

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ «МЕЖДУНАРОДНЫЙ ТОМОГРАФИЧЕСКИЙ ЦЕНТР»
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ЛЕТЯГИН ГЛЕБ АНДРЕЕВИЧ

**КОМПРЕССИОННАЯ И ТЕМПЕРАТУРНАЯ ДИНАМИКА
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСОВ Cu(II)
С НИТРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ**

1.3.17 Химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
д. х. н. Романенко Галина Владиславовна

Новосибирск-2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	14
1.1. Экспериментальные методы создания высокого давления.....	15
1.2. Влияние давления на структуру и свойства соединений Fe(II), проявляющих эффект спинового перехода.....	20
1.3. Влияние давления на структуру и свойства мономолекулярных магнетиков.....	35
1.4. Влияние давления на свойства органических радикалов и комплексов с переходными металлами.....	38
1.4.1. Органические радикалы.....	38
1.4.2. Комплексы переходных металлов с органическими парамагнитными лигандами, не проявляющие спиновый переход.....	42
1.4.3. Влияние давления на валентную таутомерию	44
1.5. Температурно- и компрессионно-индуцированные магнитно- структурные аномалии в дышащих кристаллах	47
1.5.1. Природа магнитно-структурных аномалий в кристаллах комплексов Cu(hfac) ₂ с нитроксильными радикалами	47
1.5.2. Трансформации структур комплексов Cu(hfac) ₂ с нитроксилами, демонстрирующих магнитно-структурные аномалии при атмосферном давлении	49
1.5.3. Комплексы Cu(hfac) ₂ с нитроксилами, демонстрирующие магнитно- структурные аномалии под давлением	53
1.5.4. Структурные перестройки в комплексах Cu(II) с диамагнитными лигандами под действием давления	57
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	60

2.1. Объекты исследования	60
2.2. Методы исследования	60
2.2.1. Монокристалльная рентгеновская дифракция	60
2.2.1.1. Детали РС исследования $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$ при изменении температуры	62
2.2.2. Монокристалльная рентгеновская дифракция при высоком давлении....	64
2.2.2.1. Детали РС экспериментов при повышенном давлении.....	67
2.2.3. Магнитные измерения	67
2.2.4. ИК спектроскопия	68
2.2.5. ЭПР спектроскопия.....	69
 ГЛАВА 3. ТЕМПЕРАТУРНО- И КОМПРЕССИОННО ИНДУЦИРОВАННЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ СТРУКТУРЫ В КОМПЛЕКСАХ Cu(II) С НИТРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ.....	 70
3.1. Особенности трансформаций кристаллической структуры комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$ с гигантским термическим гистерезисом.....	70
3.2. Температурно-индуцированные трансформации структуры сольватов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyR}}]_2 \cdot \text{Solv}$ (R= Me, Et).....	80
3.3. Температурно-индуцированные трансформации структуры комплексов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$ и $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\text{L}^{\text{PyEt}})_2]$	96
3.4. Компрессионно-индуцированные трансформации структуры полимерно-цепочечных комплексов.....	104
 ЗАКЛЮЧЕНИЕ	 118
ВЫВОДЫ	120
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	121
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	123
ПРИЛОЖЕНИЕ	144

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Современные технологии немыслимы без широкого применения магнитных материалов. Еще недавно это были исключительно металлы, их сплавы, оксиды и другие бинарные или тройные соединения переходных элементов. Для дальнейшего развития технологий необходимы новые магнитноактивные материалы с не встречавшимися ранее сочетаниями физических свойств. Именно с такими соединениями связано активно развивающееся направление фундаментальных междисциплинарных исследований – дизайн молекулярных магнетиков.

В настоящее время активно ведутся исследования по синтезу молекулярных магнетиков на основе многоспиновых координационных соединений (КС) переходных металлов со стабильными органическими радикалами. Соединения данного класса насыщены парамагнитными центрами (ПМЦ) различной природы, отличающимися значениями g -фактора и спина S . Твердые фазы этих соединений содержат множество каналов обменных взаимодействий между ПМЦ, характер которых чувствителен к внешним воздействиям, что открывает путь к получению функциональных объектов. Наиболее хорошо исследовано влияние изменения температуры на взаимодействия ПМЦ в твердых фазах многоспиновых соединений, тогда как влияние давления изучено в существенно меньшей степени. Поэтому в настоящей работе мы сосредоточили свое внимание на влиянии давления на строение твердых фаз многоспиновых систем и, как следствие, изменениях характера взаимодействий между спинами ПМЦ.

В качестве объекта исследования были выбраны координационные соединения стабильных нитроксильных радикалов (НР). Благодаря широким возможностям органической химии, НР могут быть направленно функционализированы для создания КС, обладающих необходимым строением и свойствами [1–3]. К настоящему времени получены КС с НР с необычными

хемомеханическими свойствами – «прыгающие» кристаллы [4], полиядерные соединения, представляющие собой магниты на основе одной молекулы [5], гетероспиновые комплексы, способные претерпевать переход в магнитно-упорядоченное состояние (например, [6]). Особенно интересны КС Cu(II) с НР из семейства дышащих кристаллов, демонстрирующих термо- и компрессионно-индуцированные магнитные аномалии, подобные наблюдаемым при протекании спин-кроссовера. Кристаллы КС, демонстрирующих такие эффекты, перспективны в плане создания на их основе сенсоров температуры или давления [1,7,8].

В структурах КС Cu(II) с НР присутствуют гетероспиновые обменные кластеры $\{>N-O\cdot-Cu^{2+}-\}$ или $\{>N-O\cdot-Cu^{2+}-O\cdot-N<\}$, содержащие в результате координации радикальных центров парамагнитных лигандов ионом Cu^{2+} два или более парамагнитных центра [1,3,7–13]. Изменение температуры способно провоцировать изменение общего спина гетероспинового кластера в результате трансформации геометрии искажённого октаэдрического окружения атома Cu, что проявляется в виде аномалий температурной зависимости эффективного магнитного момента ($\mu_{эфф}$) [1,3,14,15]. Характер и температура магнито-структурного перехода КС Cu(II) с НР очень чувствительны к изменению многих факторов, таких как электронное строение лигандов, в т.ч. НР, смена заместителей в НР, внутри- и межмолекулярные взаимодействия, в частности, контакты между некоординированными нитроксильными группами, упаковка структурных фрагментов [9], наличие в структуре включенных молекул растворителя [16–19], а также приложение внешнего давления [20–22].

Магнито-структурные корреляции, обнаруженные при помощи химически реализуемых подходов к изменению строения соединений, ограничены химическим шагом варьирования заместителей. Из-за чего их полезно дополнить изучением влияния физических факторов, допускающих плавное, а не дискретное воздействие на кристаллическую структуру. Этим обусловлена ценность исследований по влиянию внешнего давления на структуру и свойства

соединений. Более того, его приложение способно вызывать изменения кристаллической структуры соединений, не достижимые изменением температуры при атмосферном давлении, благодаря чему можно добиться качественного улучшения понимания процессов магнито-структурных фазовых переходов. Кроме того, информация об отклике структур КС Cu(II) с НР на приложение внешнего давления необходима для определения областей применения данных соединений в качестве сенсоров внешнего давления. Таким образом, данная работа связана с решением одной из актуальных проблем молекулярного магнетизма – выявлении корреляций между откликом структуры и магнитных свойств на внешние воздействия, в т.ч. в условиях повышенного давления.

Степень разработанности темы исследования

Синтез КС Cu(II) с НР, проявляющих магнито-структурные аномалии, а также изучение строения и термомагнитных свойств этих соединений активно ведётся с начала 1990-х годов [7,8,10,13,15,23,24]. На данный момент исследование строения магнитноактивных соединений методом рентгеноструктурного анализа в широком интервале температур стало неотъемлемой частью их характеристики, поскольку без этой информации невозможно объяснить возникновение аномалий на термомагнитных кривых. Исследования трансформаций кристаллической структуры под давлением проводятся заметно реже в связи с техническими сложностями высокобарических экспериментов. Данные по компрессионной динамике структуры КС Cu(II) с НР до начала работ по теме данной диссертации в литературе отсутствовали. Всего для трёх комплексов Cu(II) с НР были исследованы и опубликованы термомагнитные свойства в условиях повышенного внешнего давления (до ~0.8 ГПа), которые показали их аномально высокую чувствительность к внешнему давлению, существенно превосходящую спин-кроссоверные аналоги на основе комплексов железа [20–22]. Полное отсутствие экспериментальных

данных по изменению структур КС Cu(II) с НР под воздействием высокого давления определило цель исследования.

Цели и задачи исследования

Цель работы – изучение методом рентгеноструктурного анализа (РСА) монокристаллов трансформаций кристаллической и молекулярной структуры комплексов гексафторацетилацетоната Cu(II) с нитроксильными радикалами, для которых зарегистрированы аномалии на термомагнитных кривых, в широком диапазоне температур и/или давлений для выявления корреляций «структура-магнитные свойства».

Для достижения цели были поставлены и решены следующие задачи:

- изучить влияние давления на кристаллические структуры полимерно-цепочечных комплексов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*\text{PzEt}}]$, $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzR}}]$ (R = Me, Et, Allyl);
- установить причины возникновения термоиндуцированных магнитных аномалий для молекулярных комплексов Cu(II) с НР.

Научная новизна работы

Установлены строение и температурно-индуцированные деформации кристаллических структур 11 новых комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с НР.

Впервые при давлении до ~ 1 ГПа исследованы трансформации кристаллических структур четырех полимерно-цепочечных комплексов из класса КС Cu(II) с НР, что экспериментально подтвердило их аномально высокую чувствительность к внешнему давлению. Показано, что для кристаллов комплексов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]$ и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzAllyl}}]$ приложение давления ~ 0.8 ГПа вызывает существенные перестройки структур, приводящие к реализации термически недостижимого при атмосферном давлении низкоспинового состояния, что качественно отличает их от наблюдаемых при понижении температуры. Для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzMe}}]$ установлено, что незначительные деформации полимерной цепочки, возникающие в области давлений менее 0.1 ГПа,

препятствуют смещению парамагнитных центров (ПМЦ) и, соответственно, вызывают подавлению спинового перехода.

Происходящая в результате фазового перехода значительная деформация молекулы комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$, демонстрирующего гигантский термический гистерезис магнитных свойств, является причиной разрушения кристаллов.

Показано, что магнитные свойства серии сольватов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2 \cdot \text{Solv}$ чувствительны к типу упаковки молекул в кристаллической структуре, тогда как зависимость от типа гостевой молекулы не столь выражена.

Теоретическая и практическая значимость работы

Впервые получены экспериментальные данные о строении комплексов Cu(II) с НР в условиях повышенного давления. Для кристаллов полимерно-цепочечных комплексов структурно подтверждена аномально высокая чувствительность к внешнему давлению. В перспективе полученные данные создают фундамент для практического применения исследованных комплексов Cu(II) с НР в качестве высокочувствительных сенсоров внешнего давления, функционирующих в условиях рентгеноструктурного (РС) или магнетохимического эксперимента.

Результаты исследования термоиндуцированных изменений кристаллической структуры комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$, демонстрирующего гигантский термический гистерезис магнитных свойств, позволили дать рациональное объяснение наблюдаемым термомагнитным свойствам.

Полученные в ходе данного исследования в широком диапазоне температур или давлений данные о структурах КС Cu(II) с НР депонированы в Кембриджском банке структурных данных (КБСД) и находятся в свободном доступе. Они внесли существенный вклад в наработанную базу знаний по корреляциям «структура-свойства», что может быть использовано, как для рационального дизайна нитроксидов с целью последующего синтеза комплексов

Cu(II) с ними, демонстрирующих желаемые магнитные свойства, так и для теоретических и квантово-химических исследований свойств данных объектов.

Методология и методы исследования

В качестве основного метода исследования в диссертационной работе использовалась монокристаллическая рентгеновская дифракция при варьируемой температуре в области 30-350 К или гидростатическом давлении от 10^{-4} до 1.2 ГПа, создаваемом в ячейке с алмазными наковальнями.

Положения, выносимые на защиту

- Экспериментальное подтверждение компрессионно-индуцированных структурно-магнитных переходов в кристаллах цепочно-полимерных комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с пиразолил-замещенными НР.
- Особенности термоиндуцированных структурно-магнитных фазовых переходов в молекулярных комплексах $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с L^{PyEt} .
- Структурное подтверждение гигантского термического гистерезиса (более 100 К) для молекулярного комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$.
- Влияние особенностей расположения сольватных молекул в молекулярных кристаллах $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyR}}]_2 \cdot \text{Solv}$ на температурно-индуцированные изменения геометрии гетероспиновых комплексов и термомагнитные свойства соединений.

Степень достоверности полученных результатов

Достоверность выводов и результатов обеспечена использованием апробированных современных экспериментальных методов рентгеновской дифракции. Полученные данные согласуются с результатами магнетохимических, спектроскопических (ИК и ЭПР) и квантово-химических исследований. Значимость результатов работы признана мировым научным сообществом, что подтверждается публикациями в ведущих рецензируемых международных и российских журналах соответствующей тематики.

Личный вклад соискателя

Вклад автора состоит в поиске, анализе и обобщении литературных данных по теме исследования, проведении всех этапов монокристалльных рентгенодифракционных исследований при атмосферном давлении и варьировании температуры, в условиях повышенного давления, визуализации и анализе полученных данных, выявлении магнито-структурных корреляций. Автор участвовал в постановке задач и разработке плана исследований. Подготовка тезисов докладов и статей проводилась автором совместно с научным руководителем и соавторами работ. Высокобарические РС эксперименты для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzMe}}]_2$ -II при давлениях 0.23–0.75 ГПа проведены А.В. Полушкиным (магистрант НГУ). РС эксперименты для $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\text{L}^{\text{PyEt}})_2]$, а также предварительная серия «А» экспериментов для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$ проведены совместно с Д.П. Зверевой (студентка НГУ).

Апробация результатов

Основные результаты работы были представлены и обсуждались на следующих школах и конференциях: IUCr High-Pressure Workshop 2021 (Новосибирск, Россия, 2021), IX и X Национальные кристаллохимические конференции, (Суздаль, Россия, 2018 г. и Приэльбрусье, Россия, 2021 г.), XXVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, Россия, 2021), V Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM–2019 (Новосибирск, Россия, 2019), 11-ый Японско-Российский семинар “Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices” (Awaji, Japan, 2017), 2-ая школа молодых ученых "Design of magnetoactive compounds" (Иркутск, Россия, 2017), 55-ая Международная научная студенческая конференция (МНСК–2017, Новосибирск, Россия, 2017). Доклады на X Национальной кристаллохимической конференции и 2-ой Школе молодых ученых "Design of magnetoactive compounds" отмечены дипломами Оргкомитетов.

