni, Au) anions with [Fe(sal₂-trien)]⁺ and [Fe(phen)₃]²⁺ / L. C. J. Pereira, A. M.

- Gulamhussen, J. C. Dias, I. C. Santos, M. Almeida. // *Inorganica Chimica Acta*. – 2007. – V. 360. – № 13. – P. 3887–3895.
38. Clemente-León, M. A hybrid magnet with coexistence of ferromagnetism and photoinduced Fe (III) spin-crossover / M. Clemente-León, E. Coronado, M. Lopez-Jorda, C. Desplanches, S. Asthana, H. Wang, J. F. Letard // *Chemical Science*. – 2011. – V. 2. – № 6. – P. 1121–1127.
39. Gandolfi, C. Improved cooperativity of spin-labile iron (III) centers by self-assembly in solution / C. Gandolfi, C. Moitzi, P. Schurtenberger, G. G. Morgan, M. Albrecht // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – V. 130. – № 44. – P. 14434–14435.
40. Dorbes, S. [Fe(sal₂-trien)][Ni(dmit)₂]: towards switchable spin crossover molecular conductors / S. Dorbes, L. Valade, J. A. Real, C. Faulmann // *Chemical Communications*. – 2005. – № 1. – P. 69–71.
41. Gaspar, A. B. Spin crossover in iron (II) complexes: Recent advances / A. B. Gaspar, M. Serebyuk, P. Gülich // *Journal of Molecular Structure*. – 2009. – V. 924. – P. 9–19.
42. Shvachko, Y. N. The highly conducting spin-crossover compound combining Fe (III) cation complex with TCNQ in a fractional reduction state. Synthesis, structure, electric and magnetic properties / Y. N. Shvachko, D. V. Starichenko, A. V. Korolyov, A. I. Kotov, L. I. Buravov, V. N. Zverev, S. V. Simonov, L. V. Zorina, E. B. Yagubskii // *Magnetochemistry*. – 2017. – V. 3. – № 1. – 9.
43. Gandolfi, C. A magnetic iron (III) switch with controlled and adjustable thermal response for solution processing / C. Gandolfi, G. G. Morgan, M. Albrecht // *Dalton Transactions*. – 2012. – V. 41. – № 13. – P. 3726–3730.
44. Johnson, C. J. Predictable adjustment of spin crossover temperature in solutions of iron (III) complexes functionalized with alkyl-urea tails / C. J. Johnson, G. G. Morgan, M. Albrecht // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2015. – V. 3. – № 30. – P. 7883–7889.
45. Floquet, S. Spin transition with a large thermal hysteresis near room temperature in a water solvate of an iron (III) thiosemicarbazone complex / S. Floquet, M.-L. Boillot, E. Rivière,

- F. Varret, K. Boukheddaden, D. Morineau, P. Négrier // *New Journal of Chemistry*. – 2003. – V. 27. – № 2. – P. 341–348.
46. Kang, S. Heterometallic Fe^{III}/K coordination polymer with a wide thermal hysteretic spin transition at room temperature / S. Kang, Y. Shiota, A. Kariyazaki, S. Kanegawa, K. Yoshizawa, O. Sato // *Chemistry–A European Journal*. – 2016. – V. 22. – №. 2. – P. 532–538.
47. Зеленцов, В. В. Магнитные свойства и гамма-резонансные спектры координационных соединений железа(III) с лигандами производными тио- и селеносемикарбазида / В. В. Зеленцов, А. В. Аблов, К. И Турта, Р. А. Стукан, Н. В. Гэрбэлэу, Е. В. Иванов, А. П. Богланов, Н. А. Барба, В. Г. Бодю // *Журнал неорганической химии*. –1972. – Т. 18. – № 7. С. 1929–1934.
48. Зеленцов, В. В. Термомагнитные исследования комплексов Fe^{III} с тиосемикарбазонами замещенных *o*-оксибензальдегидов / В. В. Зеленцов, Л. Г. Богданова, А. В. Аблов, Н. В. Гэрбэлэу, Ч. В. Дятлова // *Журнал неорганической химии*. –1973. – Т. 18. – № 10. – С. 1410–1412.
49. Рябова, Н. А. Кристаллическая и молекулярная структура NH₄[Fe(5-Cl-SO₃N₃C₈H₇)₂] при 135 и 298 °К / Н. А. Рябова, В. И. Пономарев, Л. О. Атовмян, В. В. Зеленцов, В. И. Шипилов // *Журнал координационной химии*. –1978. – Т. 4. – № 1. – С. 119–126.
50. Powell, R. E. Caesium bis(5-bromosalicylaldehyde thiosemicarbazonato-κ³-O,N,S)-ferrate(III): supramolecular arrangement of low-spin FeIII complex anions mediated by Cs⁺ cations / R. E. Powell, C. H. Schwalbe, G. J. Tizzard, P. J. van Koningsbruggen // *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*. –2015. –V. 71. – № 3. –P. 169–174.
51. Floquet, S. The crystallographic phase transition for a ferric thiosemicarbazone spin crossover complex studied by X-ray powder diffraction / S. Floquet, N. Guillou, P. Négrier, E. Rivièrea, M.-L. Boillot // *New Journal of Chemistry*. –2006. –V. 30. – № 11. –P. 1621–1627.
52. Рябова, Н. А. Кристаллическая структура цезиевой соли тиосемикарбазонатного комплекса Fe(III) при 298 и 103 К. Сравнение геометрических параметров октаэдрического координационного узла Fe^{III}S₂O₂N₂ в высокоспиновом и

- низкоспиновом комплексах / Н. А. Рябова, В. И. Пономарев, В. В. Зеленцов, Л. О. Атовмян // Кристаллография. –1981. – Т. 26. – № 1. – С. 101–108.
53. Рябова, Н. А. Кристаллическая структура и магнитные свойства $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{5-Br-tsa})_2]$ / Н.А. Рябова, В. И. Пономарев, В. В. Зеленцов, В. И. Шипилов, Л. О. Атовмян // Журнал структурной химии. – 1981. – Т. 22. – №. 2. – С. 111–115.
54. Phonsri, W. Heteroleptic and homoleptic iron(III) spin-crossover complexes; effects of ligand substituents and intermolecular interactions between co-cation/anion and the complex / W. Phonsri, L. C. Darveniza, S. R. Batten, K. S. Murray // Inorganics. –2017. –V. 5. – № 3. – 51.
55. Spitsyna, N. G. Peculiar spin crossover behavior in the 2D polymer $\text{K}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{5Cl-thsa})_2]$ / N. G. Spitsyna, M. A. Blagov, V. A. Lazarenko, R. D. Svetogorov, Y. V. Zubavichus, L. V. Zorina, O. Maximova, S. A. Yaroslavtsev, V. S. Rusakov, G. V. Raganyan, E. B. Yagubskii, A. N. Vasiliev // Inorganic Chemistry. – 2021. – V.60. – № 23. – P. 17462–17479.
56. Володина, Г. Ф. Структура бариевой соли хелата хрома(III) с тиосемикарбазоном пировиноградной кислоты / Г. Ф. Володина, Г. А. Киоссе, Н. В. Гэрбэлэу, А. В. Аблов // Доклады Академии наук СССР. –1971. –Т. 200. – № 6. – С.1349–1351.
57. Palanimuthu, D. Novel chelators based on adamantane-derived semicarbazones and hydrazones that target multiple hallmarks of Alzheimer's disease / D. Palanimuthu, Z. Wu, P. J. Jansson, N. Braidy, P. V. Bernhardt, D. R. Richardson, D. S. Kalinowski // Dalton Transactions. –2018. – V. 47. № 21. – P. 7190–7205.
58. West, D. X. Chemical and antifungal properties of the nickel (II) complexes of 2-formylpyridine 4 N-methyl-, 4 N-dimethyl-, 4 N-diethyl-and 4 N-dipropylthiosemicarbazones / D. X. West, J. S. Saleda, A. E. Liberta // Transition Metal Chemistry. – 1992. – V. 17. – P. 568–572.
59. West, D. X. Chemical and antifungal properties of the copper (II) complexes of 2-formylpyridine 4 N-methyl-, 4 N-dimethyl-, 4 N-diethyl and 4 N-dipropylthiosemicarbazones / D. X. West, D. L. Huffman, J. S. Saleda, A. E. Liberta // Transition Metal Chemistry. – 1991. – V. 16. – P. 565–570.

60. Wiecek, J. Organotin complexes of pyruvic acid thiosemicarbazone: Synthesis, crystal structures and antiproliferative activity of neutral and cationic diorganotin complexes / J. Wiecek, V. Dokorou, Z. Ciunik, D. Kovala-Demertzi // *Polyhedron*. – 2009. – V. 28. – № 15. – P. 3298–3304.
61. Gill, D. Raman spectrum of the 11-cis isomer of retinaldehyde / D. Gill, M. E. Heyde, L. Rimai // *Journal of the American Chemical Society*. – 1971. – V. 93. – № 23. – P. 6288–6289.
62. Беккер, Х. Органикум. В 2 т. Т. 2 (пер. с нем.) / Х. Беккер, Г. Домшке, Э. Фангхенель. – Москва : Мир, 1992. – 474 с.
63. Kulcsár, K. A complete package of programs for the evaluation of Mössbauer and gamma spectra / K. Kulcsár, D. L. Nagy, L. Pócs // *Proc. Conf. Mössbauer Spectrometry*. 1971. – Dresden. – P. 594.
64. Matsnev, M. E. SpectrRelax: An application for mössbauer spectra modeling and fitting / M. E. Matsnev, V. S. Rusakov // *AIP Conference Proceedings*. – American Institute of Physics. – 2012. – V. 1489. – № 1. – P. 178–185.
65. CrysAlisPro., Agilent Technologies., Version 1.171.35.21, 2012.
66. Palatinus, L. SUPERFLIP—a computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions / L. Palatinus, G. Chapuis // *Journal of Applied Crystallography*. – 2007. – V. 40. – № 4. – P. 786–790.
67. Sheldrick, G. M. A short history of SHELX / G. M. Sheldrick // *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*. – 2008. – V. 64. – № 1. – P. 112–122.
68. Svetogorov, R. D. Belok/XSA diffraction beamline for studying crystalline samples at Kurchatov Synchrotron Radiation Source / R. D. Svetogorov, P. V. Dorovatovskii, V. A. Lazarenko // *Crystal Research and Technology*. – 2020. – V. 55. – № 5. – P. 1900184.
69. High-throughput small-molecule crystallography at the ‘Belok’ beamline of the Kurchatov synchrotron radiation source: Transition metal complexes with azomethine ligands as a case study / V. A. Lazarenko, P. V. Dorovatovskii, Y. V. Zubavichus, A. S. Burlov, Y. V. Koshchienko, V. G. Vlasenko, V. N. Khrustalev // *Crystals*. – 2017. – V. 7. – № 11. – P. 325.
70. Kabsch, W. XDS / W. Kabsch // *Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography*. – 2010. – V. 66. – № 2. – P. 125–132.

71. Dolomanov, O. V. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program / O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann // *Journal of Applied Crystallography*. – 2009. – V. 42. – P. 339–341.
72. Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL / G. M. Sheldrick // *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*. – 2015. – V. 71. – № 1. – P. 3–8.
73. Petricek, V. Crystallographic Computing System JANA2006: General Features / V. Petricek, M. Dusek, L. Z. Palatinus // *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*. – 2014. – V. 229. – № 5. – P. 345–352.
74. Chernyshov, A. A. Structural Materials Science” end-station at the Kurchatov synchrotron radiation source: recent instrumentation upgrades and experimental results / A. A. Chernyshov, A. A. Veligzhanin, Y. V. Zubavichus // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research - section A*. – 2009. – V. A603. – P. 95–98.
75. Ravel, B. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT/ B. Ravel, M. Newville // *Journal of Synchrotron Radiation*. – 2005. – V. 12. – № 4. – P. 537–541.
76. Frisch, M. J. Gaussian 09, Revision B.01 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox // Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
77. Pople, J. A. Quadratic configuration interaction. A general technique for determining electron correlation energies / J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari // *The Journal of chemical physics*. – 1987. – V. 87. – № 10. – P. 5968–5975.

78. Glendening, E. D. NBO 3.1 / E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, F. Weinhold. // Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, USA, 2001.
79. Ginsberg, A. P. Magnetic exchange in transition metal complexes. 12. Calculation of cluster exchange coupling constants with the X. alpha.-scattered wave method / A. P. Ginsberg // Journal of the American Chemical Society. – 1980. – V. 102. – № 1. – P. 111–117.
80. Noodleman, L. Orbital interactions, electron delocalization and spin coupling in iron-sulfur clusters / L. Noodleman, C. Y. Peng, D. A. Case, J. M. Mouesca // Coordination Chemistry Reviews. – 1995. – V. 144. – P. 199–244.
81. Yamaguchi, K. Ab-initio molecular orbital studies of structure and reactivity of transition metal-oxo compounds / K. Yamaguchi, Y. Takahara, T. Fueno // Applied Quantum Chemistry. – 1986. – P. 155–184.
82. Kargar, H. 5-Chloro-2-hydroxybenzaldehyde thiosemicarbazone / H. Kargar, R. Kia, M. Akkurt, O. Büyükgüngör // Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online. – 2010. – V. 66. – № 11. – P. o2981–o2981.
83. Timken, M. D. Dynamics of spin-state interconversion and cooperativity for ferric spin-crossover complexes in the solid state. 4. Pyruvic acid thiosemicarbazone complex / M. D. Timken, S. R. Wilson, D. N. Hendrickson // Inorganic Chemistry. – 1985. – V. 24. – № 21. – P. 3450–3457.
84. Антосяк, Б. Я. Кристаллическая и молекулярная структура гидрата тиосемикарбазона пировиноградной кислоты / Б. Я. Антосяк, В.Н. Биюшкин, Л.Ф. Чапурина, Т.И. Малиновский // Доклады Академии наук СССР. – 1992. – Т. 327. – № 2. – С. 219–222.
85. Благов, М. А. Взаимосвязь параметров координационного октаэдра и конформации лиганда при спиновом переходе в катионном комплексе [N,N'-3,6-диазаоктан-1,8-диилбис(салицилиденальдиминато)]-железа(III) [Fe^{III}(Sal₂trien)]⁺ / М. А. Благов, В. Б. Крапивин, С. В. Симонов, Н. Г. Спицына // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2022. – № 7. – С. 1394–1401.
86. Cambridge Structural Database System, Version 3.0, 2021; <https://www.ccdc.cam.ac.uk/>.
87. Faulmann, C. Polymorphism and its effects on the magnetic behaviour of the [Fe(sal₂-trien)][Ni(dmit)₂] spin-crossover complex / C. Faulmann, P. A. Szilagy, K. Jacob, J. Chahine, L. Valade // New Journal of Chemistry. – 2009. – V. 33. – № 6. – P. 1268–1276.

88. Bera, M. Iron (III) induced 2-phenyl imidazolidine ring hydrolysis of a new binucleating Schiff base ligand: X-ray structure of the mononuclear Fe(III) (NNO) 2 end product / M. Bera, U. Mukhopadhyay, D. Ray // *Inorganica Chimica Acta*. – 2005. – V. 358. – № 2. – P. 437–443.
89. Martinho, P. N. Inducing spin crossover in amphiphilic iron (III) complexes / P. N. Martinho, C. J. Harding, H. Müller-Bunz, M. Albrecht, G. G. Morgan // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2010. – V. 5. – P. 675–679.
90. Sinn, E. Iron (III) chelates with hexadentate ligands from triethylenetetramine and β -diketones or salicylaldehyde. Spin state dependent crystal and molecular structures of $[\text{Fe}(\text{acac})_2\text{trien}]\text{PF}_6$ ($S=5/2$), $[\text{Fe}(\text{acacCl})_2\text{trien}]\text{PF}_6$ ($S=5/2$), $[\text{Fe}(\text{sal})_2\text{trien}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($S=1/2$), and $[\text{Fe}(\text{sal})_2\text{trien}]\text{NO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ ($S=1/2$) / E. Sinn, G. Sim, E. V. Dose, M. F. Tweedle, L. J. Wilson // *Journal of the American Chemical Society*. – 1978. – V. 100. – № 11. – P. 3375–3390.
91. Abhervé, A. One-dimensional and two-dimensional anilate-based magnets with inserted spin-crossover complexes / A. Abhervé, M. Clemente-León, E. Coronado, C. J. Gómez-García, M. Verneret // *Inorganic Chemistry*. – 2014. – V. 53. – № 22. – P. 12014–12026.
92. Спицына, Н. Г. Сравнительное исследование нитрата и йодида переменного по спину катиона железа(III) с координационным узлом N_4O_2 методом мессбауэровской спектроскопии / Н. Г. Спицына, Н. С. Ованесян, М. А. Благов // *Химическая Физика*. – 2022. – Т. 41. – № 7. – С. 1–8.
93. Shvachko, Y. N. Magnetism, conductivity and spin-spin interactions in layered hybrid structure of anionic radicals $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ alternated by iron (III) spin-crossover complex $[\text{Fe}(\text{III})(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})]$ and ferric moiety precursors / Y. N. Shvachko, N. G. Spitsyna, D. V. Starichenko, V. N. Zverev, L. V. Zorina, S. V. Simonov, M. A. Blagov, E. B. Yagubskii // *Molecules*. – 2020. – V. 25. – № 21. – 4922.
94. Blume, M. Stochastic Theory of Line Shape: Generalization of the Kubo-Anderson Model / M. Blume // *Physical Review*. – 1968. – V. 174. – № 2. – P. 351–358.
95. Blume, M. Temperature-Dependent Spin-Spin Relaxation Times: Application to the Mössbauer Spectra of Ferric Hemin / M. Blume // *Physical Review Letters*. – 1967. – V. 18. – № 9. – P. 305–308.

96. Fletcher, S. R. Study by X-ray crystallography and Mössbauer spectroscopy of the hexacyanoferrate(III) compounds $\text{Cs}_2\text{M}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{or K}$) / S. R. Fletcher, T. C. Gibb // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 1977. – № 4. – P. 309–316.
97. Gibb, T. C. Estimation of ligand-field parameters from Mössbauer spectra / T. C. Gibb // *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*. – 1968. – P. 1439–1444.
98. Spitsyna, N. 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 /. N. Spitsyna, N. Ovanesyan, M. Blagov, V. Krapivin, A. Lobach, A. Dmitriev, S. Simonov, L. Zorina, L. Pilia, P. Deplano, A. Vasiliev, O. Maximova, E. Yagubskii // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2020. – V. 48. – P. 4556–4567.
99. Deplano, P. A two-dimensional radical salt based upon BEDT-TTF and the dimeric, magnetic anion $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]_2^{2-} : (\text{BEDT-TTF})_2[\text{Fe}(\text{tdas})_2]$ ($\text{tdas} = 1, 2, 5\text{-thiadiazole-3, 4-dithiolate}$) / P. Deplano, L. Leoni, M. L. Mercuri, J. A. Schlueter, U. Geiser, H. H. Wang, A. M. Kini, J. L. Manson, C. J. Gómez-García, E. Coronado, H.-J. Koo, M.-H. Whangbo // *Journal of Materials Chemistry*. – 2002. – V. 12. – P. 3570–3577.
100. Pilia, L. $(\text{BETS})_2[\text{Fe}(\text{tdas})_2]_2$: A new metal in the molecular conductor family / L. Pilia, C. Faulmann, I. Malfant, V. Collière, M. L. Mercuri, P. Deplano, P. Cassoux // *Acta Crystallographica Section C* – 2002. – V. 58. – P. 240–242.
101. Awaga, K. Possible "reentrant" behavior in magnetic properties of $\text{TBA}[\text{Fe}(\text{tdas})_2]$ complex / K. Awaga, T. Okuno, Y. Maruyama, A. Kobayashi, H. Kobayashi, S. Schenk, A. E. Underhill // *Inorganic Chemistry*. – 1994. – V. 33. – P. 5598–5600.
102. Alvarez, S. Dimerization and stacking in transition-metal bisdithiolenes and tetrathiolates / S. Alvarez, R. Vicente, R. Hoffmann // *Journal of the American Chemical Society*. – 1985. – V. 107. – P. 6253–6277.
103. Takahashi, M. Mössbauer spectroscopic study of the reentrant phase transitions in $\text{TBA}[\text{Fe}(\text{tdas})_2]$ / M. Takahashi, M. Takeda, K. Awaga, T. Okuno, Y. Maruyama, A. Kobayashi, H. Kobayashi, S. Schenk, N. Robertson, A. E. Underbill // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 1996. – V. 286. – P. 77–82.
104. Hawkins, I. Synthesis of novel metal complexes of the 1, 2-dithiolene ligand, 1, 2, 5-thiadiazole-3, 4-dithiol: precursors to new molecular conductors / I. Hawkins, A. E.

- Underhill // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1990. – № 22. – P. 1593-1594.
105. Ewald, A. H. Electronic equilibrium between the 6A_1 and 2T_2 states in iron (III) dithio chelates / A. H. Ewald, R. L. Martin, E. Sinn, A. H. White // *Inorganic Chemistry*. – 1969. – V. 8. – № 9. – P. 1837–1846.
106. Ewald, A. H. Anomalous behaviour at the 6A_1 - 2T_2 crossover in iron (III) complexes / A. H. Ewald, R. L. Martin, I. G. Ross, A. H. White // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*. – 1964. – V. 280. – № 1381. – P. 235–257.
107. Spitsyna, N. G. Evolution of spin-crossover transition in hybrid crystals involving cationic iron complexes $[Fe(III)(3-OMesal_2-trien)]^+$ and anionic gold bis(dithiolene) complexes $Au(dmit)_2$ and $Au(dddt)_2$ / N. G. Spitsyna, Y. N. Shvachko, D. V. Starichenko, E. Lahderanta, A. A. Komlev, L. V. Zorina, S. V. Simonov, M. A. Blagov, E. B. Yagubskii // *Crystals*. – 2018. – V. 8. – № 10. – 382.
108. Okai, M. Novel Fe (II) spin crossover complexes involving a chalcogen-bond and π -stacking interactions with a paramagnetic and nonmagnetic $M(dmit)_2$ anion ($M=Ni, Au$; $dmit= 4, 5$ -dithiolato-1, 3-dithiole-2-thione) / M. Okai, K. Takahashi, T. Sakurai, H. Ohta, T. Yamamoto, Y. Einaga // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2015. – V. 3. – № 30. – P. 7858–7864.
109. Nemec, I. Anion driven modulation of magnetic intermolecular interactions and spin crossover properties in an isomorphous series of mononuclear iron (III) complexes with a hexadentate Schiff base ligand / I. Nemec, R. Herchel, I. Šalitroš, Z. Trávníček, J. Moncol, H. Fuess, M. Ruben, W. Linert // *CrystEngComm*. – 2012. – V. 14. – № 20. – P. 7015–7024.
110. Huang, J. Intermolecular covalent π - π bonding interaction indicated by bond distances, energy bands, and magnetism in biphenalenyl biradicaloid molecular crystal / J. Huang, M. Kertesz // *Journal of the American Chemical Society*. – 2007. – V. 129. – № 6. – P. 1634–1643.
111. Maeda, Y. Spin-state transformation in some iron (III) complexes with Schiff base ligands / Y. Maeda, Y. Takashima // *Comments on Inorganic Chemistry*. – 1988. – V. 7. – № 1. – P. 41–52.

112. Wiehl, L. Structures of hexakis (1-propyltetrazole) iron (II) bis (tetrafluoroborate), $[\text{Fe}(\text{CHN}_4\text{C}_3\text{H}_7)_6](\text{BF}_4)_2$, hexakis (1-methyltetrazole) iron (II) bis (tetrafluoroborate), $[\text{Fe}(\text{CHN}_4\text{CH}_3)_6](\text{BF}_4)_2$, and the analogous perchlorates. Their relation to spin crossover behaviour and comparison of Debye–Waller factors from structure determination and Mössbauer spectroscopy / L. Wiehl // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*. – 1993. – V. 49. – №. 2. – P. 289–303.
113. Amabilino, S. DFT analysis of spin crossover in Mn (III) complexes: Is a two-electron $S=2$ to $S=0$ spin transition feasible? / S. Amabilino, R. J. Deeth // *Inorganic Chemistry*. – 2017. – V. 56. – № 5 – P. 2602–2613.
114. Novitchi, G. From positive to negative zero-field splitting in a series of strongly magnetically anisotropic mononuclear metal complexes / G. Novitchi, S. Jiang, S. Shova, F. Rida, I. Hlavička, M. Orlita, W. Wernsdorfer, R. Hamze, C. Martins, N. Suaud, N. Guihéry, A.-L. Barra, C. Train // *Inorganic Chemistry*. – 2017. – V. 56. – № 24. – P. 14809–14822.
115. Holland, J. P. Charting the mechanism and reactivity of zirconium oxalate with hydroxamate ligands using density functional theory: implications in new chelate design / J. P. Holland, N. Vasdev // *Dalton Transactions*. – 2014. – V. 43. – № 26. – P. 9872–9884.
116. Kitagawa, Y. Approximate spin projection for broken-symmetry method and its application / Y. Kitagawa, T. Saito, K. Yamaguchi // *Symmetry (Group Theory) and Mathematical Treatment in Chemistry*. – 2018. – P. 121–139.
117. Hopmann, K. H. Spin coupling in Roussin’s red and black salts / K. H. Hopmann, L. Noodleman, A. Ghosh // *Chemistry–A European Journal*. – 2010. – V. 16. – № 34. – P. 10397–10408.
118. Noodleman, L. Valence bond description of antiferromagnetic coupling in transition metal dimers / L. Noodleman // *The Journal of Chemical Physics*. – 1981. – V. 74. – № 10. – P. 5737–5743.
119. Ruiz, E. Broken symmetry approach to calculation of exchange coupling constants for homobinuclear and heterobinuclear transition metal complexes / E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, P. Alemany // *Journal of Computational Chemistry*. – 1999. – V. 20. – № 13. – P. 1391–1400.
120. Mitani, M. Density functional study of intramolecular ferromagnetic interaction through m-phenylene coupling unit (I): UBLYP, UB3LYP, and UHF calculations / M. Mitani, H.