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 5 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus:

1. Artiukhova N., Romanenko G., **Letyagin G.**, Bogomyakov A., Veber S., Minakova O., Petrova M., Morozov V., Ovcharenko V. Spin Transition in the Cu(hfac)₂ Complex with (4-Ethylpyridin-3-yl)-Substituted Nitronyl Nitroxide Caused by the “Asymmetric” Structural Rearrangement of Exchange Clusters in the Heterospin Molecule // *Crystals*. – 2019. – V. 9. – № 6. – P. 285. [doi:10.3390/cryst9060285](https://doi.org/10.3390/cryst9060285).
2. Ovcharenko V., Romanenko G., Polushkin A., **Letyagin G.**, Bogomyakov A., Fedin M., Maryunina, K., Nishihara S., Inoue K., Petrova M., Morozov V., Zueva E. Pressure-Controlled Migration of Paramagnetic Centers in a Heterospin Crystal // *Inorg. Chem.* – 2019. – V. 58. – № 14. – P. 9187–9194. [doi:10.1021/acs.inorgchem.9b00815](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00815).
3. Artiukhova N. A., Romanenko G. V., **Letyagin G. A.**, Bogomyakov A. S., Tolstikov S. E., Ovcharenko V. I. Spin transition characteristics of molecular solvates of Cu^{II} complexes with nitroxides: sensitivity to the packing type // *Russ. Chem. Bull.* – 2019. – V. 68. – № 4. – P. 732–742. [doi:10.1007/s11172-019-2480-9](https://doi.org/10.1007/s11172-019-2480-9). [Артюхова, Н. А., Романенко, Г. В., Летьгин, Г. А., Богомяков, А. С., Толстиков, С. Е., Овчаренко, В. И. Чувствительность характеристик спинового перехода сольватов молекулярных комплексов Cu^{II} с нитроксилами к типу упаковки // *Изв. АН, Сер. хим.* – 2019. – Т. 68. – № 4. – С. 732–742].
4. Romanenko G. V., **Letyagin G. A.**, Maryunina K. Yu., Bogomyakov A. S., Nishihara S., Inoue K., Ovcharenko V. I. Effect of increasing pressure on the structure and temperature-induced changes in magnetic properties of heterospin complexes // *Russ. Chem. Bull.* – 2020. – V. 69. – № 8. – P. 1530–1536. [doi:10.1007/s11172-020-2932-2](https://doi.org/10.1007/s11172-020-2932-2). [Романенко, Г. В., **Летьгин, Г. А.**, Марюнина, К. Ю., Богомяков, А. С., Нисихара, С., Иноэ, К., Овчаренко, В. И. Влияние повышения давления на структуру и термически индуцируемое изменение магнитных свойств в

гетероспиновых комплексах // Изв. АН, Сер. хим. – 2020. – Т. 69. – № 8. – С. 1530–1536].

5. Romanenko G. V., **Letyagin G. A.**, Ovcharenko V. I. Effect of pressure on the structure of multispin complexes // Russ. Chem. Rev. – 2021. – V. 90. DOI:10.1070/RCR5028. [Романенко Г.В., **Летягин Г.А.**, Овчаренко В.И. Влияние давления на структуру многоспиновых комплексов // Успехи химии. – 2021. – Т. 90].

Соответствие специальности 1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Диссертационная работа соответствует п. 2 «Структура и свойства кристаллов, аморфных тел, жидкостей; поведение веществ и структурно-фазовые переходы в экстремальных условиях – в электрических и магнитных полях, в условиях статического и динамического сжатия, в полях лазерного излучения, в плазме и в гравитационных полях, при сверхнизких температурах и в других условиях» Паспорта данной специальности.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и основных выводов, списка используемых сокращений, списка литературы и приложения. Полный объем диссертации составляет 158 страницы с 60 рисунками и 26 таблицами (из них 15 в приложении). Список литературы содержит 218 наименований.

Работа проводилась по плану НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института «Международного томографического центра» Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск), в рамках проектов РНФ 18-13-00380 (руководитель В.И. Овчаренко), РНФ 17-13-01022 (руководитель Г.В. Романенко), РФФИ 18-33-00491 (руководитель Н.А. Артюхова), и СП-5633.2021.5 (Стипендия Президента РФ молодым ученым и аспирантам).

Благодарности

Автор выражает особую благодарность д.х.н. Г. В. Романенко за рекомендации, терпение, помощь и практическое руководство; за предоставленные для исследований монокристаллы и ценные дискуссии при обсуждении результатов – к.х.н. К. Ю. Марюниной, к.х.н. Н. А. Артюховой, к.х.н. А. С. Богомякову, к.х.н. С. В. Фокину, к.х.н. С. Е. Толстикovu, д.ф.-м.н., проф. РАН М. В. Федину, к.ф.-м.н. С. Л. Веберу, С. В. Туманову; за помощь в освоении ячейки высокого давления – А. В. Унту.

Я благодарен всем сотрудникам ЛМКС МТЦ СО РАН за дружескую атмосферу.

И благодарю всю мою семью за любовь и поддержку!

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Настоящая работа посвящена изучению влияния изменений давления и температуры на кристаллическую структуру магнитноактивных координационных соединений – гетероспиновых комплексов гексафторацетилацетоната Cu(II) с нитроксильными радикалами из семейства дышащих кристаллов. Твердые фазы данных соединений при охлаждении проявляют эффекты, схожие по характеру температурной зависимости магнитных свойств со спиновыми переходами (спиновым кроссовером) в классических системах – комплексах Fe(II) [25]. Но спиновые переходы могут быть вызваны не только изменением температуры, но и воздействием света, приложением давления, магнитного поля и т.д.

Изучение термоиндуцированных спиновых и структурных фазовых переходов в широком интервале температур методом рентгеноструктурного анализа ведется достаточно давно и является в настоящее время неотъемлемой частью характеристики магнитноактивных соединений, необходимой для объяснения причин появления аномалий на термомагнитных кривых. Тогда как первые структурные и магнетохимические эксперименты при повышенном давлении для таких соединений были проведены только в конце 1980-х годов. Приложение внешнего давления может существенно влиять на параметры спиновых переходов. Поскольку эти переходы обратимы и не приводят к химической деструкции соединения, то изменение спинового состояния может служить эффектом, обуславливающим функциональность вещества. Несмотря на то, что в целом область кристаллографии при высоких давлениях – High Pressure Crystallography – развивается в последние годы все интенсивнее, о чем свидетельствует увеличивающееся число публикаций, появление обзоров и монографий [26–32], объем структурных и магнетохимических данных по спиновым переходам в парамагнитных органических и координационных

соединениях, вызванным давлением, пока недостаточен для глобальных обобщений из-за разнородности объектов исследования.

Ниже рассмотрены избранные примеры имеющихся в литературе данных по изучению компрессионно-индуцированных трансформаций кристаллических структур магнитноактивных соединений разных классов, а также приведён краткий обзор экспериментальных методов создания высокого давления.

1.1. Экспериментальные методы создания высокого давления

Методы создания повышенного давления – весьма обширный раздел современной экспериментальной физики и учитывая то, что способы приложения давления существенно разнятся в зависимости от того, какой процесс и какими физическими методами предполагается исследовать. В данном разделе представлены избранные примеры, взаимосвязанные с рентгеноструктурными высокобарическими исследованиями – основным экспериментальным методом данной диссертационной работы. С точки зрения продолжительности нагружения образца методы создания давления можно разделить на статические и динамические. Рассмотрение методов динамического сжатия – единственных на данный момент, позволяющих одновременно достичь давлений \sim ТПа (10^3 ГПа) и температур $\sim 10^4$ К и выше, что востребовано геофизиками, т.к. соответствует предполагаемым условиям в глубине планет (например, в центре Юпитера, по оценкам, величины P и T составляют $7 \cdot 10^3$ ГПа и 10^4 К, соответственно) выходит за рамки данного обзора [33]. Но необходимо отметить, что из-за короткого времени нагружения (от нано- до микросекунд) сопряжение динамических методов сжатия и рентгенодифракционного эксперимента крайне сложно и требует высокой интенсивности рентгеновского излучения. Тем не менее в литературе представлены работы, в которых методом рентгеновской дифракции исследовались образцы, подвергнутые лазерному сжатию; например, фазовые переходы Au при давлениях до 690 ГПа и $T \sim$ от 3500 до 10000 К [34]. Также

необходимо отметить, что на данный момент в условиях безударного сжатия максимально достижимы давления выше 10^3 ГПа и в настоящее время ведётся работа по созданию калибрантов давления для исследований в области $P > 10^3$ ГПа [35].

Примечательно, что в условиях статического эксперимента Дубровинской с коллегами было достигнуто давление 1065 ГПа [36], сравнимое с рекордными результатами для безударных динамических методов сжатия.

Для создания высокого давления в условиях рентгенодифракционного эксперимента и при сопряжённых исследованиях используются прессы, многопуансонные устройства, газовые (капиллярные) ячейки, ячейки типа поршень-цилиндр и ячейки с алмазными наковальнями (DAC, от *англ.* diamond anvil cell). Устройства типа поршень-цилиндр часто применяются для создания высокого давления при магнитометрических, нейтронографических или электрофизических измерениях (типичный доступный диапазон $T \sim 2-300$ К и $P \leq 2$ ГПа) [37]. Газонаполненные ячейки позволяют устанавливать давление наиболее точно, однако для них существенно ограничено достижимое давление – не выше 0.7 ГПа [38]. Причем даже для достижения таких давлений необходимо увеличивать толщину стенок ячейки, в связи с чем, данные ячейки больше подходят для исследований методом нейтронографии, благодаря высокой проникающей способности нейтронов. Так, к примеру, ячейки высокого давления для нейтронографических исследований, используемые в Институте Лауе-Ланжевена (Institut Laue–Langevin (ILL), Гренобль, Франция), позволяют поддерживать давление вплоть до 0.7 ГПа с точностью 0.001 ГПа [39] и при этом облучать образец в ячейке видимым светом [40]. Газовые ячейки для РС исследований не столь распространены, и допустимое давление для них существенно меньше: например, Макмонэгл с коллегами сконструировали сапфировую ячейку, позволяющую создать давление до 0.15 ГПа с точностью в 10^{-4} ГПа (1 бар) [41].

По сравнению с ячейкой с алмазными наковальнями особенностью прессов и многопуансонных аппаратов является больший допустимый объем образца и

достаточно широкий диапазон давлений – до 90 ГПа. В настоящее время прессы активно используются для создания давления в условиях дифракционного эксперимента на нейтронных и синхротронных источниках [42].

Наибольшей популярностью пользуются ячейки с алмазными наковальнями. Эти миниатюрные и безопасные устройства широко применяются для исследований методами рентгеновской дифракции и нейтронографии, различными спектроскопическими методами (ИК, комбинационная и рентгеновская спектроскопия), а также для измерения магнитных свойств, проводимости образцов. Они используются для РС исследований как с использованием синхротронных, так и рентгеновских лабораторных источников [43–45]. Прозрачность алмазов в широком диапазоне длин волн, включая видимый свет, позволяет не только визуально наблюдать за состоянием образца, но и проводить спектроскопические исследования, а также измерять давление по сдвигу линии флуоресценции стандарта, например рубина [46,47]. Компактность алмазных ячеек очень полезна в случае проведения комбинированных высокобарических низкотемпературных экспериментов. Так мини-ячейки конструкции проф. Тозера (Florida State University and National High Magnetic Field Laboratory, Таллахасси, США) могут охлаждаться током холодного азота из криосистемы, как и свободный монокристалл, благодаря чему отпадает необходимость использования дополнительного криостата для ячейки высокого давления [48]. За рамки обзора выходит детальное рассмотрение методик одновременного создания повышенных температуры и давления, отмечу лишь примеры используемых методов: резистивный [49] и лазерный нагрев [50] в алмазной ячейке.

Рассмотрим кратко основные вехи в истории создания и модификации ячеек с алмазными наковальнями. Разработанная в 1958 г Вейром с коллегами (National Bureau of Standards, Вашингтон, США) алмазная ячейка использовалась для исследований влияния давления на ИК-спектры соединений, однако была слишком велика для установки на рентгеновский дифрактометр [51]. Прорыв в РС исследованиях под давлением связан с работой Меррилла и Бассета,

предложивших в 1974 г. конструкцию DAC для РСА, которая могла устанавливаться на гониометр обычного дифрактометра [52]. Сконструированная ими ячейка оказалась весьма удачна и используется на протяжении десятков лет. В ячейке Меррилла-Бассета усилие на алмазы передаётся через бериллиевые диски (рис. 1) – за счёт низкого поглощения бериллия они несущественно ослабляют рентгеновские лучи, однако дифракция на них создаёт мощный паразитный сигнал. Следующее важное улучшение в конструкции DAC – отказ от бериллиевых дисков – было сделано в 2004 г. независимо проф. Ахсбахсом [53] и Бёлером с де Хантсеттером [54]. В обоих подходах есть сходные черты: алмаз устанавливается *конической частью* на поддерживающую конструкцию из прочной стали (например, марки HRC55 в конструкции Бёлера) или карбида вольфрама (рис. 2). Максимально допустимое давление для таких DAC зависит от диаметра наковальни и составляет порядка 10 ГПа для наковален диаметром 2 мм.

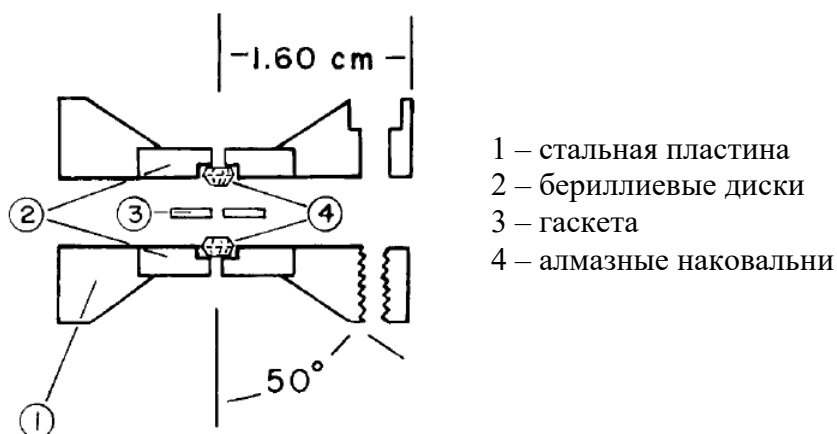


Рисунок 1. Схема ячейки с алмазными наковальнями конструкции Меррилла-Бассета, показаны бериллиевые поддерживающие диски (2). Изображение заимствовано из [52].