- Mori, Y. Takano, D. Yamaki, Y. Yoshioka, K. Yamaguchi // *The Journal of Chemical Physics*. – 2000. – V. 113. – № 10. – P. 4035–4051.
121. Pantazis, D. A. Theoretical magnetochemistry of dinuclear manganese complexes: broken symmetry density functional theory investigation on the influence of bridging motifs on structure and magnetism / D. A. Pantazis, V. Krewald, M. Orto, F. Neese // *Dalton Transactions*. – 2010. – V. 39. – № 20. – P. 4959–4967.
122. Bandeira, N. A. G. Calculation of magnetic couplings in hydrogen-bonded Cu (II) complexes using density functional theory / N. A. G. Bandeira, B. L. Guennic // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2012. – V. 116. – № 13. – P. 3465–3473.
123. Romanović, M. Č. Synthesis, crystal structure, magnetic properties and DFT study of dinuclear Ni (II) complex with the condensation product of 2-quinolinecarboxaldehyde and Girard's T reagent / M. Č. Romanović, B. R. Čobeljić, A. Pevec, I. Turel, V. Spasojević, A. A. Tsaturyan, I. N. Shcherbakov, K. K. Anđelković, M. Milenković, D. Radanović, M. R. Milenković // *Polyhedron*. – 2017. – V. 128. – P. 30-37.
124. Adamo, C. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model / C. Adamo, V. Barone // *The Journal of chemical physics*. – 1999. – V. 110. – № 13. – P. 6158–6170.
125. Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction / A. D. Becke // *The Journal of Chemical Physics*. – 1992. – V. 96. – № 3. – P. 2155–2160.
126. Cohen, A. J. Dynamic correlation / A. J. Cohen, N. C. Handy // *Molecular Physics*. – 2001. – V. 99. – № 7. – P. 607–615.
127. Respondek, I. Theoretical and experimental investigation of novel iron (II)-based spin crossover compounds / I. Respondek, L. Bressel, P. Saalfrank, H. Kämpf, A. Grohmann // *Chemical Physics*. – 2008. – V. 347. – № 1-3. – P. 514–522.
128. Schultz, N. E. Density functionals for inorganometallic and organometallic chemistry / N. E. Schultz, Y. Zhao, D. G. Truhlar // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2005. – V. 109. – № 49. – P. 11127–11143.
129. Staroverov, N. Comparative assessment of a new nonempirical density functional: Molecules and hydrogen-bonded complexes / N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, J. P. Perdew // *The Journal of chemical physics*. – 2003. – V. 119. – № 23. – P. 12129-12137.

130. Tao, J. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids / J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria // *Physical review letters*. – 2003. – V. 91. – № 14. – P. 146401.
131. Handy, N. C. Left-right correlation energy / N. C. Handy, A. J. Cohen // *Molecular Physics*. – 2001. – V. 99. – № 5. – P. 403–412.
132. Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior / A. D. Becke // *Physical review A*. – 1988. – V. 38. – № 6. – P. 3098.
133. Hopmann, K. H. Broken-symmetry DFT spin densities of iron nitrosyls, including Roussin's red and black salts: Striking differences between pure and hybrid functionals / K. H. Hopmann, J. Conradie, A. Ghosh // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2009. – V. 113. – № 30. – P. 10540–10547.
134. Sun, Y. M. Theoretical study on the magnetic exchange behavior of a hetero-double-bridged binuclear copper (II) complex: orbital complementary effect / Y. M. Sun, L. L. Wang, J. S. Wu // *Transition metal chemistry*. – 2008. – V. 33. – P. 1035–1040.
135. Floquet, S. Neutral ferric complexes of salicylaldehyde thiosemicarbazone ligands: An exceptional family of complexes exhibiting discontinuous spin transition behavior / S. Floquet, E. Rivière, K. Boukheddaden, D. Morineau, M.-L. Boillot // *Polyhedron*. – 2014. – V. 80. – P. 60–68.
136. Hansch, C. A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters / C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft // *Chemical Reviews*. – 1991. – V. 91. – P. 165–195.
137. Spitsyna, N. G. Spin-crossover behavior of neutral iron(III) complexes with salicylaldehyde thio-, seleno- and semicarbazone ligands: experiment and theoretical analysis / N. G. Spitsyna, M. A. Blagov, V. A. Lazarenko, L. V. Zorina, A. N. Vasiliev, V. B. Krapivin, R. D. Svetogorov, O. V. Maximova, S. V. Simonov, E. B. Yagubskii // *Dalton Transactions*. – 2019. – V. 48. – P. 9328–9336.
138. Blagov, M. A. 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 / M. A. Blagov, N. G. Spitsyna, N. S. Ovanesyan, A. S. Lobach, L. V. Zorina, S. V. Simonov, K. V. Zakharov, A. N. Vasiliev // *Dalton Transactions*. – 2019. – V. 52. – P. 1806–1819.

139. Ketkaew, R. *OctaDist*: a tool for calculating distortion parameters in spin crossover and coordination complexes / R. Ketkaew, Y. Tantirungrotechai, P. Harding, G. Chastanet, P. Guionneau, M. Marchivie, D. J. Harding // *Dalton Transactions*. – 2021. – V. 50. – № 3. – P. 1086–1096.
140. Bleaney, B. Anomalous paramagnetism of copper acetate / B. Bleaney, K. D. Bowers // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*. – 1952. – V. 214. – № 1119. – P. 451–465.
141. Borozdina, Y. B. Spin-dimer networks: engineering tools to adjust the magnetic interactions in biradicals / Y. B. Borozdina, E. A. Mostovich, P. T. Cong, L. Postulka, B. Wolf, M. Lang, M. Baumgarten // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2017. – V. 5. – № 35. – P. 9053–9065.
142. Ishikawa, R. Spin Crossover in Bipyridine Derivative Bridged One-Dimensional Iron (III) Coordination Polymer / R. Ishikawa, T. Noda, S. Ueno, T. Okubo, H. Yamakawa, K. I. Sakamoto, S. Kawata // *Magnetochemistry*. – 2020. – V. 6. – № 3. – P. 29.
143. Takahashi, K. Family of anionic Fe^{III} spin crossover complexes featuring a weak-field N₂O₄ coordination octahedron / K. Takahashi, K. Kawamukai, M. Okai, T. Mochida, T. Sakurai, H. Ohta, T. Yamamoto, Y. Einaga, Y. Shiota, K. Yoshizawa // *Chemistry–A European Journal*. – 2016. – V. 22. – № 4. – P. 1253–1257.
144. Brooker, S. Spin crossover with thermal hysteresis: practicalities and lessons learnt / S. Brooker // *Chemical Society Reviews*. – 2015. – V. 44. – № 10. – P. 2880–2892.
145. Pantazis, D. A. Meeting the challenge of magnetic coupling in a triply-bridged chromium dimer: complementary broken-symmetry density functional theory and multireference density matrix renormalization group perspectives / D. A. Pantazis // *Journal of Chemical Theory and Computation*. – 2019. – V. 15. – № 2. – P. 938–948.
146. Mandal, S. Synthesis, crystal structures and magnetic properties of two heterobridged μ -phenoxo- μ 1,1-azide/isocyanate dinickel (II) compounds: experimental and theoretical exploration / S. Mandal, S. Majumder, S. Mondal, S. Mohanta // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2018. – V. 2018. – № 41. – P. 4556–4565.
147. Meskaldji, S. A relativistic DFT study of magnetic exchange coupling in ketimide bimetallic uranium (IV) complexes / S. Meskaldji, A. Zaiter, L. Belkhiri, A. Boucekkine // *Theoretical Chemistry Accounts*. – 2012. – V. 131. – P. 1–10.

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.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П1 – Основные структурные и магнитные данные для солей $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{R-thsa})_2]^-$ аниона

№	Соединение	Т., К	Прост. группа	Наличие магнитных измерений	Спиновое состояние	СП	Fe–лиганд, Å			Номер в КБСД	Ссылка
							Fe–O	Fe–N	Fe–S		
1	$\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{5-Cl-thsa})_2]$	135	<i>Pnca</i>	Да	НС ($\gamma_{\text{BC}} \sim 4\%$)	Да	1,938(6)	1,957(5)	2,225(3)	—	[48, 49]
		298			НС ($\gamma_{\text{BC}} \sim 37\%$)		1,932(6)	1,953(5)	2,239(3)	—	
2	$\text{Cs}[\text{Fe}(\text{thsa})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	100	<i>Pbcn</i>	Нет	BC	—	1,968	2,180	2,4087	787172	—
3	$\text{K}[\text{Fe}(\text{5-Br-thsa})_2]$	123	<i>Pbcn</i>	Да	НС ($\gamma_{\text{BC}} \sim 5\%$)	Да	1,9482(19)	1,940(2)	2,2286(8)	1400178	[46]
		370			BC ($\gamma_{\text{BC}} \sim 100\%$)		1,964(9)	2,138(10)	2,419(4)	1400182	
4	$\text{Cs}[\text{Fe}(\text{5-Br-thsa})_2]$	293	<i>P2₁/c</i>	Нет	НС	—	1,942(3) 1,957(3)	1,938(3) 1,947(3)	2,232(1) 2,242(1)	1046273	[50]
5	$\text{Li}[\text{Fe}(\text{5-Br-thsa})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	150	<i>P2₁/c</i>	Да	НС ($\gamma_{\text{BC}} \sim 7\%$)	Да	1,93(3) 1,95(3)	1,98(2) 1,99(1)	2,24(2) 2,26(2)	617383	[51]
		373			BC ($\gamma_{\text{BC}} \sim 87\%$)		1,97(3) 1,93(2)	2,18(2) 2,16(2)	2,35(2)	617382	
6	$\text{Cs}[\text{Fe}(\text{thsa})_2]$	283-303	<i>Pna2₁</i>	Нет	BC	Нет	1,936(10) 1,986(11)	2,124(11) 2,125(12)	2,429(5) 2,457(4)	—	[52]
		103					1,956(6) 1,971(6)	2,143(7) 2,155(8)	2,429(2) 2,453(2)	—	
7	$\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{5-Br-thsa})_2]^a$	283-303	<i>Pnca</i>	Да	НС ($\gamma_{\text{BC}} \sim 10\%$)	Да	1,946(6)	1,925(7)	2,234(3)	1253569	[53]
8	$\text{Cs}[\text{Fe}(\text{3-OMe-thsa})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	123	<i>Pnna</i>	Да	BC	Нет	1,987(2)	2,179(2)	2,416(1)	1552517	[54]
9	$\text{Cs}[\text{Fe}(\text{5-NO}_2\text{-thsa})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	123	<i>P4_n2</i>	Да	НС	Нет	1,917(6) 1,922 (5)	1,931(6) 1,911(6)	2,214(2) 2,237(2)	1552516	
10	$\text{K}[\text{Fe}(\text{5-Cl-thsa})_2]^b$	100	<i>Pbcn</i>	Нет	НС	—	1,955(2)	1,944(3)	2,237(1)	1954920	[55]
		300					1,953(2)	1,951(2)	2,2390(7)	2089703	

^aДанные для кристалла в виде таблеток; ^b Данные для минорного полиморфа.