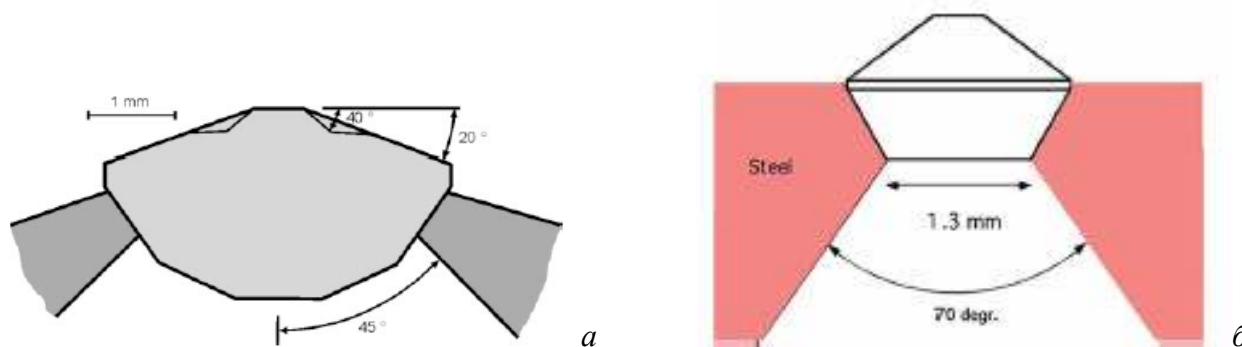


Рисунок 2. Принцип фиксации и форма алмазной наковальни в ячейках конструкции Ахсбахса (а) и Бёлера-де Хантсеттера (б). Изображения а, б заимствованы из [53] и [54], соответственно.

Необходимо отметить, что чем большее давление должно быть создано при помощи DAC, тем меньше должен быть диаметр наковален. Достижение давлений ~ 1000 ГПа при помощи классических DAC уже практически невозможно – лимитирующим фактором становится прочность алмаза наковальни. Эту сложнейшую проблему удалось разрешить Дубровинской с коллегами: они создали двухступенчатую DAC (dsDAC: double-stage DAC), при помощи которой удалось достичь давления в 1065(15) ГПа [36]. В качестве первой ступени dsDAC выступает обычная ячейка с алмазными наковальнями диаметром 120 мкм. Тогда как в качестве второй ступени используются полусферические нанокристаллические алмазы 20 мкм диаметра, по прочности существенно превосходящие обычные алмазы [36], благодаря чему становится возможным создание статических давлений свыше 10^3 ГПа.

Особенностью кристаллов органических и координационных соединений на основе переходных металлов с органическими лигандами является их достаточно высокая "эластичность", понимая под этим термином способность претерпевать структурные фазовые переходы при относительно слабых внешних воздействиях. Обычно это охлаждение образца или нагрев до температуры, не превышающей температуры плавления или разложения (редко выше 200 °C), или повышение давления не более чем до 10 ГПа. Эти факторы являются решающими при выборе оборудования для проведения исследований. Так рентгеноструктурные эксперименты с монокристаллами органических и координационных соединений в настоящее время успешно реализуются при использовании ячеек с алмазными наковальнями конструкции Меррилла-Бассета, Ахсбахса или Бёлера-Хантсеттера или их усовершенствованными вариантами, позволяющими работать с монокристаллами размером до 0.5 мм при давлении до 10 ГПа.

1.2. Влияние давления на структуру и свойства соединений Fe(II), проявляющих эффект спинового перехода

Явление спинового перехода (СП) или спин-кроссовера (SCO) заключается в переключении между спиновыми состояниями молекулы – высокоспиновым (HS) и низкоспиновым (LS) – и наблюдается для комплексных соединений переходных металлов с электронной конфигурацией иона металла d^4-d^7 . С момента открытия эффекта спин-кроссовера Камби с соавторами [25] прошло уже более 90 лет, и за это время были синтезированы и охарактеризованы сотни моно- и полиядерных комплексов, проявляющих спиновые переходы, в твёрдой фазе, растворе или гелеобразном состоянии. Описание свойств этих соединений на молекулярном уровне даётся теорией поля лигандов [55]. Для анализа свойств на макроскопическом уровне используется, как правило, теория упругости для кристаллических решеток и представления об электрон-фоонных взаимодействиях [56]. Для значительного числа соединений обсуждаемого класса дано объяснение и теоретическое обоснование влияния на характер магнитных аномалий изменений температуры, давления, облучения светом и приложения магнитного поля [57]. Отметим также, что в результате спинового перехода помимо изменения магнитной восприимчивости и цвета, может наблюдаться изменение диэлектрических и механических свойств соединений [58–62].

Рассмотрим механизм спинового кроссовера на примере классических систем – КС Fe(II). Как известно, координационное окружение иона металла вызывает расщепление его nd -орбиталей. Так для идеального октаэдрического координационного окружения (симметрия O_h) nd -орбитали центрального иона расщепляются на два набора: три несвязывающие орбитали d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , преобразующиеся по неприводимому представлению t_{2g} , и две антисвязывающие орбитали $d_{x^2-y^2}$, d_z^2 , преобразующиеся по неприводимому представлению e_g группы O_h (рис. 3). Мультиплетность основного терма определяется соотношением между энергией межэлектронного отталкивания и величиной расщепления $10Dq$,

которое зависит от природы иона металла и лигандов, а также длин связей металл-лиганд.

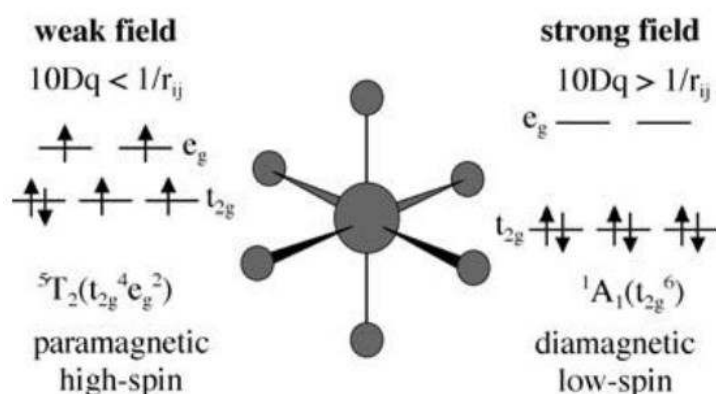


Рисунок 3. Электронная конфигурация двух возможных основных состояний для иона Fe^{2+} в октаэдрическом окружении. Заимствовано из [63].

Для иона Fe(II) (d^6) в случае если межэлектронное отталкивание превосходит $10Dq$, основным будет HS состояние ${}^5T_{2g}(t_{2g}^4 e_g^2)$, иначе – диамагнитное LS состояние ${}^1A_{1g}(t_{2g}^6)$ (см. рис. 3). Для возникновения термически-индуцированного спинового кроссовера необходимо, чтобы разница между энергиями HS и LS состояний (с учетом нулевых колебаний) $\Delta E_{\text{HL}}^0 = E_{\text{HS}}^0 - E_{\text{LS}}^0$ была сопоставима с термической энергией $k_B T$. В таком случае ожидается, что в низкотемпературной области ион Fe^{2+} будет в LS состоянии, а повышение температуры приведёт к переключению в HS состояние, обладающее большей энтропией – важно, что при этом происходит изменение спина *индивидуального* иона металла.

Материалы на основе комплексов, в которых возможно переключение между HS и LS состояниями, обладают рядом ценных особенностей, благоприятных для их потенциального применения: (1) спиновый переход реализуется даже при уменьшении размеров системы вплоть до нескольких нанометров; (2) переключение спинового состояния может происходить при комнатной температуре; (3) изменения электронных состояний в процессе переключения происходят ультрабыстро (за сотни фемтосекунд); (4) соединения, демонстрирующие гистерезисные эффекты, перспективны для создания на их

основе устройств для хранения информации; (5) имеются широкие химические возможности для дизайна новых соединений с заданными свойствами [3,64–66].

Обычно спиновые переходы регистрируются в магнетохимических измерениях или спектроскопическими методами, такими как спектроскопия оптического поглощения, Мёссбауэровская спектроскопия, рентгеновская спектроскопия (EXAFS), существенно реже используется измерение электрофизических свойств [60,67]. Работы, в которых приведены результаты структурных исследований под давлением, еще более редки. Например, по наиболее подробно изученным соединениям Fe(II), содержащим фрагмент {FeN₆} и проявляющим эффект спин-кроссовера, в КБСД [68] представлено ограниченное число работ по изучению влияния давления на кристаллическую структуру. Из них большая часть посвящена исследованию мооядерных комплексов Fe(II) [69–75], и лишь две работы – исследованию влияния давления на структуры полимерных комплексов [39,76].

В первом приближении влияние давления на спин-кроссовер сводится к изменению температуры данного перехода (T_c) за счёт изменения разницы энтальпий HS и LS состояний (ΔH_{HL}) на величину $p\Delta V$ (работу против сил внешнего давления в процессе фазового перехода): $\Delta H_{HL}(p) = H_{HS}(p) - H_{LS}(p) \approx \Delta H_{HL}(p=0) + p\Delta V_{HL}$, где $\Delta V_{HL} = V_{HS} - V_{LS}$ – разница молярных объемов высоко- и низкоспиновой фаз вблизи равновесия. Если при атмосферном давлении HS и LS фазы находились в равновесии при T_c , повышение давления сместит равновесие в сторону более плотной фазы в соответствии с принципом Ле Шателье-Брауна. Рассчитать изменение T_c можно используя уравнение Клапейрона-Клаузиуса [77,78]: $dT_c/dp = \Delta V_{HL}(p)/\Delta S_{HL}(p)$, где $\Delta S_{HL} = S_{HS} - S_{LS}$ – изменение молярной энтропии при фазовом переходе. Объем HS-изомера больше, так как по сравнению с LS-изомером в высокоспиновом состоянии электроны перераспределены на разрыхляющие орбитали. Вследствие этого внутри координационного полиэдра HS-изомера расстояния металл–лиганд больше (для соединений Fe(II) длины связей Fe-N больше на ~0.2 Å) [79,80]. Изменение

энтропии ΔS_{HL} также положительная величина, обусловленная, в основном, изменением энтропии колебательных состояний, а также изменением кратности вырождения по спину [77]. Таким образом, $\Delta V_{HL}/\Delta S_{HL}$ величина также положительная (как ΔV_{HL} и ΔS_{HL}). Из положительности dT_c/dp следует, что увеличение внешнего давления вызывает повышение температуры фазового перехода в соответствии с уравнением Клапейрона-Клаузиуса.

Анализ данных, накопленных к 2018 году, позволил Гаспар с коллегами [77] сделать вывод что большинство соединений, проявляющих плавный спиновый кроссовер без гистерезиса [81–90], действительно ведут себя так, как предсказывает уравнение Клапейрона-Клаузиуса, то есть наблюдается постепенное увеличение температуры перехода, величины dT_c/dP составляют 146–220 К/ГПа. Эта закономерность была продемонстрирована, как на мооядерных, так и на полимерных комплексах Fe(II) [89,90].

Так проведенное методом нейтронографии Лауэ термокомпрессионное (150–290 К при 0.101–0.181 ГПа) исследование кристалла полимера $\{\text{Fe}(\text{pmd})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\}_n$ (pmd = пиримидин, рис. 4) показало, что повышение давления смещает T_c на ~ 140 К/ГПа [39].

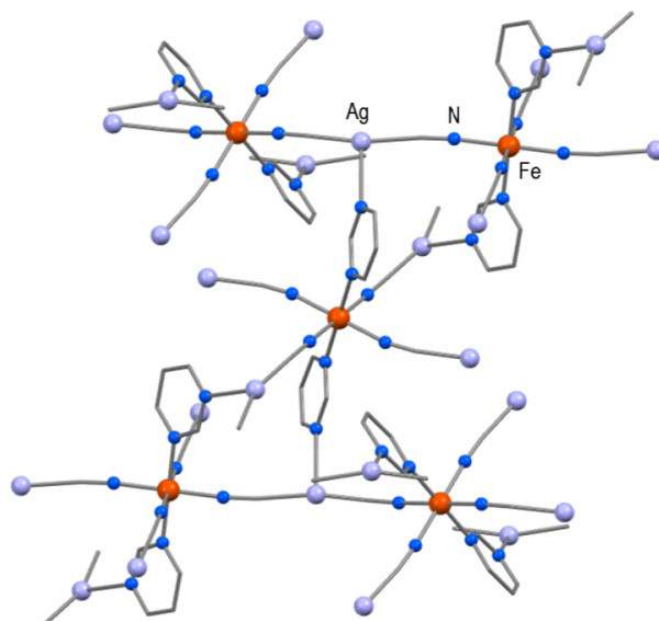


Рисунок 4. Фрагмент каркаса в структуре $\{\text{Fe}(\text{pmd})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\}_n$. Здесь и далее атомы водорода скрыты для удобства восприятия.

Влияние давления не сводится исключительно к простому смещению T_c . Приложение внешнего давления может также вызвать структурные перестройки отличные от тех, которые индуцируются охлаждением кристаллов при атмосферном давлении. При внешней нагрузке может наблюдаться нелинейная зависимость T_c от давления, изменение характера магнитных свойств и/или переход в фазу высокого давления [75]. Кроме того, давление может существенно изменить такие свойства кристалла как модуль упругости и, частота фононов, что отражается на величинах ΔS_{HL} и ΔV_{HL} . Поскольку давление оказывает влияние на структуру в целом и, соответственно, на межмолекулярные взаимодействия, то это может отражаться на кооперативных эффектах спинового кроссовера [77,78,91,92]. При этом не следует забывать и о возможном различии в анизотропии термо- и компрессионно-индуцированных изменений кристаллической решетки. Это различие может заключаться в том, что при повышении давления не произойдет смены спинового состояния иона Fe^{2+} [69].