Таблица П2 – Соотнесение конформационного состояния катионного комплекса $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})]^+$ ($\text{L} = \text{Sal}_2\text{trien}^{2-}$) с долей высокоспиновой фракции ($\gamma_{\text{вс}}$), типом спинового перехода и длинами связей координационного узла $\text{Fe}(\text{III})$

№	Структура [Литер. ссылка] (Тип спинового перехода)	Т., К (Код в КБСД)	Конф.	Длины связей Fe–X, Å			γ _{вс} , %
				Fe–N _{am}	Fe–N _{im}	Fe–O	
1	<i>t</i> -1-[Fe(L)][Ni(dmit) ₂][40] (резкий)	180 <i>FEPFAI01</i>	λδλ	1,995(3) 2,011(4)	1,927(3) 1,932(3)	1,866(3) 1,881(3)	0 ^а
2		комн. <i>FEPFAI</i>	λλλ	2,186(3) 2,191(3)	2,118(2) 2,123(2)	1,899(3) 1,919(3)	100 ^б
3	<i>m</i> -1-[Fe(L)][Ni(dmit) ₂] [87] (отсутствует)	180 <i>FEPFAI02</i>	λλλ	2,182(2) 2,191(2)	2,102(2) 2,108(2)	1,898(2) 1,902(1)	100 ^{а,б}
4		комн. <i>FEPFAI04</i>	λλλ	2,176(2) 2,193(2)	2,104(2) 2,108(2)	1,896(2) 1,902(2)	100 ^{а,б}
5	<i>t</i> -1"- [Fe(L)][Ni(dmit) ₂]·(CH ₃) ₂ CO (отсутствует) [87]	комн. <i>XUCLEN</i>	λδλ	2,006(5) 2,009(8)	1,926(5) 1,936(6)	1,875(4) 1,878(6)	0 ^а
6	[Fe(L)]ClO ₄ [28, 88] (затяжной)	комн. <i>FEXXUC</i>	δδλ	2,15(1) 2,189(9)	2,04(1) 2,05(1)	1,866(9) 1,889(8)	60 ^а
			δδδ	2,243(9) 2,26(1)	2,14(1) 2,10(1)	1,916(7) 1,916(8)	
			λδλ	2,06(1) 2,075(9)	1,949(8) 1,93(1)	1,865(7) 1,872(9)	
7	[Fe(L)]BPh ₄ ·0,5CH ₂ Cl ₂ [28] (отсутствует)	105 <i>WOBXER</i>	λλλ	2,203(2) 2,220(3)	2,139(2) 2,148(2)	1,923(2) 1,934(2)	85 ^а
8	[Fe(L)]BPh ₄ ·0,5(CH ₃) ₂ CO [28] (затяжной)	120 <i>WOGYOH</i>	λλλ	2,209(1) 2,220(1)	2,135(1) 2,139(1)	1,913(1) 1,934(1)	85 ^а
9	[Fe(L)]BPh ₄ [33] (затяжной)	комн. <i>FISVAE</i>	λλλ	2,21(1) 2,22(1)	2,12(1) 2,13(1)	1,89(1) 1,90(1)	78 ^а
10	[Fe(L)]PF ₆ [28, 33] (ступенчатый)	комн. <i>FISVEI</i>	δδδ	2,23(1) 2,20(1)	2,09(1) 2,10(1)	1,87(1) 1,91(1)	100 ^а
			λλλ	2,21(1) 2,20(1)	2,11(1) 2,11(1)	1,897(9) 1,899(9)	
11		240 <i>FISVEI01</i>	δδδ	2,197(5) 2,235(5)	2,133(4) 2,137(4)	1,923(3) 1,934(3)	100 ^а
			λλλ	2,197(5) 2,230(5)	2,126(4) 2,137(4)	1,923(3) 1,929(3)	
12		140 <i>FISVEI02</i>	δδδ	2,203(4) 2,226(4)	2,131(4) 2,133(3)	1,922(3) 1,931(3)	73 ^а
			λλλ	2,196(4) 2,223(4)	2,125(3) 2,136(3)	1,912(3) 1,928(3)	
13	[Fe(L)]BPh ₄ ·(CH ₃) ₂ CO [36] (затяжной)	комн. <i>JOBYEE</i>	0δλ	2,065(4) 2,073(6)	1,981(4) 1,993(4)	1,875(4) 1,876(3)	40 ^а
14	[Fe(L)]BF ₄ [89] (отсутствует)	комн. <i>KUPCEE</i>	λλλ	2,156(3) 2,185(3)	2,114(2) 2,115(2)	1,914(2) 1,916(2)	100 ^а
15	[Fe(L)]NO ₃ ·H ₂ O [90] (не определено)	комн. <i>SALTFN</i>	λδλ	1,998(3) 2,000(3)	1,930(2) 1,934(2)	1,872(2) 1,892(2)	18 ^а
16	[Fe(L)]Cl·2H ₂ O [90] (не определено)	комн. <i>HPZDFE01</i>	λδλ	2,003(2) 2,009(2)	1,929(2) 1,931(2)	1,878(1) 1,890(1)	6 ^а

Продолжение таблицы П2

№	Структура [Литер. ссылка] (Тип спинового перехода)	Т., К (Код в КБСД)	Конф.	Длины связей Fe–X, Å			γ _{вс} , %
				Fe–N _{ам}	Fe–N _{им}	Fe–O	
17	[Fe(L)][Ni(dcbdt) ₂] [37] (отсутствует)	294 WIMREQ	δδλ (0,57)	2,107(3)	2,031(3)	1,880(3)	85 ^a
			λδλ (0,44)	2,125(3)	2,050(2)	1,896(2)	
18	[Fe(L)] ₂ [Mn ₂ (ox) ₃]·4H ₂ O·C ₃ H ₇ NO [34] (затяжной)	100 EGEROY	λλλ (0,51)	2,104(9)	2,027(8)	1,894(7)	48 ^б (80K) 74 ^б (160K)
			δδλ (0,49)	2,13(1)	2,031(7)	1,916(8)	
			δδλ	2,168(7) 2,17(1)	2,046(8) 2,067(8)	1,904(6) 1,916(7)	
19	[Fe(L)][Mn ^{II} Cr ^{III} (ox) ₃]·CH ₂ Cl ₂ [35, 38] (затяжной)	180 GURPEP	λδλ	2,025(5)	1,951(5)	1,859(4)	6 ^б (165K)
20		92 GURPEP04		2,028(4)	1,952(4)	1,872(3)	0 ^б
21		120 GURPEP01		2,021(3) 2,023(3)	1,929(3) 1,939(3)	1,856(3) 1,871(2)	
22		250 GURPEP03	λδλ (0,56) λλλ (0,44)	2,018(3) 2,019(2)	1,935(2) 1,937(2)	1,860(2) 1,875(2)	50 ^б
23		комн. GURPEP02	λλλ (0,58) λδλ (0,42)	2,114(4) 2,115(3)	2,022(4) 2,054(4)	1,860(4) 1,882(2)	
24	[Fe(L)][Mn ^{II} Cr ^{III} (ox) ₃]·CH ₃ OH [35] (затяжной)	120 GURPIT	δδλ	2,13(1) 2,07(1)	1,97(2) 1,98(2)	1,88(1) 1,89(1)	70 ^б
			λλλ	2,17(2) 2,15(2)	2,08(2) 2,14(2)	1,86(1) 1,86(1)	
25	[Fe(L)][Mn ^{II} Cr ^{III} (Cl ₂ An) ₃]·0,5 CH ₂ Cl ₂ ·CH ₃ OH 0,5 H ₂ O·5CH ₃ CN [91] (затяжной)	120 HOWHAE	λλλ	2,018(3) 2,019(2)	1,935(2) 1,937(2)	1,860(2) 1,875(2)	>50 ^a
26	[Fe(L)][TCNQ] ₂ ·CH ₃ OH [42] (затяжной)	100 CIWGEX	λδλ	2,005(2) 2,010(2)	1,928(2) 1,943(2)	1,878(1) 1,893(2)	2 ^a
27		340 CIWGEX02	λδλ	2,014(2)	1,933(2) 1,951(2)	1,868(2) 1,893(2)	20 ^a
28	[Fe(L)][TCNQ]·CH ₃ CN [42] (затяжной)	100 CIWJEA	λδλ	2,005(1) 2,008(1)	1,928(2) 1,934(2)	1,879(1) 1,881(1)	20 ^a
29		325 CIWJEA03	λδλ	2,010(2) 2,016(2)	1,924(2) 1,938(2)	1,875(1) 1,878(1)	40 ^a

^a согласно данным магнитных измерений; ^б согласно данным ГРС на ядрах ⁵⁷Fe. В скобках рядом с типом конформера указано разупорядочение (–CH₂–CH₂–) этиленовых мостиков лиганда Sal₂trien²⁻.

Таблица ПЗ – Сравнение расчетных (TPSSH/6-311++G(d,p)) и экспериментальных мод ИК колебаний аниона $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$ с АФМ взаимодействием

Соединение	ИК колебательные моды			
	Расчетное значение	Экспериментальное значение		Отнесение колебаний
	$[\text{Fe}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$	$[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Fe}(\text{tdas})_2]$	2	
Частота, см^{-1}	1233	1234	1235	$\nu(\text{CC})$
	1020	1021	1025	$\nu(\text{CS})$
	768	772	773	$\nu(\text{CC}) / \delta(\text{NSN})$
	727	735	737	$\nu(\text{CS}) / \delta(\text{NSN})$
	490	503 494	503 492	$(\text{CC})_{\text{колц.}} / (\text{CH})_{\text{колц.}}$
	354	362	363	$\nu(\text{FeS})$

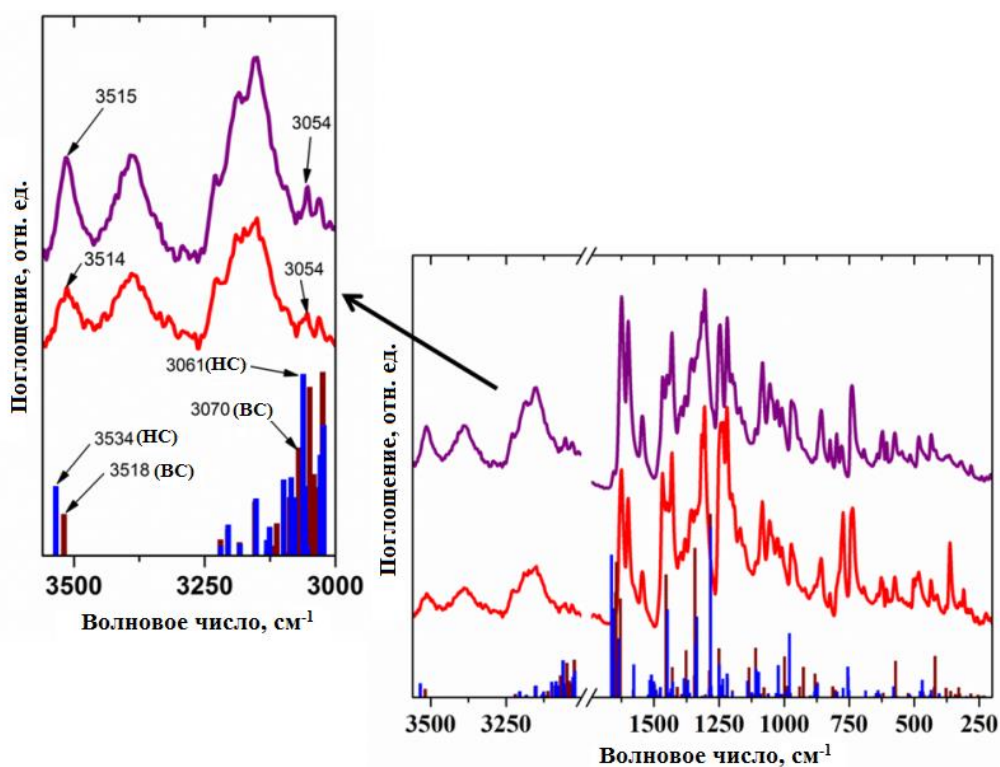


Рисунок П1 – Экспериментальные ИК спектры поглощения НПВО для соединений **1** (фиолетовая линия) и **2** (красная линия) $T=293\text{ K}$, без предварительной пробоподготовки. Расчетные (B3LYP/6-311++G(d,p)) ИК частоты колебаний I($\lambda\lambda\lambda$) (BC) (коричневые столбики) / II($\lambda\delta\lambda$) (HC) (синие столбики) конформеры катиона $[\text{Fe}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$

Таблица П4 – Сравнение рассчитанных (B3LYP/6-311++G(d,p)) и экспериментальных ИК мод колебаний конформеров I($\lambda\lambda\lambda$) (BC) / II($\lambda\delta\lambda$) [Fe(3-OMe-Sal₂trien)]⁺ катиона