У комплекса $[FeL^1_2](ClO_4)_2$ (L^1 – 2,6-бис(3-метилпиразол-1-ил)-пиразин, рис. 5а) спиновый переход сочетается с изоструктурным фазовым переходом типа "порядок-беспорядок": при атмосферном давлении при температуре выше перехода один из двух независимых перхлорат-ионов в структуре сильно разупорядочен [70]. Уменьшение температуры ниже 180 К приводит к резкому изменению эффективного магнитного момента соединения и одновременно к упорядочению обоих перхлорат анионов, что на температурной зависимости эффективного магнитного момента $\mu_{eff}(T)$ проявляется в виде двухступенчатого изменения μ_{eff} без промежуточного плато между ступенями. Проведённое высокобарическое РС исследование показало, что симметрия структуры сохранялась, как и при охлаждении, во всех исследованиях при повышенном давлении. Фазовый переход порядок-беспорядок наблюдался между 8.32 и 9.86 ГПа: в структурах при давлении менее 8.32 ГПа один из двух перхлорат-анионов разупорядочен, тогда как при давлении более 9.86 ГПа оба аниона упорядочены. Результаты этих РС исследований согласуются с данными рамановской спектроскопии под давлением.

Сравнительные исследования влияния температуры и давления на спиновый переход иногда осложнены полиморфизмом. Так, для $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCS})_2]$ (abpt = 4-амино-3,5-бис(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол, см. рис. 5б) известно четыре полиморфа (А, В, С, D). Для А, С и D термоиндуцированный спин-кроссовер регистрируется при атмосферном давлении, тогда как для В он фиксируется лишь при давлении более 0.44 ГПа. Только для А структурные изменения HS→LS при повышении давления схожи с таковыми при охлаждении кристалла [72,83]. Это, по-видимому, связано с тем, что в структурах полиморфов С и D содержится по два кристаллографически независимых иона Fe^{2+} , в то время как в А – один. При охлаждении в полиморфах С и D только один ион Fe^{2+} претерпевает спиновый переход, а другой остается в HS состоянии.

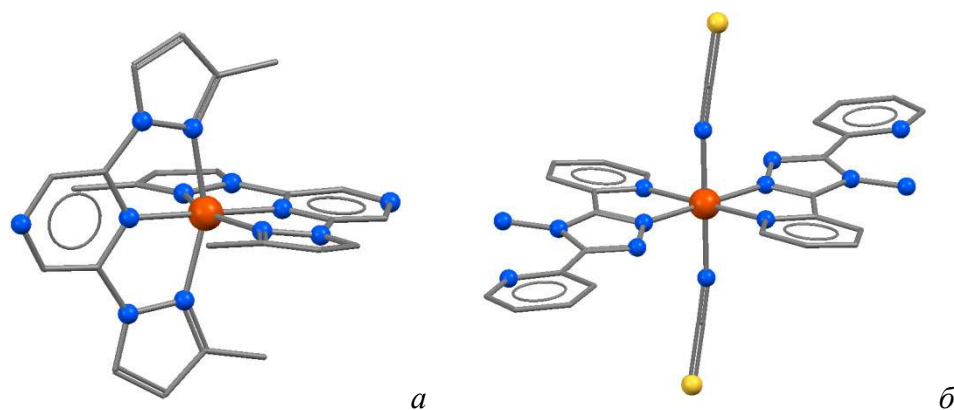


Рисунок 5. Структура иона $[\text{FeL}^{12}]^{2+}$ (а) и молекулы $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCS})_2]$ (б).

Комплекс $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ (рис. 6а) является одним из самых изученных соединений со спиновым переходом [71,93–98]. Согласно магнетохимическим данным $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ -II при атмосферном давлении демонстрирует резкий спиновый переход с гистерезисом при температуре $T_c \approx 176$ К [84,99]. При давлении в 0.17 ГПа и выше гистерезис исчезает и переход становится плавным (рис. 7а). Повышение давления приводит к смещению кривой температурной зависимости магнитных свойств данного комплекса в область более высоких температур со скоростью 220 К/ГПа. Зависимость $T_{1/2}$ от давления при этом почти линейная (см. рис. 7б). При 0.57 ГПа образец уже почти полностью переходит в LS состояние. Однако данное соединение может существовать в двух

модификациях, несколько различающихся магнитными свойствами [94]. Это послужило причиной наблюдающегося в литературе различия в описанных свойствах $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$: разные авторы дают оценки величины давления спинового перехода (P_c) при комнатной температуре от 0.6 ГПа до 1.35 ГПа.

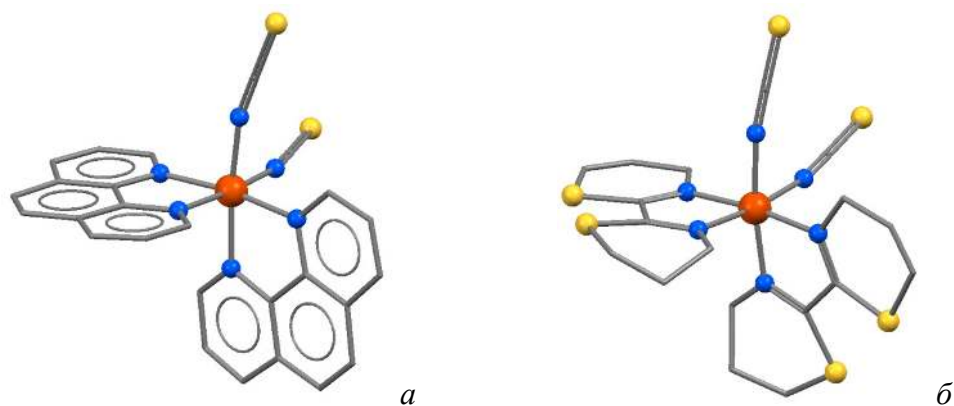


Рисунок 6. Строение молекул $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ (а) и $[\text{Fe}(\text{Btz})_2(\text{NCS})_2]$ (б).

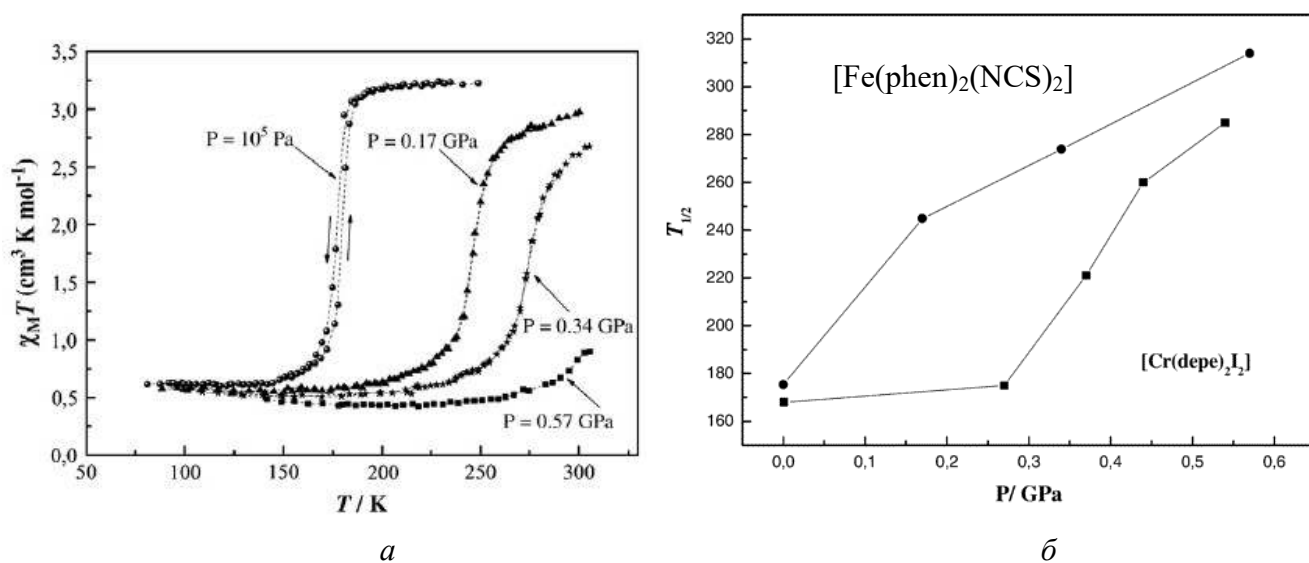


Рисунок 7. (а) Температурная зависимость $\chi_M T$ при различных значениях внешнего давления и (б) Зависимость температуры перехода ($T_{1/2}$) от давления для $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ -II. Линии добавлены для удобства восприятия. Заимствовано из [84].

Комплексы $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ -II и $[\text{Fe}(\text{btz})_2(\text{NCS})_2]$, где btz – 2,2'-бис-4,5-дигидротиазин, изоструктурны (см. рис. 6) [71]. Их кристаллические структуры образованы слоями молекул, параллельными плоскости (001). Охлаждение и повышение давления оказывают сходное влияние на структуры (рис. 8): наиболее заметные внутримолекулярные изменения по сравнению со структурой в обычных условиях заключаются в сокращении связей Fe–N в координационном

узле FeN_6 и приближении координационного полиэдра к идеальному октаэдру. Как отмечают авторы, влияние давления на структуру сводится к увеличению числа коротких (менее суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов) межмолекулярных контактов. Пользуясь наличием корреляции между долей молекул в HS-состоянии и объемом ячейки, авторы смогли разделить вклады спинового кроссовера (ΔV_{SC}) и «обычной» сжимаемости в уменьшение объема элементарной ячейки под давлением [71].

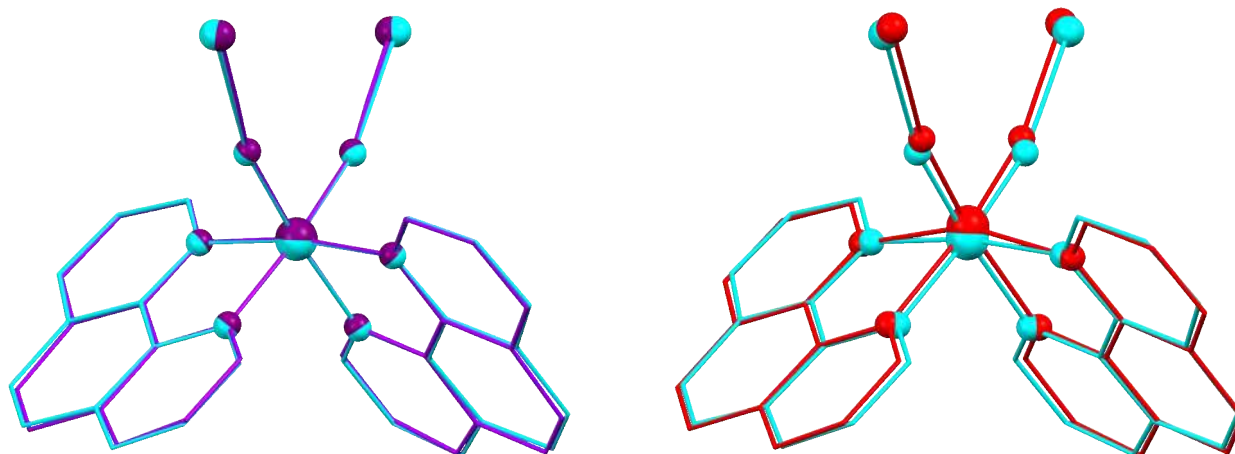


Рисунок 8. Наложение молекулярных структур $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]\text{-II}$ при ~ 295 К (красный), 30 К (голубой) и 1 ГПа (фиолетовый).

В работах [100,101] исследовалась серия из четырех комплексов $[\text{FeL}_2(\text{NCS})_2]$, где $L = \text{bipy}$, Btz , phen или dpp (дипиридо[3,2-*a*:2'3'-*c*]-феназин, см. рис. 6, 9), три первых из которых изоструктурны. Все комплексы демонстрируют спиновый кроссовер при охлаждении образцов при атмосферном давлении. Так у $[\text{Fe}(\text{btz})_2(\text{NCS})_2]$ спиновый переход плавный, растянутый на ~ 50 К и, следовательно, кооперативность перехода у него минимальна. Три остальных соединения демонстрируют резкий спиновый переход. Причём для $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$ – это резкий переход с гистерезисом шириной около 40 К. Из этих данных авторы сделали вывод, что кооперативность спинового перехода повышается в ряду $[\text{Fe}(\text{btz})_2(\text{NCS})_2] < [\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{NCS})_2]$, $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2] < [\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$ и предположили, что она коррелирует с силой межмолекулярных взаимодействий в кристалле. Однако установить истинную

причину высокой кооперативности перехода для $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$ и определить отвечающие за это микроскопические механизмы, удалось только после исследования влияния высокого давления на кристаллическую структуру [75,77]. Кроме того было показано, что $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$ обладает отрицательным коэффициентом температурного расширения (КТР) и отрицательным коэффициентом линейной сжимаемости (КЛС), которые определяются следующим образом: $\text{КТР} - \alpha_l = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_p$ и $\text{КЛС} - K_l = -\frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial p} \right)_T$, где l – размеры тела в некотором направлении (или параметр элементарной ячейки).

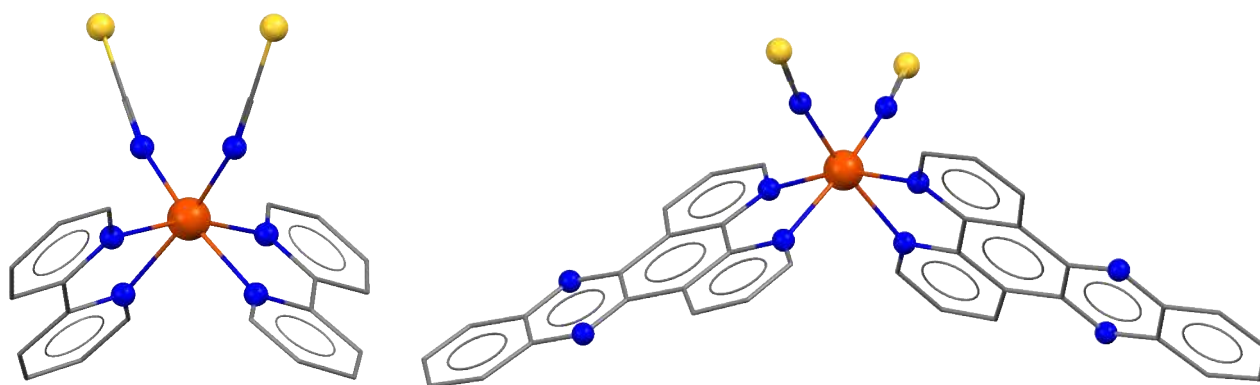


Рисунок 9. Строение молекул $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{NCS})_2]$ (слева) и $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]$ (справа).

Отрицательный КТР и КЛС демонстрируют как неорганические [102,103], так и органические [104] вещества. Причем некоторые соединения обладают сразу двумя из этих свойств, т.к. их появлению способствует наличие одного и того же структурного мотива. Хотя законы термодинамики не требуют, чтобы вещество с отрицательным КЛС обязательно обладало отрицательным КТР.

При атмосферном давлении $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$ демонстрирует резкий SCO с гистерезисом 40 К ($T_{C\downarrow} = 123$ К, $T_{C\uparrow} = 163$ К) [75]. Очень резкий спиновый переход сопровождается изоструктурным фазовым переходом. Примечательно, что уменьшение объема элементарной ячейки в результате SCO при переходе HS→LS в данном случае весьма незначительно (0.1%) [105], что резко контрастирует с обычными значениями 2–10% [79] и объясняется анизотропией структурной перестройки, сопровождающей спиновый переход. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния авторы смогли показать, что

повышение давления до 2.87 ГПа при комнатной температуре полностью переводит образец в LS состояние.

При атмосферном давлении охлаждение $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$ от 275 до 150 К приводит к уменьшению объема элементарной ячейки (2%) и параметра b (на 3%), однако при этом удлиняется параметр a (на 1%). Таким образом, для данного соединения КТР вдоль направления a отрицательный, а его абсолютная величина, как подчеркивают авторы, сравнима с наибольшими из опубликованных величин отрицательных КТР (от -120 до $-130 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Далее в процессе вызванного охлаждением ниже 150 К перехода из HS в низкоспиновую низкотемпературную фазу LS_T наблюдается сокращение на 3.5% параметра a элементарной ячейки, тогда как параметр b существенно увеличивается (13.9%) [105]. По мнению авторов, наблюдаемая динамика связана с изменением угла между плоскостями dpp лигандов, величина которого уменьшается от $107.22(5)^\circ$ в обычных условиях до $92.4(1)^\circ$ при охлаждении до 90 К. Тогда как при увеличении давления наблюдается противоположное изменение: величина угла возрастает до $120.1(3)^\circ$ при 2.48 ГПа (рис. 10). После снятия давления этот угол уменьшается до $107.19(7)^\circ$, т.е. до исходного значения. Структура низкоспиновой фазы высокого давления LS_P существенно отличается от низкотемпературной LS_T -фазы, однако, судя по длинам связей Fe–N, спиновое состояние Fe(II) – LS в обоих случаях [75].

Итак, наличие гибкого фрагмента в структуре является причиной проявления существенных отрицательных КТР и КЛС $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]$ – достаточно редкого явления для магнитоактивных КС. Таким образом, детальный анализ компрессионных [75] и температурно-индуцированных [105] трансформаций структуры $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$ необходим для понимания влияния структурных аспектов на свойства соединения – эффект спинового перехода и отрицательного КЛС.

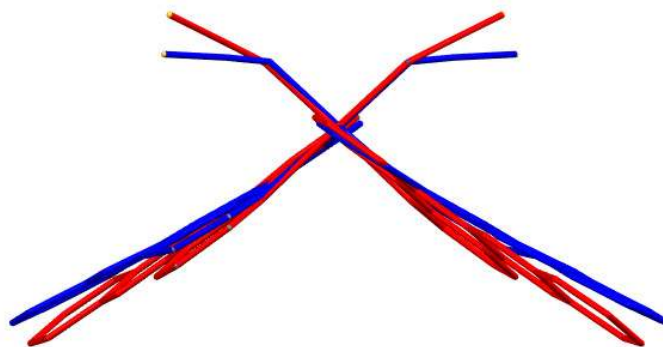


Рисунок 10. Трансформация молекулы $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]$ под влиянием давления на проекции на плоскость (001) (красная молекула – структура при атмосферном давлении; синяя – при 2.48 ГПа). Молекулы растворителя и атомы водорода не показаны.

Еще один эффект, который может быть вызван повышением давления, – это эффект стабилизации высокоспинового состояния, наблюдавшийся при изучении 2D полимера $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (btr = 4,4'-бис-1,2,4-триазол, рис. 11) [106]. Основные изменения магнитных свойств данного соединения при повышении давления сводятся к следующему: спиновые переходы как при нагревании, так и при охлаждении становятся более плавными и смещаются в область более высокой температуры. Ширина петли гистерезиса уменьшается и окончательно он исчезает при ~ 1 ГПа, одновременно с этим система демонстрирует неожиданный эффект стабилизации высокоспинового состояния под давлением (рис. 12). После сброса давления гистерезис восстанавливается, но значительное количество образца так и остаётся в высокоспиновом состоянии и в области низких температур; релаксация к исходному уровню ($\sim 30\%$) занимает около 175 часов при комнатной температуре [106].

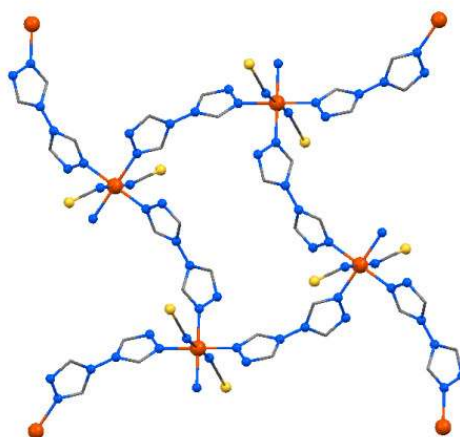


Рисунок 11. Фрагмент полимерного слоя в структуре $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

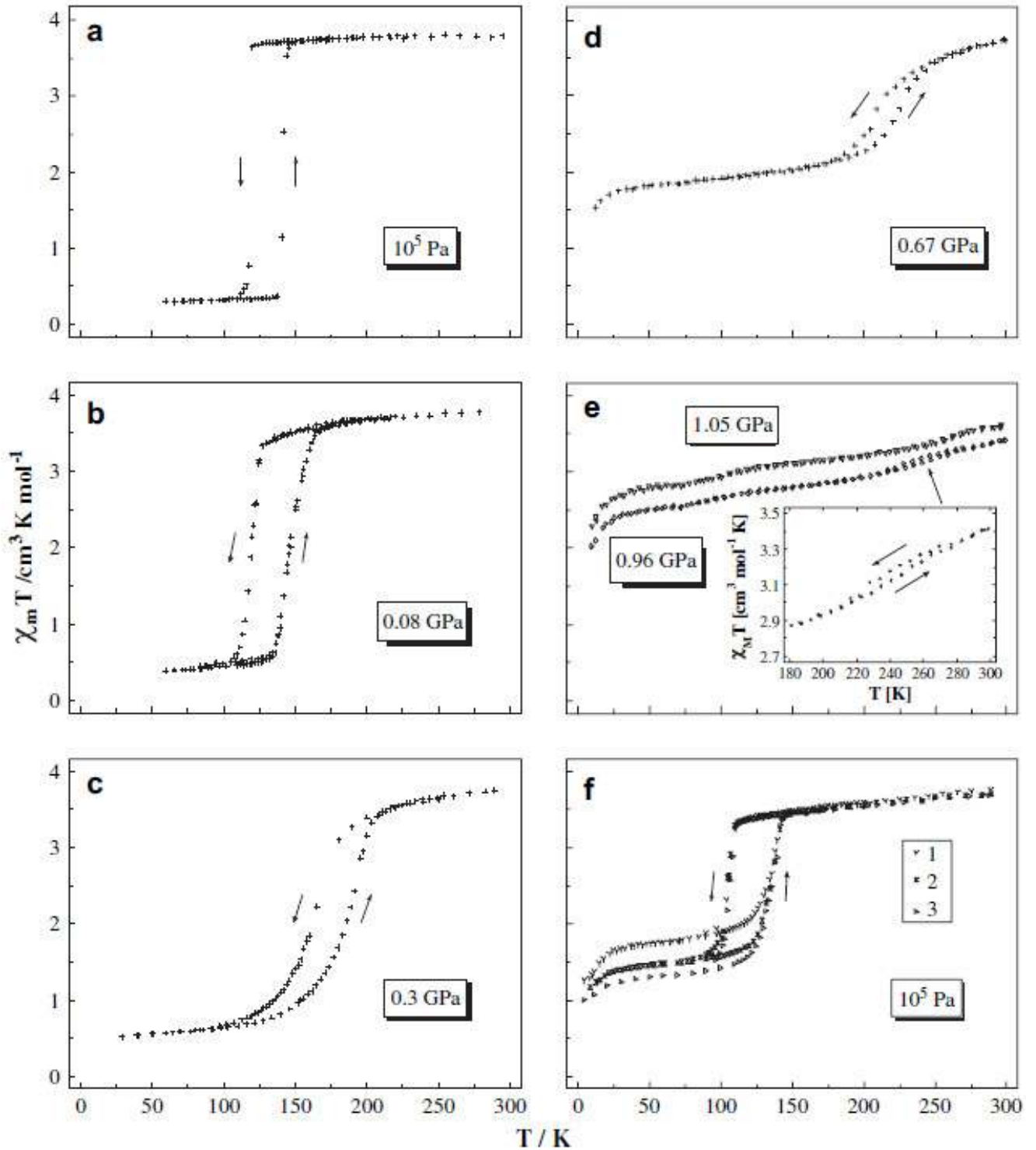


Рисунок 12. Магнитные свойства $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ под давлением. Заимствовано из [106].

Возможность регулирования температуры спинового перехода действием внешнего давления была продемонстрирована также на примере координационного полимера $\text{Cs}\{[\text{Fe}(3\text{-CNpy})_2][\text{Re}(\text{CN})_8]\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3-CNpy = 3-цианопиридин, рис. 13) [107]. Его кристаллическая структура образована слоями

из связанных цианидными мостиками ионов Fe^{2+} и Re^{5+} , между которыми располагаются ионы Cs^+ . Для $\text{Cs}\{[\text{Fe}(\text{3-CNpy})_2][\text{Re}(\text{CN})_8]\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ был зарегистрирован двухступенчатый спиновый переход с гистерезисов для обеих ступеней, что указывало на его высокую кооперативность. Авторы объяснили этот эффект наличием в структуре двух кристаллографически независимых фрагментов $\{\text{Fe1}\}$ и $\{\text{Fe2}\}$, для которых короткие контакты с межслоевыми ионами Cs^+ были существенно разными.

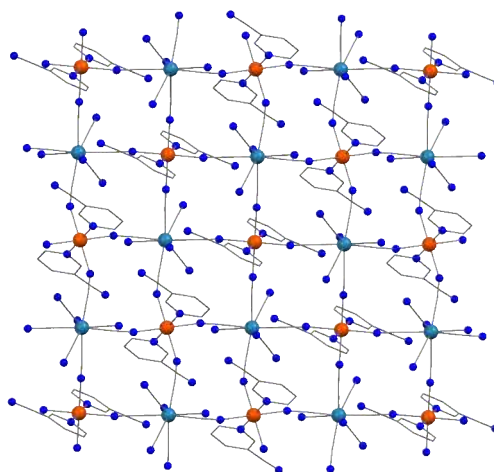


Рисунок 13. Структура полимерного слоя $\{[\text{Fe}(\text{3-CNpy})_2][\text{Re}(\text{CN})_8]\}$.

Отметим, что октацианометаллаты достаточно часто используются в качестве эффективных строительных блоков при синтезе молекулярных наноманетиков. Причем такие соединения способны демонстрировать не только спиновый переход, но и, к примеру, свойства фотоманетиков, пиро- и сегнетоэлектриков, ионных проводников. Для ряда из них изучено влияние давления на физико-химические свойства и показано, что приложение давления может приводить как к повышению T_c , так и подавлению магнитного упорядочения из-за проявления эффекта спинового перехода [76,108,109]. Особый интерес представляет исследование многофункциональных магнитных материалов, сочетающих в себе несколько свойств, например, спиновый переход и светочувствительность. Примеры соединений, в которых многофункциональность проявляется лишь под воздействием внешнего давления, встречаются реже. Именно такое явление демонстрирует рассмотренный ниже

координационный полимер, содержащий Fe(II) и Nb(IV) и проявляющий свойства фотомagnита. С момента своего открытия явление фотомagnетизма [110] привлекает внимание многих исследователей, так как, в отличие от традиционных магнитов на основе металлов, их сплавов или оксидов, на спиновое состояние и намагниченность такого соединения можно воздействовать светом. Большинство из исследованных фотомagnитов принадлежат к одному из двух классов: фотомagnит со спиновым переходом [111–113] или фотомagnит с переносом заряда [114–116]. Принцип действия первых основывается на светоиндуцированном захвате возбужденного спинового состояния (эффект LIESST) [117], за счёт которого происходит переключение между низкоспиновым LS и высокоспиновым HS состоянием спина иона металла. Во втором случае – это перенос электрона между двумя металлоцентрами.

Полимер $\{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Pz})_4]_2[\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Fe–Nb; рис. 14), где Pz – пиразол, и изоструктурный ему комплекс $\{[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Pz})_4]_2[\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Mn–Nb) при атмосферном давлении не являются фотомagnитами и не проявляют эффект спинового перехода [76,118]. При приложении давления относительное сжатие Fe–Nb комплекса заметно превосходит сжатие Mn–Nb аналога, для которого состояния с разной спиновой мультиплетностью не характерны. Компрессионно-индуцированное сокращение объема элементарной ячейки и длин связей Fe–N типично для соединений, проявляющих СП: расстояния Fe–N_{CN} и Fe–N_{Pz}, равные при атмосферном давлении соответственно 2.198(3) и 2.171(2) Å сокращаются при 2.88 ГПа до 1.953(13) и 1.91(6) Å. Сжатие сопровождается пьезохромизмом: под давлением образец изменяет цвет с розового на тёмно-синий [76].