Содинение	Значение частот колебаний				Отнесение колебаний
	Расчетное значение		Экспериментальное значение		
	[Fe(3-OMe-Sal ₂ trien) ⁺		1	2	
	I(λλλ) BC	II(λδλ) HC			
Частота, см ⁻¹	–	–	3592	3587	ν(N-H)
	3518	3514	3513	3513	ν(N-H)
	–	–	3394	3392	ν(N-H), ν(OH)
	3153	3152	3165	3169	ν(CH ₃ -O-C(Ar))
	3070	3061	3054	3053	ν(CH-Ar), ν(C-H)
	3038	3029	3031	3030	
	1647	1657	1655	1656	δ(C=N _{im})
	1645	1636	1631	1632	ν(C=N _{im}) в (C=N-CH ₂)
	1629	1635	1623	1624	ν(C=N _{im}) и δ(R ₂ N-H)
	–	–	1599	1599	ν(CC) _{колц.}
	1576	1577	1587	1578	ν(CC) _{колц.}
	1579	1578			
	523	517	515	515	Fe–N
	422 420	429	435	435	Fe–O

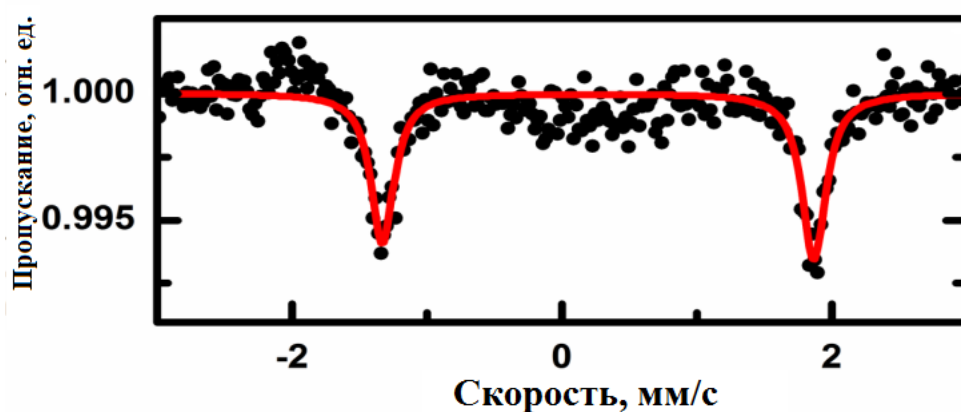
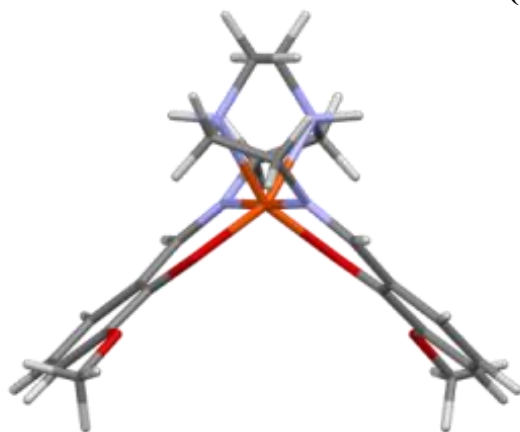
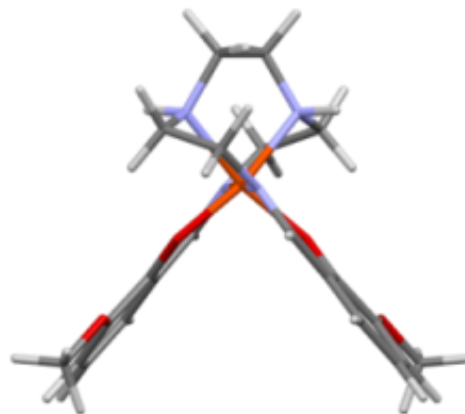


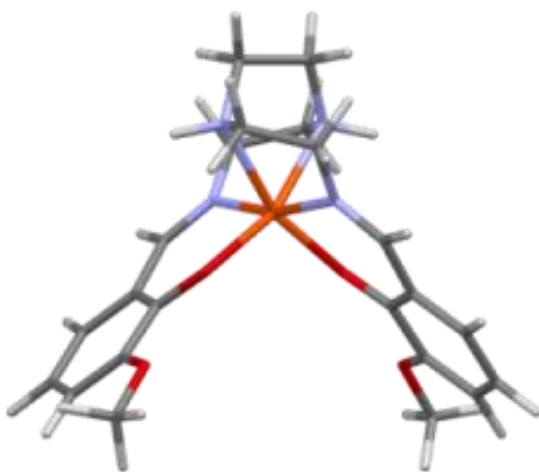
Рисунок П2 – ГР спектр для [(*n*-C₄H₉)₄N][Fe(tdas)₂] при 296 К. Параметры спектра:
 $\Delta E_Q = 3,200(7)$ мм/с, $\delta = 0,270(3)$ мм/с, $\Gamma = 0,220(3)$ мм/с

$\Delta(\lambda\lambda\lambda)$ 

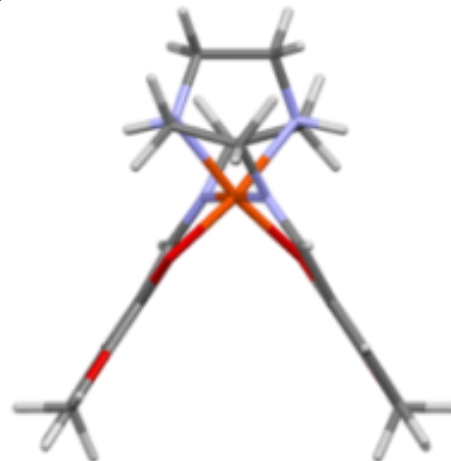
BC



HC

 $\Delta(\lambda\delta\lambda)$ 

BC



HC

Рисунок ПЗ – Оптимизированные (B3LYP/6-311++G(d,p)) структуры конформеров $\Delta(\lambda\lambda\lambda)$ и $\Delta(\lambda\delta\lambda)$ $[\text{Fe}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ в BC и HC состоянии

Таблица П5 – Сравнение выбранных структурных параметров для расчетных (B3LYP/6-311++G(d,p)) и кристаллических (150 К и 350 К) структур конформеров $[\text{Fe}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ в BC (S=5/2) и HC (S=1/2) состоянии

Конформер	Структурный параметр	Расчет		Структурные данные	
		Спиновое состояние Fe(III)		350 К $\Delta(\lambda\lambda\lambda)$, (83%, BC)	150 К $\Delta(\lambda\delta\lambda)$, HC
		BC	HC		
$(\lambda\lambda\lambda)$	Fe–N _{im} , Å	2,158	1,982	2,095(2) 2,112(2)	
	Fe–N _{am} , Å	2,266	2,079	2,159(2) 2,177(2)	
	Fe–O, Å	1,907	1,873	1,899(2) 1,902(2)	
	α , °	97,5	79,0	82,3	
$(\lambda\delta\lambda)$	Fe–N _{im} , Å	2,143	1,961		1,930(2) 1,945(2)
	Fe–N _{am} , Å	2,270	2,058		2,012(2) 2,013(2)
	Fe–O, Å	1,904	1,871		1,879(2) 1,881(1)
	α , °	84,3	67,0		79,8

Таблица П6 – Электронные энергии (E_{el}), энергии нулевых колебаний (E_{ZPV}), полные энергии ($E_0 = E_{\text{el}} + E_{\text{ZPV}}$) и относительные энергии (E_{rel}) оптимизированных конформеров $[\text{Fe}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ в BC и HC состоянии (B3LYP/6-311++G(d,p))

Параметр	Конформер			
	$\Delta(\lambda\lambda\lambda)$		$\Delta(\lambda\delta\lambda)$	
	BC	HC	BC	HC
E_{el} , а.е.	-2639,0721282	-2639,0692968	-2639,0685497	-2639,0724909
E_{ZPV} , а.е.	0,486902	0,490689	0,486926	0,490590
E_0 , а.е.	-2638,5852262	-2638,5786078	-2638,5816237	-2638,5819009
E_{rel} , кДж/моль	0	8,64	9,46	0

Таблица П7 – Графическое представление выбранных молекулярных орбиталей для конформеров $\Delta(\lambda\lambda\lambda)$ и $\Delta(\lambda\delta\lambda)$ катиона $[\text{Fe}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ в НС состоянии с контуром $0,03 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ (B3LYP/6-311++G(d,p))

Вклад d орбитали Fe(III)		Поверхности МО	
		$\Delta(\lambda\lambda\lambda)$ НС конформер	$\Delta(\lambda\delta\lambda)$ НС конформер
d_{z^2}	α -		
$d_{x^2-y^2}$	α -		
d_{xy}	α -		
$d_{xz/yz}$	α -		
	β -		

Таблица П8 – Таблица уровней энергии (B3LYP/6-311++G(d,p)) α - и β -молекулярных орбиталей для НС конформеров $[\text{Fe}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$

Вклад d орбит. Fe(III)	Энергия МО, эВ			
	$\Delta(\lambda\lambda\lambda)$ НС конформер		$\Delta(\lambda\delta\lambda)$ НС конформер	
	α -	β -	α -	β -
d_{z^2}	-3,952 (№ 127/НСМО+3)	-	-3,841 (№ 127/НСМО+3)	-
$d_{x^2-y^2}$	-4,602 (№ 124/НСМО)	-	-4,497 (№ 124/НСМО)	-
d_{xy}	-7,989 (№ 123/ВЗМО)	-	-7,973 (№ 123/ВЗМО)	-
$d_{xz/yz}$	-9,038 (№ 120/ВЗМО-3)	-8,953 (№ 120/ВЗМО-2)	-9,064 (№ 120/ВЗМО-3)	-8,984 (№ 120/ВЗМО-2)
	-8,996		-9,024	

Таблица П9 – Выбранные натуральны заряды атомов (B3LYP/6-311++G(d,p)) для НС ($S=1/2$) конформеров $\Delta(\lambda\lambda\lambda)$ и $\Delta(\lambda\delta\lambda)$ катиона $[\text{Fe}(\text{3OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$

Атом	Натуральный заряд, e	
	$\Delta(\lambda\lambda\lambda)$ НС конформер	$\Delta(\lambda\delta\lambda)$ НС конформер
Fe	0,492	0,473
O (№ 58)	-0,798	-0,772
O (№ 29)	-0,774	-0,782

Таблица П10 – Графическое изображение выбранных молекулярных орбиталей для конформеров $\Delta(\lambda\lambda\lambda)$ и $\Delta(\lambda\delta\lambda)$ в ВС состоянии катиона $[\text{Fe}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ с контуром $0,03 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ (B3LYP/6-311++G(d,p))

Вклад d орбитали Fe(III)		Поверхности МО	
		$\Delta(\lambda\lambda\lambda)$ ВС конформер	$\Delta(\lambda\delta\lambda)$ ВС конформер
d_{z^2}	α -		
$d_{x^2-y^2}$	α -		
d_{xy}	α -		
$d_{xz/yz}$	α -		

Таблица П11 – Таблица уровней энергии (B3LYP/6-311++G(d,p)) α -спиновых молекулярных орбиталей для ВС конформеров $[\text{Fe}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$

Вклад d орбитали Fe(III)	Энергия МО, эВ	
	$\Delta(\lambda\lambda\lambda)$ ВС конформер	$\Delta(\lambda\delta\lambda)$ ВС конформер
	α -	α -
d_{z^2}	-9,541 (№ 121/НОМО-4)	-9,551 (№ 121/НОМО-4)
$d_{x^2-y^2}$	-9,672 (№ 120/НОМО-5)	-9,678 (№ 120/НОМО-5)
d_{xy}	-11,746 (№ 112/НОМО-13)	-11,805 (№ 112/НОМО-13)
$d_{xz/yz}$	-12,951 (№ 104 / НОМО-21)	-12,969 (№ 103/НОМО-22)

Таблица П12 – Выбранные натуральные заряды атомов (B3LYP/6-311++G(d,p)) для ВС конформеров $\Delta(\lambda\lambda\lambda)$ и $\Delta(\lambda\delta\lambda)$ $[\text{Fe}(\text{3OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ катиона

Атом	Натуральный заряд, e	
	$\Delta(\lambda\lambda\lambda)$ ВС конформер	$\Delta(\lambda\delta\lambda)$ ВС конформер
Fe	1,127	1,139
O	-0,866 (№ 58)	-0,938 (№ 4)
O	-0,849 (№ 29)	-0,851 (№ 2)