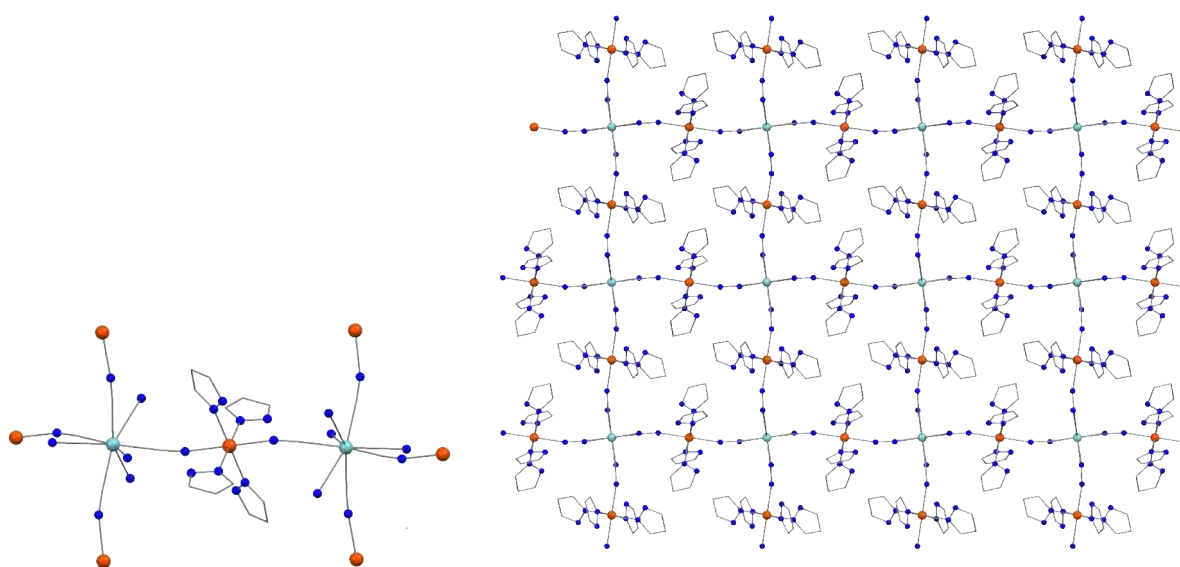


Рисунок 14. Фрагмент структуры полимера Fe–Nb (слева) и проекция алмазоподобной структуры Fe–Nb на плоскость (001) (справа).

Что касается магнитных свойств Fe–Nb комплекса – при атмосферном давлении в области низких температур он является ферримагнетиком. Повышение давления до 0.3–0.5 ГПа не вызывает заметного изменения магнитных свойств соединения, приводя лишь к понижению температуры упорядочения. По мере повышения давления постепенно увеличивается доля ионов Fe^{2+} в LS-состоянии. При давлении выше 0.5 ГПа изменяется характер магнитного упорядочения с ферримагнитного на антиферромагнитный: исчезает спонтанная намагниченность. При давлении выше 0.8 ГПа переход в антиферромагнитное состояние постепенно размывается и при 1.0 ГПа совсем исчезает: во всём исследованном диапазоне температур соединение ведёт себя как парамагнетик. При проведении фотомагнитных измерений под давлением в диапазоне давлений 0.6–1.0 ГПа наблюдалось увеличение намагниченности образца сразу после начала облучения. Так, при 0.6 ГПа при 2 К в поле 100 Э намагниченность за 20 минут возрастала в 2.7 раза. При давлении выше 1 ГПа фотомагнитный эффект полностью подавлялся. Таким образом, при давлении порядка 0.6–1.0 ГПа облучение светом восстанавливает дальний магнитный порядок в Fe–Nb комплексе в результате возвращения ионов Fe^{2+} в высокоспиновое состояние за счет LIESST эффекта. В результате восстанавливается и обмен по каналам

$-\text{Nb}^{\text{IV}}-\text{CN}-\text{Fe}^{\text{II}}-$, который и приводит к магнитному упорядочению фотоиндуцированной фазы [76].

Таким образом, для соединений, проявляющих эффект спин-кроссовера, надежно установлено, что влияние давления не сводится к изменению T_c , но может вызывать стабилизацию высокоспинового состояния и проявление таких эффектов, как пьезохромизм и фотомагнетизм. Анализ компрессионно-индуцированных изменений структуры является важным шагом для понимания влияния структурных аспектов на свойства соединения.

1.3. Влияние давления на структуру и свойства мономолекулярных магнетиков

Стимулирующим фактором для проведения экспериментов с мономолекулярными магнетиками (SMM) под давлением служит построение корреляций структура–свойство с целью разработки эффективных подходов для дизайна новых SMM [119,120]. Так изучив строение и магнитные свойства $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Rsao})_6(\text{R}'\text{CO}_2)_2(\text{L})_{4-6}]$, где Rsao^{2-} = дианион салицилальдоксима, авторы показали, что варьированием заместителей R и R' можно ступенчато изменять значение основного спинового состояния комплексов S от 4 до 12, и таким образом увеличивать энергетический барьер переориентации намагниченности [121]. Переход от антиферромагнитного к ферромагнитному обмену, по заключению авторов, связан с величиной торсионного угла Mn-N-O-Mn: значение угла более 31° соответствует ферромагнитному обмену, менее – антиферромагнитному.

Исследование $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Etsao})_6(\text{O}_2\text{CPh}(\text{Me})_2)_2(\text{EtOH})_6]$ и $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Etsao})_6(\text{O}_2\text{C-naphth})_2(\text{EtOH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (рис. 15) при повышенном давлении позволило выявить качественные корреляции между компрессионно-индуцированными изменениями структуры и магнитных свойств этих соединений [122]. По результатам измерения мнимой компоненты магнитной

восприимчивости (χ_M'') и параметров петли гистерезиса было установлено, что нагружение образца существенно снижает величину барьера изменения намагниченности и ослабляет обмен между ПМЦ. Кроме того, показано, что повышение внешнего давления может приводить к тем же эффектам, что и химическая модификация полиметаллического ядра молекулы.

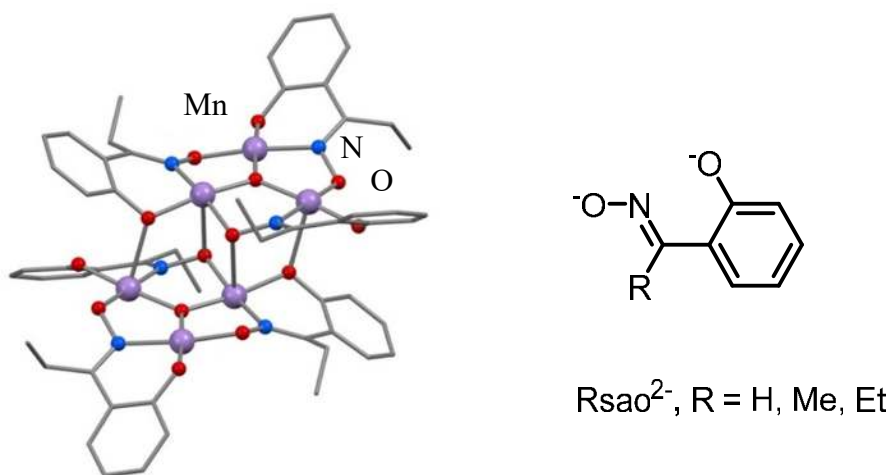


Рисунок 15. Строение фрагмента $\{\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Etsao})_6\}$ (слева) и Rsao^{2-} (справа).

При исследовании трёхъядерного соединения Mn(II/III) $[\text{Mn}_3(\text{Hcht})_2(\text{bipy})_4](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O} \cdot 2\text{MeCN}$ (H_3cht – *цис,цис*-1,3,5-циклогексантриол) (рис. 16) был обнаружен редкий случай десольватации образца, вызванный приложением внешнего давления – даже при минимальном реализованном в данном исследованном давлении в 0.16 ГПа молекулы растворителя удалялись из твердой фазы [123]. На месте элиминированных молекул растворителя оставались полости, которые постепенно сжимались при дальнейшем повышении давления (объём полостей ~9% объема ячейки при 0.16 ГПа и ~5.5% при 1.25 ГПа). Большинство геометрических параметров самого полиметаллического ядра при повышении давления практически сохранялись. В результате изменение давления слабо отражается на магнитном поведении $[\text{Mn}_3(\text{Hcht})_2(\text{bipy})_4](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O} \cdot 2\text{MeCN}$, т.к. характер обменных взаимодействий между ПМЦ зависит от геометрии полиметаллического ядра, что было показано для ряда сходных по строению соединений [124–126].

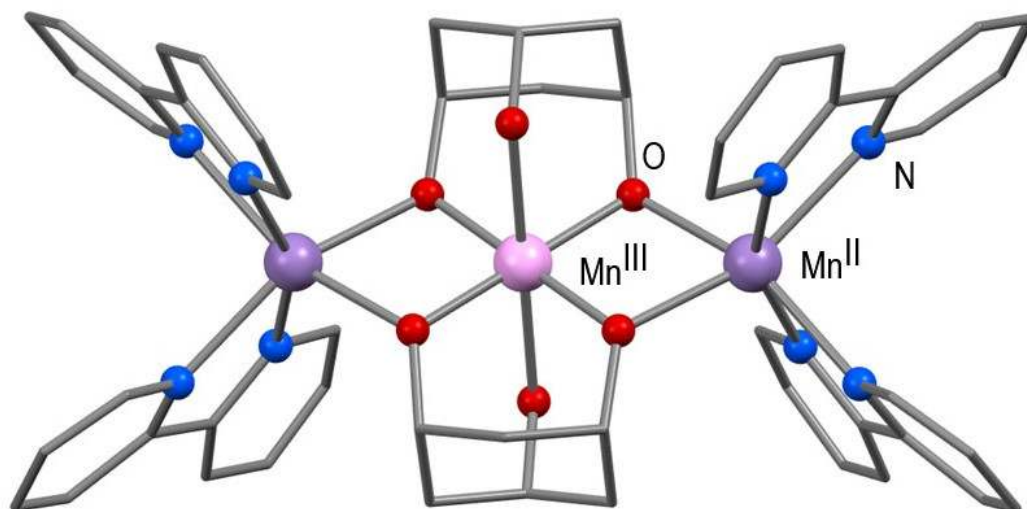


Рисунок 16. Строение комплексного катиона $[\text{Mn}_3(\text{Hcht})_2(\text{bpy})_4]^{3+}$.

Моноядерный SMM $(\text{PPh}_4)_2[\text{Co}(\text{SPh})_4]$ (рис. 17) демонстрирует медленную релаксацию намагниченности [127]. Повышение давления приводит к плавному сокращению объема межмолекулярных пустот (областей с низкой электронной плотностью) и изменению геометрии молекулы данного соединения. Наиболее значимое влияние на магнитные свойства оказывает сокращение длин связей Co–S и изменение углов S4–Co–S2 и S1–Co–S3. При помощи *ab initio* расчетов методом NEVPT2 было показано как изменяется разница в энергии орбиталей $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy} . Расщепление d-орбиталей в целом уменьшается с ростом давления, причем определяющее влияние на величину D , характеризующую магнитную анизотропию, оказывает именно изменение углов S–Co–S. Уже при атмосферном давлении эти углы существенно меньше идеального значения в 109.5° . При давлении более 1 ГПа они уменьшаются еще на $\sim 5^\circ$, что оказывается достаточно для того, чтобы вызвать удвоение величины D за счёт сближения энергий $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy} орбиталей. Кроме влияния углов S–Co–S и длин связей Co–S, было теоретически исследовано влияние второй координационной сферы, показавшее важность разворота фенильных колец. В результате был найден путь к рациональному дизайну SMM с бóльшей величиной анизотропии, суть которого заключается в использовании бидентатных серосодержащих лигандов, которые зафиксируют оптимальные углы S–Co–S [127].

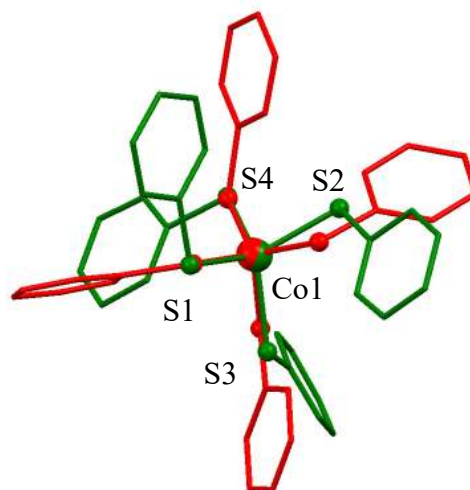


Рисунок 17. Строение аниона $[\text{Co}(\text{SPh})_4]^{2-}$ при 10^{-4} ГПа (зеленый цвет) и 9.2 ГПа (красный).

1.4. Влияние давления на свойства органических радикалов и комплексов с переходными металлами

По сравнению с традиционными магнитными материалами органические ферромагнетики обладают рядом преимуществ: они намного легче, не проводят электрический ток, прозрачны, их синтез может быть реализован при обычной температуре из раствора. Во многом, перечисленные преимущества справедливы и для комплексов переходных металлов с органическими радикалами, что обуславливает непроходящий интерес к синтезу данных соединений и детальному исследованию их свойств. Исследования структуры указанных соединений под давлением дают ценную информацию, как в контексте установления влияния внешнего давления на протекание фазового перехода, так и для построения магнито-структурных корреляций.

1.4.1. Органические радикалы

Исследования влияния давления на структуру и свойства твердых фаз органических радикалов, даже если они не демонстрируют фазовый переход, представляют интерес с точки зрения построения корреляций структура-свойство,

так как зачастую небольшая вариация состава может привести к образованию другой кристаллической упаковки и, соответственно, другому магнитному поведению вещества, что осложняет построение корреляций. Поэтому подход с изучением трансформаций структуры при плавном изменении давления позволяет получить важные данные для построения магнитно-структурных корреляций.

Начатые еще в конце 80-х годов прошлого века работы по изучению влияния давления на температуру магнитного упорядочения или обменные взаимодействия в кристаллах органических радикалов немногочисленны, и в них практически нет данных о происходящих изменениях в кристаллической структуре [128–138]. Комбинированные исследования методами магнетохимии и порошкового РСА под давлением весьма редки [139,140]. В ряде публикаций приведены данные по изменению под давлением структур органических парамагнетиков (соль анион-радикала с органическим катионом [141] и бисдитиазолильные радикалы [142,143], образующие в твердой фазе димеры), однако в них нет данных по магнитным свойствам данных соединений.

Томсон с соавторами смогли установить причину компрессионно-индуцированного повышения температуры магнитного упорядочения (T_c) β -фазы дитиазолильного радикала DTZ (рис. 18а), благодаря исследованию изменений структуры данного соединения методом порошкового РСА под давлением [139]. Повышение давления до 2.16 ГПа вызывает разворот гетероциклических фрагментов на $\sim 25^\circ$, а также сокращение контактов S...N между парамагнитными фрагментами на 0.3 Å (от 3.488(3) Å при 10^{-4} ГПа до 3.180(2) Å при 2.16 ГПа). Сближение ПМЦ провоцирует рост межмолекулярных антиферромагнитных обменных взаимодействий (от -32.2 до -118.4 см^{-1}), что и приводит к увеличению T_c от 36 до 70 К в диапазоне давления 0–2.16 ГПа.

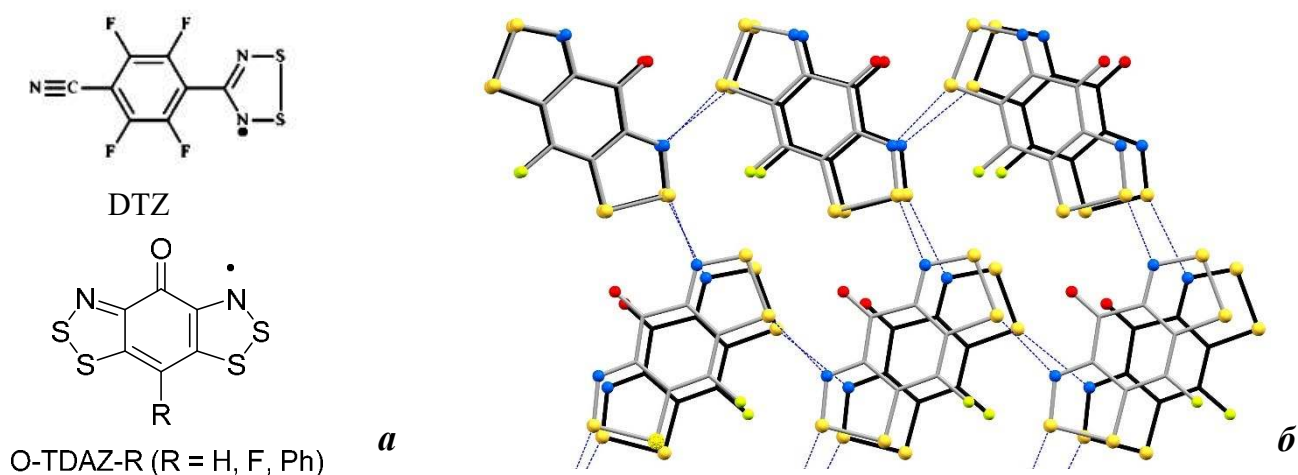


Рисунок 18. Схема строения радикалов DTZ и O-TDAZ-R, где R = H, F, Ph (a). Смещение молекул O-TDAZ-F в слое при повышении давления: атмосферное давление – черный цвет связей, 8.9 ГПа – серый (б). Цвета атомов: S – желтый, O – красный, N – синий, F – светло-зеленый. Пунктиром показаны наиболее короткие контакты.

Исследование кристаллической структуры и проводимости трех оксобензолбисдитиазолильных радикалов O-TDAZ-R (R = H, F, Ph, см. рис. 18a) в диапазоне давления 0–15 ГПа показали, что O-TDAZ-H претерпевает два структурных фазовых перехода, тогда как для O-TDAZ-R (R = F, Ph) фазовые переходы не наблюдаются [140]. Изменения в структурах всех O-TDAZ-R связаны со сдвигом молекул в слое (см. рис. 18б) и сокращением расстояний между параллельно расположенными молекулами из соседних слоев. Так, в O-TDAZ-F они уменьшаются от 3.153 Å при атмосферном давлении [144] до 2.787 Å при 8.9 ГПа [140]. При понижении температуры все три радикала упорядочиваются как слабые антиферромагнетики, но этот эффект пропадает при давлении ~1.5 ГПа. Так для O-TDAZ-F магнитная восприимчивость и температура упорядочения существенно сокращаются при повышении давления в результате возрастания антиферромагнитного обмена или же в результате проявления эффектов фрустрации. Тогда как при комнатной температуре электропроводность этих радикалов быстро увеличивается с ростом давления.

Два бисдитиазолильных радикала BTZR-Et и BTZR-Me кристаллизуются в виде двух полиморфных модификаций: кристаллы α -фазы содержат радикальные частицы, тогда как кристаллы β -фазы образованы димерами, в которых парамагнитные центры компенсируют друг друга вследствие образования

четырёхцентровой шестиэлектронной $S \cdots S - S \cdots S$ связи (рис. 19). Приложение внешнего давления ~ 0.8 ГПа, облучение светом ($\lambda = 650$ нм) при низкой температуре или нагрев до 380 К при атмосферном давлении вызывает диссоциацию димеров β -BTZR-Et с образованием пары радикалов [145]. Это подтверждается данными монокристалльного РСА для образца после облучения, магнетохимическими измерениями при атмосферном давлении, а также данными порошковой дифракции при повышенном давлении. Димеры β -BTZR-Me, напротив, не разрушаются при температурах вплоть до 400 К и давлениях до 8 ГПа, и только облучение при низкой температуре способно вызвать их диссоциацию [142,143].

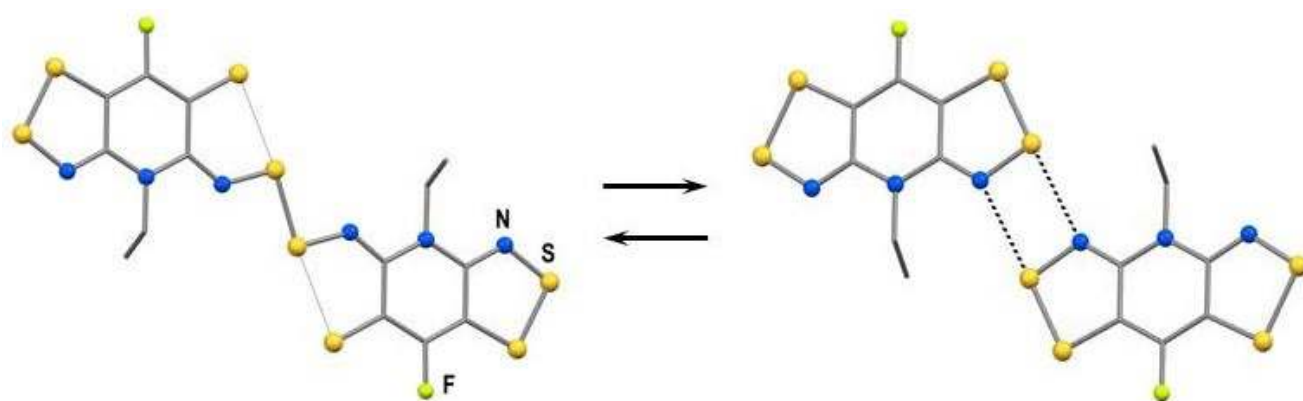


Рисунок 19. Димеры, связанные $S \cdots S - S \cdots S$ σ -связью, в β -фазе BTZR-R (R = Me, Et) (слева) и пара радикалов, образовавшаяся под действием давления в 0.98 ГПа на β - BTZR-Et; пунктиром выделены короткие N...S контакты; атомы Н не показаны.

В структуре 4-циано-N-метилпиридиниевой (4-CN) соли анион-радикала 5,6-дихлор-2,3-дицианосемихинона (DDQ) анион-радикалы располагаются стопками, в которых можно выделить димеры с расстояниями 2.922 Å между их плоскостями и 3.488 Å между соседними димерами (расстояния между центроидами {C6} анион-радикалов 3.533 и 4.051 Å, рис. 20) [141]. Изучая термоиндуцируемые трансформации этой структуры, авторы установили наличие фазового перехода в области 210→240 К, который был зарегистрирован по изломам на температурной зависимости изменения параметров (b и c) и объема элементарной ячейки, и показали, что он заключается в расширении структуры вдоль направления стопок. Приложение давления до 2.00 ГПа приводит к

быстрому сокращению междимерного расстояния, тогда как внутридимерное меняется гораздо меньше. При 2.55 ГПа они становятся практически равными. В итоге к достигнутому максимальному в данном исследовании давлению – 6 ГПа – внутридимерное межплоскостное расстояние остается практически равным таковому в обычных условиях ($\sim 2.93 \text{ \AA}$), а междимерное сокращается более чем на 0.7 \AA достигая $2.756(5) \text{ \AA}$, что почти совпадает с теоретически предсказанным кратчайшим межплоскостным расстоянием для такого расположения радикалов. Авторы отмечают, что если рассматривать взаимодействие между радикалами в димере как нелокализованное двухэлектронное многоцентровое связывание со значительным ковалентным вкладом [146], то в данном соединении с увеличением давления этот вклад существенно возрастает, что согласуется с результатами расчетов методом DFT [147].

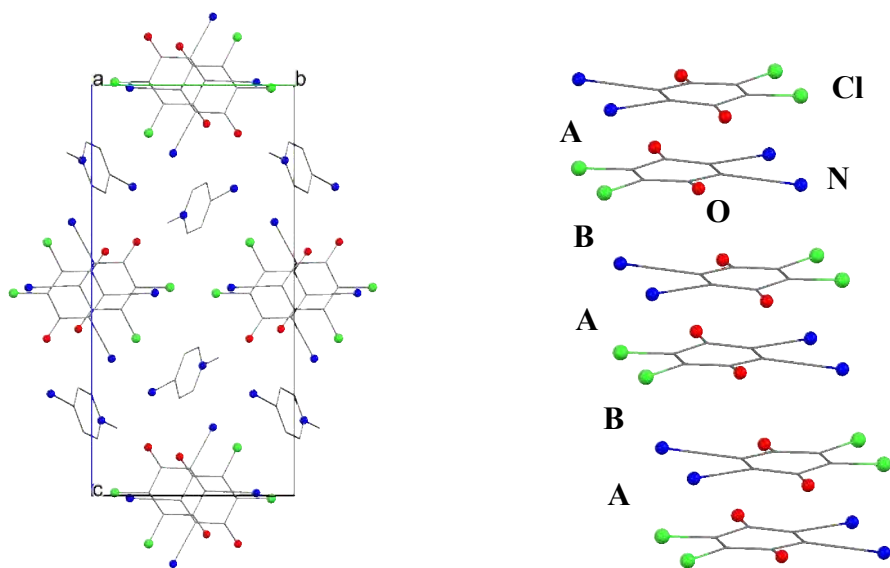


Рисунок 20. Проекция на плоскость (001) кристаллической структуры (4-CN)(DDQ) (слева). Стопка анион-радикалов DDQ из структуры (4-CN)(DDQ) (справа). Внутридимерные короткие контакты отмечены буквой А, а междимерные – В.

1.4.2. Комплексы переходных металлов с органическими парамагнитными лигандами, не проявляющие спиновый переход

Для КС переходных металлов с органическими парамагнитными лигандами, способных демонстрировать СП, исследования влияния давления на протекание

спинового перехода представляет фундаментальный интерес, тем более что часто СП сопровождается существенным изменением структуры.

Не менее важно и изучение воздействия давления на структуру и свойства КС переходных металлов с органическими парамагнитными лигандами, не проявляющих СП. Обычно для данных соединений методом магнетохимии исследуется влияние давления на обменные взаимодействия между ПМЦ и магнитное упорядочение при охлаждении [148–152]. Как правило, данные по исследованию изменений структуры под давлением для них, к сожалению, отсутствуют. В качестве примера рассмотрим одну из подобных работ. Было показано, что комплексы гексафторацетилацетоната Mn(II) – $Mn(hfac)_2$ – с 1,3-бис(N-трет-бутиламинооксил)бензолом и его 5-галогенопроизводными L^X ($X = H, F, Cl, Br$) $[Mn(hfac)_2L^X]$ являются молекулярными магнетиками цепочечного строения (рис. 21) [150,151]. Небольшие особенности взаимного расположения цепочек в твёрдой фазе $[Mn(hfac)_2L^X]$ приводят к тому, что при термомагнитном исследовании в обычных условиях $[Mn(hfac)_2L^H]$ и $[Mn(hfac)_2L^F]$ ведут себя как метамагнетики со слабым межцепочечным антиферромагнитным взаимодействием, а $[Mn(hfac)_2L^{Cl}]$ и $[Mn(hfac)_2L^{Br}]$ – как ферримагнетики со слабым межцепочечным ферромагнитным взаимодействием. Для метамагнетиков повышение гидростатического давления приводит к усилению межцепочечных антиферромагнитных взаимодействий и повышению T_N , тогда как ферримагнетик $[Mn(hfac)_2L^{Cl}]$ под давлением трансформируется в метамагнетик.

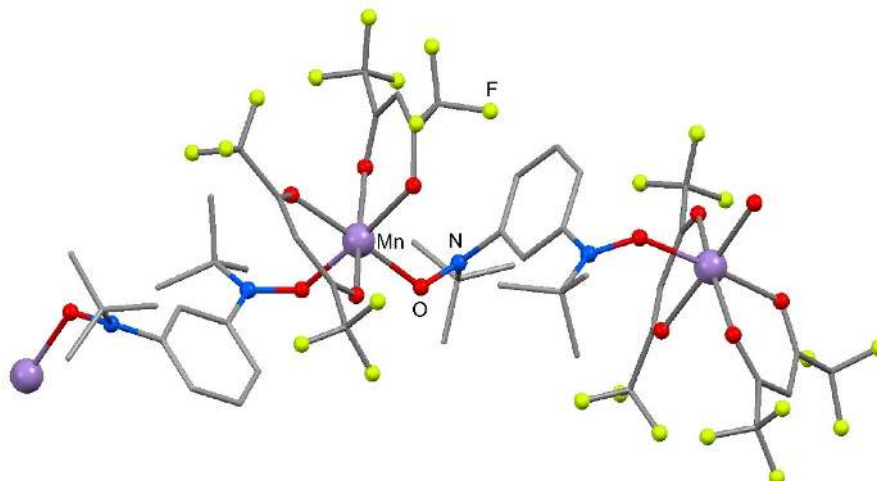


Рисунок 21. Фрагмент цепочки $[Mn(hfac)_2L^H]$. Атомы H не показаны.