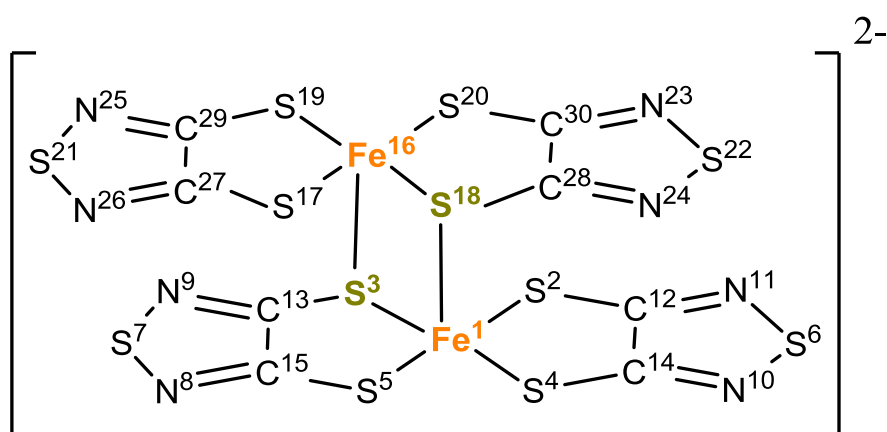


Рисунок П4 – Нумерация атомов в димерном анионе $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$, используемая в квантово-химических расчетах

Таблица П13 – Расчетные и экспериментальные значения межплоскостного расстояния и угла ϕ для димерного аниона $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$

Функционал	Оптимизированные параметры с АФМ взаимодействием		Экспериментальные структуры		
	Межплоскостное расстояние*, Å	ϕ^{**} , °	КБСД структура/Темп., К	Межплоскостное расстояние*, Å	ϕ^{**} , °
B3LYP	2,6274	91,28	$[\text{Fe}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})][\text{Fe}(\text{tdas})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (2)		
PBE0	2,5717	89,44	настоящая работа/150 К	2,4679(8)	83,32(2)
B3LYP*	2,6095	90,91	настоящая работа /298 К	2,477(1)	84,38(3)
O3LYP	2,6646	92,20	настоящая работа /350 К	2,4796(9)	84,78(2)
B3LYP**	2,5897	90,41	$[(\text{H-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Fe}(\text{tdas})_2]$		
MPWLYP1M	2,6264	91,01	1417015/150 К	2,483(1)	84,60(3)
TPSSh	2,5448	88,41	1301844/298 К	2,501(2)	85,31(5)
TPSS	2,5145	86,61	$(\text{BETS})_2[\text{Fe}(\text{tdas})_2]_2$		
OLYP	2,6723	92,49	184470/160 К	2,466(1)	81,36(4)
BLYP	2,6279	91,14			

*Межплоскостное расстояние: Fe(1)-S(18)/Fe(16)-S(3); ** Угол ϕ : Fe(1)-S(18)-Fe(16)/Fe(1)-S(3)-Fe(16) (см. рис. П4).

Таблица П14 – Электронная энергия (E_{el}), энергия нулевых колебаний (E_{ZPV}), полная энергия ($E_0 = E_{\text{el}} + E_{\text{ZPV}}$) и относительная энергия (E_{rel}) оптимизированного димерного аниона $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$ в трех возможных спиновых состояниях центров Fe ($S_{\text{A}} = S_{\text{B}}$: 1/2, 3/2 и 5/2). Значения были получены из расчетов, выполненных на уровне MPWLYP1M/6-311++G(d,p)

Спиновое состояние ионов Fe	State	E_{el} , а.е.	E_{ZPV} , а.е.	E_0 , а.е.	E_{rel} , кДж/моль
S=1/2	HS	-8049,2234404	0,099811	-8049,1236294	104,60
	BS	—	—	—	—
S=3/2	HS	-8049,2594589	0,099358	-8049,1601009	8,85
	BS	-8049,2629414	0,099471	-8049,1634704	0
S=5/2	HS	-8049,2273307	0,09727	-8049,1300607	87,72
	BS	-8049,2299332	0,097314	-8049,1326192	81,00

Таблица П15 – Сравнение коротких межмолекулярных контактов для
НС структур $K[Fe(5-X-thsa)_2]$ ($X=Cl, Br$)

Укороченные межмолекулярные контакты	$K[Fe(5-Cl-thsa)_2]$ (100 K↑, НС)	$K[Fe(5-Br-thsa)_2]$ (123 K↑, $\gamma_{BC}=5\%$)	$\Delta(5Br-5Cl), \text{Å}$
Межатомные расстояния K^+			
$K \cdots N, \text{Å}$	3,120(3)	3.130(3)	0,010(3)
$K \cdots O, \text{Å}$	2,744(3)	2.733(2)	-0,011(3)
$K \cdots S, \text{Å}$	3,421(2)	3.404(1)	-0,017(2)
$K \cdots C, \text{Å}$	3,044(4)	3.047(3)	0,003(3)
Водородные связи			
$N(H) \cdots O, \text{Å}$ [N-H, $H \cdots O, \text{Å}$, N-H $\cdots O, ^\circ$]	2,830(3) [0,88; 1.98; 162,3]	2.840(4) [0,84(3); 2,00(3); 170,8]	0,010(4)
$N(H) \cdots \text{Halogen}, \text{Å}$ [N-H, $H \cdots \text{Hal}, \text{Å}$, N-H $\cdots \text{Hal}, ^\circ$]	3.427(3) [0,88; 2,62; 152,7]	3.588(2) [0,81(3); 2,86(3); 150,5]	0,161(3)
$C(H) \cdots \text{Halogen}, \text{Å}$ [C-H, $H \cdots \text{Hal}, \text{Å}$, C-H $\cdots \text{Hal}, ^\circ$]	3.435(4) [0,95; 2,70; 135,1]	3.515(3) [0,93; 2,83; 131,8]	0,080(4)
Ван-дер-ваальсовы контакты			
$C \cdots \text{Halogen}, \text{Å}$	3.428(4)	3.504(3)	0.076(4)

Таблица П16 – Параметры элементарной ячейки $K[Fe(5-Cl-thsa)_2]$ в
температурном диапазоне 100-400 К, полученные методом
полнопрофильного анализа порошковых рентгенограмм по Ле-Бейлю

№	T, K	a, Å	b, Å	c, Å	$\beta, ^\circ$	$S_{\text{base}}, \text{Å}^2$	$L_{\text{interl}}, \text{Å}^*$	V, Å ³	Rp	Прост. гр.
1	100,00	11,4131	8,7513	20,2123	-	99,8795	20,2123	2018,8	1,96	Pbcn
2	104,41	11,4173	8,7553	20,2107	-	99,9619	20,2107	2020,3	2,02	Pbcn
3	108,82	11,4247	8,7523	20,2221	-	99,9924	20,2221	2022,1	2,00	Pbcn
4	113,23	11,4205	8,7558	20,2144	-	99,9956	20,2144	2021,3	2,13	Pbcn
5	117,64	11,4224	8,7569	20,2166	-	100,0248	20,2166	2022,2	2,06	Pbcn
6	122,05	11,4192	8,7626	20,2132	-	100,0619	20,2132	2022,6	2,05	Pbcn
7	126,46	11,4276	8,7595	20,2244	-	100,1001	20,2244	2024,5	2,03	Pbcn
8	130,87	11,4239	8,7629	20,2160	-	100,1065	20,2160	2023,8	2,22	Pbcn
9	135,28	11,4273	8,7643	20,2190	-	100,1523	20,2190	2025,0	2,15	Pbcn
10	139,69	11,4288	8,7685	20,2178	-	100,2134	20,2178	2026,1	2,12	Pbcn
11	144,10	11,4334	8,7675	20,2277	-	100,2423	20,2277	2027,7	2,11	Pbcn
12	148,51	11,4330	8,7710	20,2189	-	100,2788	20,2189	2027,5	2,25	Pbcn
13	152,92	11,4320	8,7713	20,2182	-	100,2735	20,2182	2027,4	2,25	Pbcn
14	157,33	11,4339	8,7773	20,2210	-	100,3588	20,2210	2029,4	2,14	Pbcn
15	161,74	11,4378	8,7769	20,2304	-	100,3884	20,2304	2030,9	2,12	Pbcn
16	166,15	11,4388	8,7801	20,2227	-	100,4338	20,2227	2031,0	2,26	Pbcn
17	170,56	11,4389	8,7822	20,2236	-	100,4587	20,2236	2031,6	2,09	Pbcn
18	174,97	11,4439	8,7853	20,2345	-	100,5381	20,2345	2034,3	2,19	Pbcn
19	179,38	11,4451	8,7862	20,2292	-	100,5589	20,2292	2034,2	2,13	Pbcn
20	183,79	11,4475	8,7932	20,2253	-	100,6602	20,2253	2035,9	2,18	Pbcn
21	188,20	11,4432	8,7963	20,2256	-	100,6578	20,2256	2035,9	2,00	Pbcn
22	192,61	11,4495	8,7997	20,2384	-	100,7522	20,2384	2039,1	2,06	Pbcn
23	197,02	11,4480	8,8014	20,2341	-	100,7584	20,2341	2038,8	2,01	Pbcn
24	201,43	11,4490	8,8088	20,2346	-	100,8520	20,2346	2040,7	2,05	Pbcn

Продолжение таблицы П16

№	T, К	a, Å	b, Å	c, Å	$\beta, ^\circ$	$S_{\text{base}}, \text{Å}^2$	$L_{\text{interl}}, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	R_p	Прост. гр.
25	205,84	11,4468	8,8133	20,2435	-	100,8841	20,2435	2042,3	1,89	Pbcn
26	210,25	11,4500	8,8169	20,2480	-	100,9535	20,2480	2044,1	1,82	Pbcn
27	214,66	11,4518	8,8268	20,2516	-	101,0827	20,2516	2047,1	1,96	Pbcn
28	219,07	11,4514	8,8347	20,2587	-	101,1697	20,2587	2049,6	1,84	Pbcn
29	223,48	11,4515	8,8432	20,2722	-	101,2679	20,2722	2052,9	1,86	Pbcn
30	227,89	11,4535	8,8473	20,2764	-	101,3326	20,2764	2054,7	1,83	Pbcn
31	232,30	11,4560	8,8543	20,2763	-	101,4349	20,2763	2056,7	2,01	Pbcn
32	236,71	11,4535	8,8576	20,2791	-	101,4505	20,2791	2057,3	1,91	Pbcn
33	241,12	11,4355	8,8676	20,2791	-	101,4054	20,2791	2056,4	1,88	Pbcn
34	245,53	11,4449	8,8652	20,2836	-	101,4613	20,2836	2058,0	1,90	Pbcn
35	249,94	11,4376	8,8746	20,2758	-	101,5041	20,2758	2058,1	2,00	Pbcn
36	254,35	11,4364	8,8781	20,2764	-	101,5335	20,2764	2058,7	1,91	Pbcn
37	258,76	11,4417	8,8813	20,2863	-	101,6172	20,2863	2061,4	1,92	Pbcn
38	263,17	11,4436	8,8809	20,2865	-	101,6295	20,2865	2061,7	1,94	Pbcn
39	267,58	11,4448	8,8859	20,2829	-	101,6973	20,2829	2062,7	1,96	Pbcn
40	271,99	11,4478	8,8889	20,2829	-	101,7583	20,2829	2063,9	1,81	Pbcn
41	276,40	11,4515	8,8932	20,2926	-	101,8405	20,2926	2066,6	1,86	Pbcn
42	280,81	11,4492	8,8936	20,2917	-	101,8246	20,2917	2066,2	1,89	Pbcn
43	285,22	11,4539	8,8962	20,2894	-	101,8962	20,2894	2067,4	1,97	Pbcn
44	289,63	11,4549	8,9013	20,2907	-	101,9635	20,2907	2068,9	1,80	Pbcn
45	294,04	11,4602	8,9033	20,3028	-	102,0336	20,3028	2071,6	2,03	Pbcn
46	298,45	11,4596	8,9020	20,2968	-	102,0134	20,2968	2070,5	1,78	Pbcn
47	302,86	11,4554	8,9082	20,2940	-	102,0470	20,2940	2071,0	2,08	Pbcn
48	307,27	11,4591	8,9109	20,3012	-	102,1109	20,3012	2073,0	1,88	Pbcn
49	311,68	11,4684	8,9116	20,3149	-	102,2018	20,3149	2076,2	1,89	Pbcn
50	316,09	11,4667	8,9104	20,3088	-	102,1729	20,3088	2075,0	1,70	Pbcn
51	320,50	11,4687	8,9147	20,3071	-	102,2400	20,3071	2076,2	1,83	Pbcn
52	324,91	11,4667	8,9164	20,3195	-	102,2417	20,3195	2077,5	1,58	Pbcn
53	329,32	11,4639	8,9175	20,3321	-	102,2293	20,3321	2078,5	1,66	Pbcn
54	333,73	11,4589	8,9143	20,3333	-	102,1481	20,3333	2079,0	1,62	Pbcn
55	338,14	11,4586	8,9143	20,3411	-	102,1454	20,3411	2077,7	1,80	Pbcn
56	342,55	11,4565	8,9145	20,3556	-	102,1290	20,3556	2078,9	1,54	Pbcn
57	346,96	11,4564	8,9155	20,3643	-	102,1395	20,3643	2080,0	1,69	Pbcn
58	351,37	11,4550	8,9149	20,3558	-	102,1202	20,3558	2078,7	1,69	Pbcn
59	355,78	11,4554	8,9151	20,3684	-	102,1260	20,3684	2080,1	1,94	Pbcn
60	360,19	11,4547	8,9140	20,3811	-	102,1072	20,3811	2081,0	1,89	Pbcn
61	364,60	11,4725	8,8801	20,4548	-	101,8769	20,4548	2083,9	1,97	Pbcn
62	369,01	11,5216	8,8578	20,4786	-	102,0560	20,4786	2090,0	1,81	Pbcn
63	373,42	11,4903	8,8503	20,5294	-	101,6926	20,5294	2087,7	2,10	Pbcn
64	377,83	11,5012	8,8362	20,5703	-	101,6269	20,5703	2090,5	2,08	Pbcn
65	382,24	11,5049	8,8174	20,6111	-	101,4433	20,6111	2090,8	2,08	Pbcn
66	386,65	11,5264	8,7828	20,6562	-	99,8795	20,6562	2091,1	2,36	Pbcn
		8,7669	20,6521	11,4217	91,19	100,1329	20,6476	2067,5	1,37	P2 ₁ /n
67	391,06	8,7079	20,7730	11,4610	91,82	99,8012	20,7625	2072,2	1,34	P2 ₁ /n
68	395,47	8,6706	20,8437	11,4450	92,19	99,2350	20,8285	2066,9	1,47	P2 ₁ /n
69	399,88	8,6629	20,9222	11,4344	92,38	99,0551	20,9042	2070,7	1,56	P2 ₁ /n
70	400,00	8,6466	20,9294	11,4143	92,58	98,6949	20,9082	2063,5	1,66	P2 ₁ /n
71	400,00, 5 мин,	8,5934	21,0615	11,3931	93,04	97,9055	21,0319	2059,1	1,23	P2 ₁ /n
72	400,00, 10 мин,	8,5798	21,1273	11,3583	93,34	97,4519	21,0914	2055,4	1,66	P2 ₁ /n
73	400,00 15 мин,	8,5608	21,1366	11,3485	93,46	97,1522	21,0981	2049,7	1,26	P2 ₁ /n
74	400,00 20 мин,	8,5319	21,1682	11,3350	93,73	96,7091	21,1234	2042,8	1,58	P2 ₁ /n

Продолжение таблицы П16

№	T, К	a, Å	b, Å	c, Å	$\beta, ^\circ$	$S_{\text{base}}, \text{Å}^2$	$L_{\text{interl}}, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	R _p	Прост. гр.
75	400,00 25 мин.	8,5126	21,2673	11,3409	93,96	96,5405	21,2165	2048,3	1,25	P2 ₁ /n
76	400,00 30 мин.	8,4912	21,3079	11,3632	93,82	96,4872	21,2606	2051,4	1,42	P2 ₁ /n
77	400,00, 35 мин.	8,4810	21,2848	11,3392	94,01	96,1678	21,2327	2041,9	1,44	P2 ₁ /n
78	400,00, 40 мин.	8,4610	21,3509	11,3417	94,37	95,9621	21,2888	2042,9	1,24	P2 ₁ /n
79	400,00, 45 мин.	8,4591	21,4070	11,3415	94,55	95,9389	21,3395	2047,5	1,35	P2 ₁ /n
80	400,00, 50 мин.	8,4581	21,3939	11,3553	94,50	96,0443	21,3279	2048,4	1,21	P2 ₁ /n
81	400,00, 55 мин.	8,4467	21,3927	11,3262	94,57	95,6690	21,3247	2040,1	1,45	P2 ₁ /n
82	400,00, 60 мин.	8,4353	21,4511	11,3139	94,70	95,4361	21,3790	2040,3	0,96	P2 ₁ /n
83	400,00, 65 мин.	8,4418	21,4888	11,3268	94,69	95,6186	21,4168	2047,8	1,19	P2 ₁ /n
84	400,00, 70 мин.	8,4514	21,4765	11,3588	94,74	95,9978	21,4030	2054,6	0,95	P2 ₁ /n
85	400,00 равновн.	8,4078	22,0101	11,4100	96,31	95,9330	21,8768	2098,6	6,27*	P2 ₁ /n

S_{base} — площадь единичного параллелограмма, определяемая как $a \cdot b$ для орторомбической сингонии и как $a \cdot c$ для моноклинной сингонии; L_{interl} — межслойное расстояние (высота параллелограмма), определяемое как c для орторомбической сингонии и как $b \cdot \sin \beta$ для моноклинной сингонии.* Дифрактограмма была измерена при другой настройке геометрии. Значения R_p не сопоставимы напрямую с предыдущими.

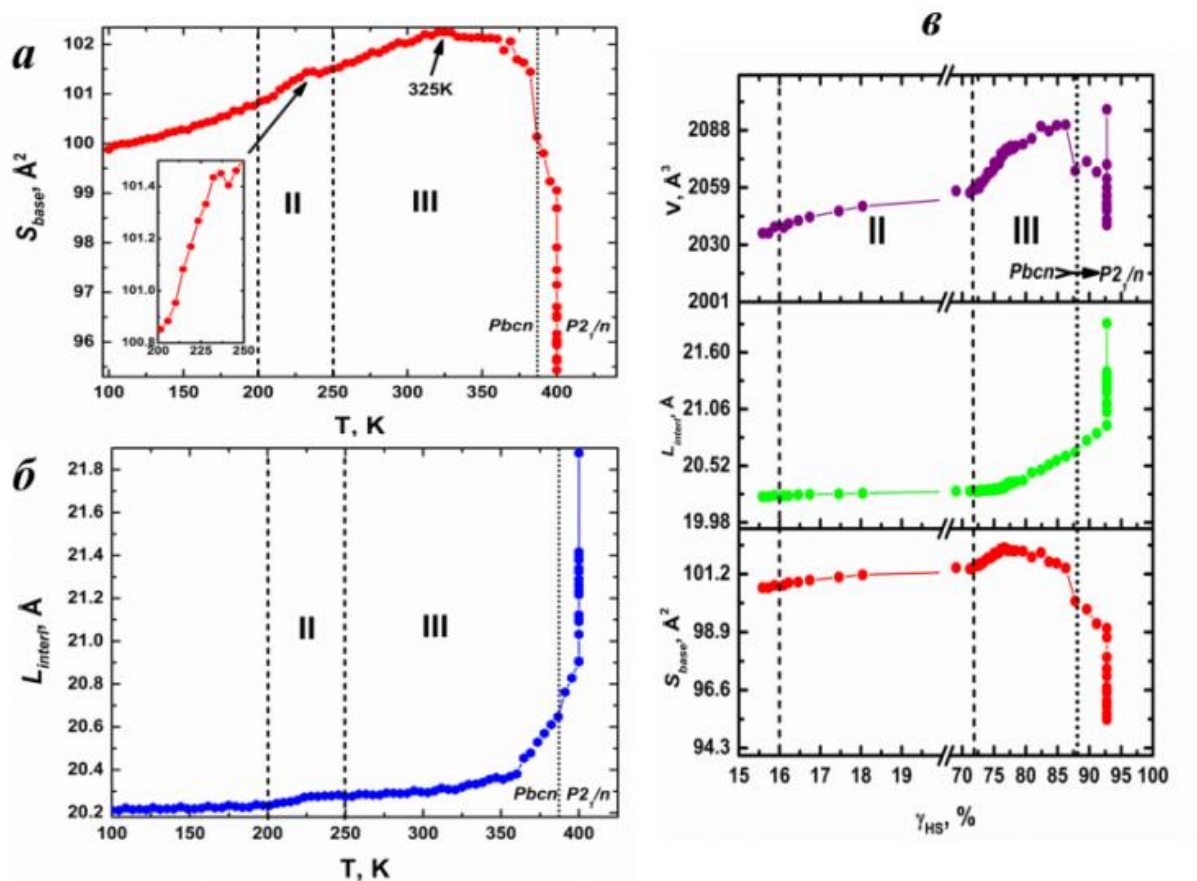


Рисунок П5 – Зависимости объема элементарной ячейки (V), площади основания единичного параллелограмма (S_{base}) и межслоевого разделения (L_{inter}) по данным РФА для соли $K[Fe(5-Cl-thsa)_2]$ в интервале температур 100-400 К от температуры (*a,б*)/значения концентрации ВС фракции (γ_{BC}) (*в*). Римскими цифрами указан номер ступени спинового перехода, согласно магнитным измерениям. Короткими пунктирными линиями (---) разделены ступени спинового перехода на графике. Короткая пунктирная линия (···) обозначает структурный фазовый переход из орторомбической в моноклинную

Таблица П17 – Сравнение теоретических и экспериментальных ИК колебательных мод при 298 К соли $K[Fe(5-Cl-thsa)_2]$ (B3LYP*/6-31G(d,p)) и лиганда $H_2-5-Cl-thsa$ (B3LYP/6-31G (d,p))

ИК частоты						
Частота, см ⁻¹	Теоретическое значение			Экспериментальное значение		Отнесение к моде колебания
	K[Fe(5-Cl-thsa) ₂]		H ₂ -5-Cl-thsa			
	HC	BC		K[Fe(5-Cl-thsa) ₂]	H ₂ -5-Cl-thsa	
	3716	3715	3743	3717	3744	ν(NH ₂) and ν(C _{аром} -H)
	3581	3275	3600	3582	3601	
	3143	3119	3082	3144	3085	ν(-CH=)
	1535	—	1544	1535	1539	ν(NH ₂), ν(N-H), ν(C-NH-) ν (C=N)
	1348	1355	1355	1353	1355	ν(C=C) _{кол.} , ν(C _{аром.} -H)
	1315	1318	—	1315	—	ν(C-O)
	—		1284	—	1285	1285
1181	1190	1163	1182	1163	ν(N-N)	
1107	1106	—	1107	—	ν(C _{аром.} -Cl),	
814	818		814		ν(C-O)	
520	536		521		ν(Fe-O), ν(Fe-S)	
459	440		459		ν(Fe-N)	

Таблица П18 – Электронная энергия (E_{el}), энергия нулевых колебаний (E_{ZPV}), полная энергия (E_0) и разность полной энергии между BC и HC состояниями ($\Delta E_0(BC-HC)$) для комплекса $K[Fe(5-Cl-thsa)_2]$

Функц.	Тип	ХФ, %	Спин. сост.	E_{el} , а.е.	E_{ZPV} , а.е.	E_0 , а.е.	$\Delta E_0(BC-HC)$, кДж/моль
OLYP	GGA	—	BC	-4676,896743	0,267317	-4676,629426	6,34
			HC	-4676,901767	0,269926	-4676,631841	
OPBE			BC	-4676,519302	0,269249	-4676,250053	25,78
			HC	-4676,531937	0,272064	-4676,259873	
TPSS	<i>m</i> GGA		BC	-4677,2150951	0,267466	-4676,9476291	85,67
			HC	-4677,2503820	0,270123	-4676,9802590	
TPSSh	GH- <i>m</i> GGA	10	BC	-4677,020263	0,271916	-4676,748347	44,40
			HC	-4677,039775	0,274515	-4676,76526	
PBE0-15	GH-GGA	15	BC	-4674,5620255	0,271981	-4674,2900445	18,97
			HC	-4674,571944	0,274673	-4674,2972710	
B3LYP*		15	BC	-4675,6142460	0,270846	-4675,3434000	20,07
			HC	-4675,6244784	0,273434	-4675,3510444	
B3LYP		20	BC	-4676,9703525	0,272984	-4676,6973685	-2,04
			HC	-4676,9720982	0,275505	-4676,6965932	
PBE0		25	BC	-4674,6515481	0,276317	-4674,3752311	-20,36
			HC	-4674,6464029	0,278928	-4674,3674749	

Таблица П19 – Графическое представление выбранных молекулярных орбиталей (МО) для ВС/НС комплекса $K[Fe(5-Cl-thsa)_2]$ с контуром $0,04 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ (B3LYP*/6-31G(d,p))

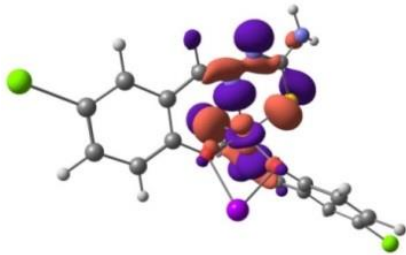
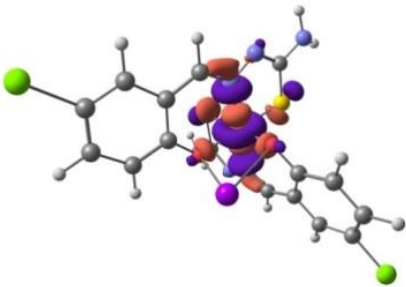
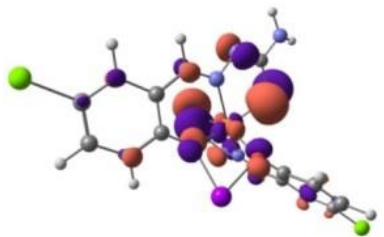
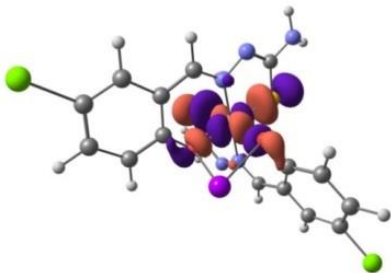
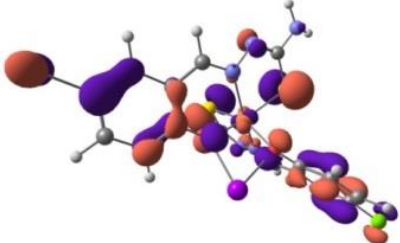
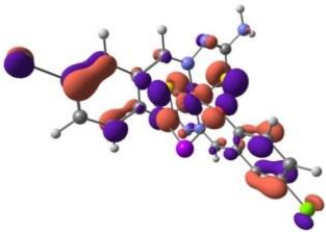
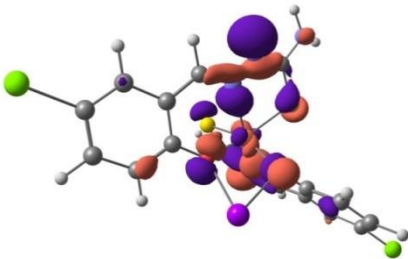
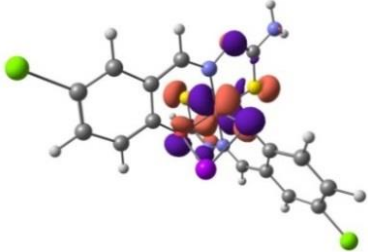
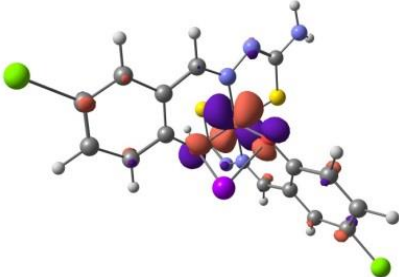
Вклад d орбитали Fe(III)	ВС	НС	
d_{z^2}			
$d_{x^2-y^2}$			
d_{xy}			
d_{yz}/d_{xz}		α -	
		β -	

Таблица П20 – Таблица энергетических уровней α - и β - молекулярных орбиталей для ВС и НС состояния комплекса $K[Fe(5-Cl-thsa)_2]$

Энергия, эВ			
Вклад d орбитали Fe(III)	α -ВС	НС	
d_{z^2}	-5,502 (№ 138/ВЗМО-3)	-0,808 (№ 144/НСМО+4)	
$d_{x^2-y^2}$	-5,415 (№ 139/ВЗМО-2)	-1,681 (№ 141/НСМО+1)	
d_{xy}	-5,754 (№ 136/ВЗМО-5)	-5,586 (№ 136/ВЗМО-3)	
d_{yz}/d_{xz}	-6,228 (№ 133/ВЗМО-8)	α -	-6,087 (№ 132/ВЗМО-7)
		β -	-5,506 (№ 135/ВЗМО-3)

Таблица П21 – Выбранные длины связей и углов в кристаллической структуре **4**

Связь	Длина связи, Å	Угол	Значение угла, °
Fe(1)-N(1)	1,9109(12)	O(1)-Fe(1)-S(1)	165,74(3)
Fe(1)-N(3)	1,9112(12)	O(2)-Fe(1)-S(2)	166,58(3)
Fe(1)-O(1)	1,9785(10)	N(1)-Fe(1)-N(3)	176,37(5)
Fe(1)-O(2)	1,9700(10)	O(1)-Fe(1)-O(2)	84,87(4)
Fe(1)-S(1)	2,2302(4)	O(1)-Fe(1)-N(1)	81,77(5)
Fe(1)-S(2)	2,2247(4)	O(1)-Fe(1)-N(3)	95,20(5)
Li(1)-O(3)	1,928(3)	O(1)-Fe(1)-S(2)	92,05(3)
Li(1)-O(5w)	1,957(3)	O(2)-Fe(1)-N(1)	95,62(5)
Li(1)-O(6w)	1,911(3)	O(2)-Fe(1)-N(3)	82,09(5)
Li(1)-O(7w)	1,984(3)	O(2)-Fe(1)-S(1)	90,40(3)
		N(1)-Fe(1)-S(1)	85,33(4)
		N(1)-Fe(1)-S(2)	96,87(4)
		N(3)-Fe(1)-S(1)	97,47(4)
		N(3)-Fe(1)-S(2)	85,20(4)
		S(1)-Fe(1)-S(2)	95,51(2)
		O(3)-Li(1)-O(5w)	115,09(15)
		O(3)-Li(1)-O(6w)	114,63(15)
		O(3)-Li(1)-O(7w)	105,36(14)
		O(5w)-Li(1)-O(6w)	100,18(14)
		O(5w)-Li(1)-O(7w)	110,02(14)
		O(6w)-Li(1)-O(7w)	111,69(15)

Таблица П22 – Таблица экспериментальных колебательных ИК мод для лиганда $\text{H}_2\text{thpy} \cdot \frac{1}{3}(\text{H}_2\text{O})$ и соли $\text{Li}[\text{Fe}(\text{thpy})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. В скобках указаны выбранные значения рассчитанных колебательных ИК мод

Отнесение колебательной моды	ν, cm^{-1}	
	$\text{H}_2\text{thpy} \cdot \frac{1}{3}(\text{H}_2\text{O})$	$\text{Li}[\text{Fe}(\text{thpy})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
$\nu(\text{NH}_2)$ $\nu(\text{NH})$	3501/(3535) 3407	3634 3433 3386
$\nu(\text{OH})$	3294 3184	3283 3175
$\nu(\text{CH}_3)$	3001/(3014)	—
$\nu(\text{CO})$	1 728 1 701	1657
$\nu(\text{C-NH}_2)$ $\nu(\text{NH}_2)$ $\nu(\text{C=N})$	1616/(1617) 1511	1618 1585/(1594)
$\nu(\text{NCS})$	1485 1420	1490 1437
$\delta(\text{OH})$ $\nu(\text{CH}_3)$	1364 —	1357/(1358) 1305
$\nu(\text{C=S})$	1256	—
$\delta(\text{NCS})$ C-C(=O)-O	1 200 1168 1 115	1216 1168 1064
$\nu(\text{N-N})$	860/(871)	1020 885/(871)
$\delta(\text{CH})$	802	766
$\nu(\text{NCS})$ $\nu(\text{NH})$	742 721 671 645	679/(689)
$\nu(\text{COO-H})$	590/(582)	—
$\nu(\text{Fe-O})$ $\nu(\text{Fe-S})$ $\nu(\text{Fe-N})$	—	599/(599) 550/(550) 516/(516)

Таблица П23 – Электронная энергия (E_{el}), энергия нулевых колебаний (E_{ZPV}), полная энергия (E_0) и разность полной энергии между ВС и НС состояниями ($\Delta E_0(\text{BC-НС})$) для $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$ аниона и нейтрального комплекса $[\text{Fe}(\text{Hthpy})(\text{thpy})]$

Функц.	Тип	ХФ, %	Спин. сост.	Соединение							
				[Fe(thpy) ₂] ⁺				[Fe(Hthpy)(thpy)]			
				E _{el} , а.е.	E _{ZPV} , а.е.	E ₀ , а.е.	ΔE ₀ (BC-НС), кДж/моль	E _{el} , а.е.	E _{ZPV} , а.е.	E ₀ , а.е.	ΔE ₀ (BC-НС), кДж/моль
OLYP	GGA	—	BC	-3000,9447656	0,201752	-3000,7430136	0,41	-3001,4346440	0,213373	-3001,2212710	-4,33
			HC	-3000,9473965	0,204227	-3000,7431695		-3001,4355882	0,215966	-3001,2196222	
OPBE			BC	-3000,6866720	0,203406	-3000,4832660	17,41	-3001,1797792	0,215079	-3000,9647002	14,74
			HC	-3000,6959258	0,206028	-3000,4898978		-3001,1881689	0,217856	-3000,9703129	
TPSSh	GH-mGGA	10	BC	-3000,9398302	0,205148	-3000,7346822	35,86	-3001,4917995	0,216671	-3001,2751285	27,71
			HC	-3000,9559457	0,207606	-3000,7483397		-3001,5050261	0,219342	-3001,2856841	
PBE0-15	GH-GGA	15	BC	-2999,3515072	0,205209	-2999,1462982	5,47	-2999,8373621	0,216735	-2999,6206271	-0,70
			HC	-2999,3561993	0,207819	-2999,1483803		-2999,8398243	0,219462	-2999,6203623	
B3LYP*		15	BC	-3000,0898945	0,204198	-2999,8856965	9,53	-3000,5749858	0,215618	-3000,3593678	1,80
			HC	-3000,0960677	0,206741	-2999,8893267		-3000,5784066	0,218352	-3000,3600546	
B3LYP		20	BC	-3000,9842143	0,205947	-3000,7782673	-12,74	-3001,4705855	0,217430	-3001,2531555	-21,08
			HC	-3000,9817536	0,208340	-3000,7734136		-3001,4651900	0,220062	-3001,2451280	
PBE0		25	BC	-2999,3805333	0,208564	-2999,1719693	-35,11	-2999,8676414	0,220423	-2999,6472184	-41,31
			HC	-2999,3697155	0,211119	-2999,1585965		-2999,8544165	0,222933	-2999,6314835	

Таблица П24 – Графическое представление выбранных молекулярных орбиталей для НС [Fe(thpy)₂][−] аниона с контуром 0,04 e[−] Å^{−3} (OPBE/6-31G(d,p))

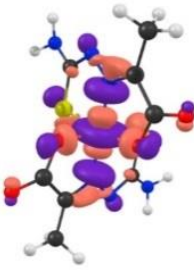
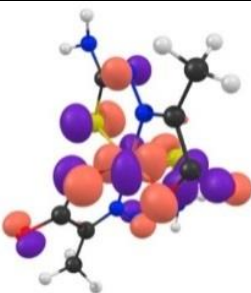
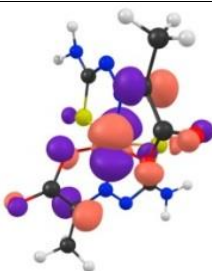
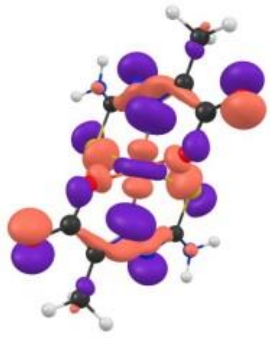
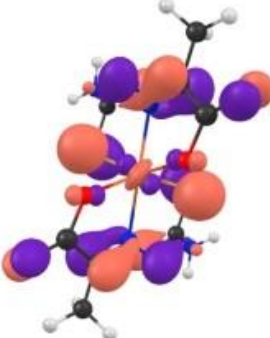
[Fe(thpy) ₂] [−] комплекс в НС состоянии			
Энергия, эВ	Основной вклад	МО	
1,593 (НЗМО+3/№100)	d_{z^2}		
0,817 (НЗМО/№97)	$d_{x^2-y^2}$		
-1,629 (ВЗМО-2/№94)	d_{xy}		
-1,778 (ВЗМО-3/№93)	$d_{xz/yz}$	α-	
-0,746 (ВЗМО/№95)		β-	

Таблица П25 – Графическое представление выбранных молекулярных орбиталей для ВС $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$ аниона с контуром $0,04 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ (OPBE/6-31G(d,p))

$[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$ комплекс в ВС состоянии		
Энергия, эВ	Основной вклад	МО
-1,451 (B3MO/№98)	$d_{x^2-y^2}$	
-1,582 (B3MO-1/№97)	d_{z^2}	
-1,994 (B3MO-3/№95)	d_{xy}	
-2,462 (B3MO-6/№92)	$d_{xz/yz}$	