1.4.3. Влияние давления на валентную таутомерию

В комплексах, проявляющих эффекты валентной таутомерии (VT), изменение температуры и/или давления может индуцировать внутримолекулярный перенос электрона с лиганда на металл, либо в обратном направлении [153–157]. Как и для комплексов, проявляющих классический спин-кроссовер, VT-переход может быть вызван также облучением видимым светом [158], приложением высоких магнитных полей до 250 Т при 4.2 К [159] и даже облучением мягким рентгеновским излучением [160]. В ряде случаев протекание VT может сопровождаться конверсией высокоспинового состояния иона металла в низкоспиновое (или наоборот), что некоторые авторы рассматривают как протекание двух процессов – спинового перехода для иона металла и последующего внутримолекулярного переноса электрона между ионом металла и редокс-активным лигандом [161].

Рассмотрим природу эффекта VT на примере комплексов Co с диоксоленовыми лигандами – наиболее изученного семейства KC, проявляющих VT. Данные KC могут существовать в виде таутомерных форм, различающихся спиновым и зарядовым состоянием Co (HS-Co^{II} и $\text{LS-Co}^{\text{III}}$), а также состоянием диоксоленового лиганда: SQ и Cat – парамагнитная семихинонатная и диамагнитная катехолатная формы диоксоленового лиганда соответственно. В связи с различием в распределении зарядов в таутомерах HS-Co^{II} -SQ и $\text{LS-Co}^{\text{III}}$ -Cat длины связей Co–O/N оказываются на 0.16–0.22 Å короче для $\text{LS-Co}^{\text{III}}$ формы, так как у иона кобальта в состоянии HS-Co^{II} больше заселённость e_g^* антисвязывающих орбиталей [162]. Движущей силой термоиндуцированного VT перехода в комплексах Co с диоксоленом является увеличение энтропии HS-Co^{II} -SQ по сравнению с $\text{LS-Co}^{\text{III}}$ -Cat за счёт более высокой плотности колебательных состояний, а также большего вырождения по спину. Таким образом, KC, проявляющие эффект VT, обладают сравнимыми возможностями для потенциального применения в качестве молекулярных переключателей и других элементов молекулярной электроники наряду с прочими соединениями,

демонстрирующими СП. Существенное различие длин связей в окружении атома Со в различных таутомерных формах КС Со с диоксоленовыми лигандами вызывает различие в молярном объеме, что обуславливает чувствительность данных соединений к давлению. Гидростатическое нагружение стабилизирует более плотную фазу, содержащую таутомерную форму LS-Co^{III}-Cat [162].

Обычно, явление VT под давлением исследуется методом магнетохимии [153,156], или спектроскопии EXAFS и XANES [155]; также необходимо упомянуть работу, в которой описано исследование влияния высокого внешнего давления на структуру трёхъядерного диоксоленового комплекса Со, правда, нагружение образцов не вызвало изменения зарядового или спинового состояния иона металла и лигандов [163]. Первый пример наблюдения VT под действием давления был опубликован в 1996 году: с использованием рентгеновской спектроскопии EXAFS и XANES была изучена конверсия в твердом состоянии [HS-Co^{II}(3,5-SQ)₂(phen)]·xSolv (Solv = толуол; x = 0, 1) в [LS-Co^{III}(3,5-SQ)(3,5-Cat)(phen)]·xSolv, где 3,5-SQ- и 3,5-Cat представляют собой семихинонатную и катехолатную формы 3,5-ди(*трет*-бутил)-*о*-бензохинона [155]. Было установлено, что при охлаждении [Co(3,5-SQ)₂(phen)]·Solv, содержащего HS-Co(II) ниже 215 К происходит внутримолекулярное перераспределение электронов, приводящее к комплексу LS-Co(III). При комнатной температуре длины связей Со–О и Со–N равны соответственно 2.08±0.02 и 2.13±0.02 Å, а при 200 К они существенно короче – 1.91±0.02 и 1.93±0.02 Å. Несольватированный комплекс не превращается в свой электромер вплоть до 2 К. Однако под давлением эффект VT наблюдается для обоих комплексов. Для [Co(3,5-SQ)₂(phen)]·Solv переход происходит в области 0.075-0.700 ГПа, тогда как для несольватированного [Co(3,5-SQ)₂(phen)] необходимо более высокое давление – 0.10–2.5 ГПа. Компрессионно- и термо-индуцированные VT-превращения для [HS-Co^{II}(3,5-SQ)₂(phen)]·xSolv обратимы [155].

Исследование кристаллической структуры трёхъядерного диоксоленового комплекса [Co₃(3,5-SQ)₂(^tBuCOO)₄(NEt₃)₂] в области температур 20–200 К не выявило заметного изменения структуры соединения, что указывает на

отсутствие внутримолекулярного переноса электрона между лигандом и ионом металла и согласуется с данными измерений магнитной восприимчивости, подтвердившими отсутствие эффекта VT [163]. Изучение кристаллической структуры при повышении давления до 2.5 ГПа показало, что ее отклик зависит от скорости роста давления. Если оно увеличивается до 2.6 ГПа постепенно, в структуре соединения практически ничего не меняется. Резкое же повышение давления до 2 ГПа вызывает структурный фазовый переход. В образующейся фазе высокого давления при сохранении симметрии объём элементарной ячейки вдвое больше исходного ($Z' = 2$), и в одной из двух кристаллографически независимых молекул происходит изменение способа координации одного мостикового лиганда ${}^t\text{BuCOO}$ с бидентатно-мостиковой на бидентатную мостиково-циклическую (рис. 22), в то время как другая молекула остается неизменной. При этом компрессионно-индуцированный структурный фазовый переход не влияет на спиновые и зарядовые состояния иона металла и лигандов [163].

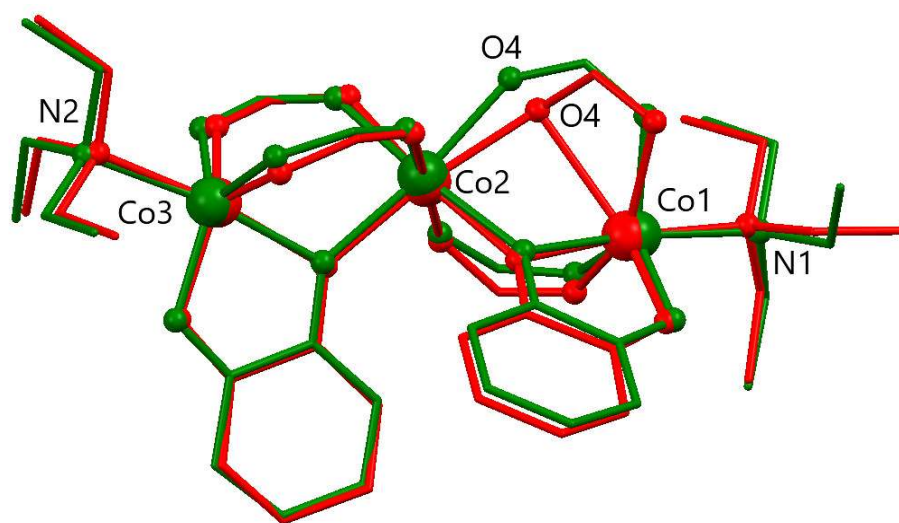


Рисунок 22. Изменение способа координации атома O4 мостикового лиганда при фазовом переходе в $[\text{Co}_3(3,5\text{-SQ})_2({}^t\text{BuCOO})_4(\text{NEt}_3)_2]$ (225 К, 10^{-4} ГПа – зеленый цвет) и (295 К, 1.35 ГПа – красный цвет). Атомы водорода и ${}^t\text{Bu}$ -группы скрыты для удобства восприятия.

1.5. Температурно- и компрессионно-индуцированные магнитно-структурные аномалии в дышащих кристаллах

1.5.1. Природа магнитно-структурных аномалий в кристаллах комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с нитроксильными радикалами

Среди КС $3d$ металлов с НР особо выделяются комплексы Cu^{2+} , кристаллы которых способны претерпевать обратимые сопряженные магнитно-структурные фазовые переходы без разрушения кристалла. По характеру зависимости эффективного магнитного момента ($\mu_{\text{эфф}}$) от температуры магнитные свойства КС $\text{Cu}(\text{II})$ с НР схожи со спиновыми переходами в комплексах $\text{Fe}(\text{II})$ [25]. Классический спин-кроссовер для иона Cu^{2+} (электронная конфигурация d^9) в комплексах с диамагнитными лигандами невозможен. Но при координации радикальных центров парамагнитных лигандов ионом Cu^{2+} образуются гетероспиновые обменные кластеры $\{>\text{N}-\text{O}\cdots\text{Cu}^{2+}\cdots\text{O}-\text{N}<\}$, содержащие два $\{>\text{N}-\text{O}\cdots\text{Cu}^{2+}\}$ или три парамагнитных центра $\{>\text{N}-\text{O}\cdots\text{Cu}^{2+}\cdots\text{O}-\text{N}<\}$ (рис. 23), и изменение величины $\mu_{\text{эфф}}$ связано с изменением общего спина гетероспинового кластера.

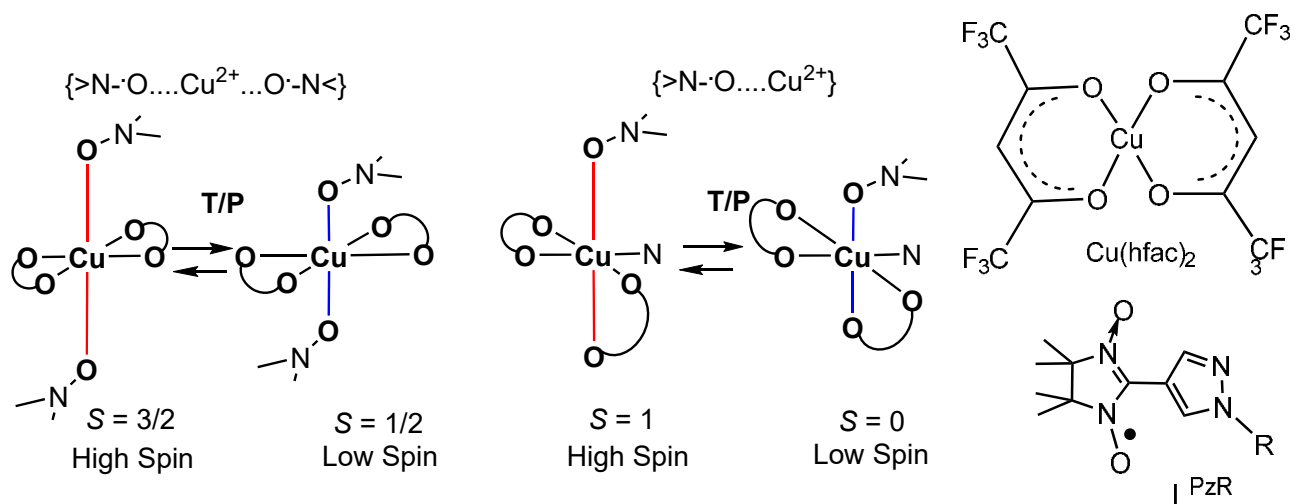


Рисунок 23. Обменные кластеры в комплексах $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с нитроксильными радикалами и их T/P-индуцированные трансформации.

Так как Cu^{2+} – это ян-теллеровский ион [164], для которого характерно координационное окружение в виде вытянутого октаэдра (квадратной бипирамиды), то радикал может быть координирован аксиально с расстояниями

$\text{Cu—O}_{\text{NO}} \approx 2.4\text{--}2.5 \text{ \AA}$, либо экваториально ($\text{Cu—O}_{\text{NO}} \approx 1.9 \text{ \AA}$). Обмен в гетероспиновом кластере существенно зависит от типа координации радикала: аксиальной координации соответствует слабый ферромагнитный обмен («слабосвязанное состояние») [14,15], а экваториальной – сильный антиферромагнитный («сильносвязанное состояние») [1].

Таким образом, фазовый переход обусловлен трансформацией окружения иона Cu^{2+} – сменой направления вытянутой ян-теллеровской оси, которая приводит к изменению характера обменного взаимодействия медь-радикал и, соответственно, величины μ_{eff} . Подобные переходы могут быть вызваны, как изменением температуры при атмосферном давлении, так и облучением, причем, как и для спин-кроссоверных комплексов Fe(II) , для комплексов Cu(II) с нитроксилами могут реализовываться такие явления, как тепловой гистерезис магнитных свойств, термохромизм и индуцированный светом захват спиновых состояний (LIESST эффект) [1,3,22,165–167]. Значительное обратимое изменение объема элементарной ячейки в процессе термоиндуцированного магнитно-структурного перехода, достигающее 10-13% стало основанием для названия серии комплексов гексафторацетилацетоната меди Cu(hfac)_2 с НР дышащими кристаллами – по аналогии с дыхательными движениями грудной клетки [1] и позволяет предполагать высокую чувствительность дышащих кристаллов к действию давления.

Фазовые переходы в дышащих кристаллах описаны в рамках феноменологической теории, разработанной д.ф.м.н. В. А. Морозовым (МГЦ СО РАН) [168–174] и применимой для описания процессов, протекающих в полимерно-цепочечных комплексах, позволяет учесть кооперативные эффекты, обусловленные влиянием соседних обменных кластеров в цепи друг на друга. Магнитные свойства кристалла моделируются эффективной упругой цепочкой ПМЦ, «связанных пружинами». При этом предполагается, что энергия обменных взаимодействий (J) в кластере зависит от его деформации (Δ), а энергия упругих взаимодействий между ПМЦ пропорциональна квадрату величины деформации «эффективной пружины», связывающей соседние ПМЦ в цепи (рис. 24).

Морозовым В. А. разработаны модели для описания однородных цепочек двухспиновых обменных кластеров (модель цепей голова-хвост) [168], цепей из чередующихся спиновых триад $\{>N-O-Cu^{2+}-O-N<\}$ и изолированных ПМЦ Cu^{2+} (модель цепей голова-голова) [171,172], рассмотрены теоретические аспекты взаимодействия цепей между собой [174]. Качественно показано, что магнитные свойства модельной цепочки очень чувствительны к вариации исходных обменных интегралов, которое может быть вызвано приложением внешнего давления, что в итоге приведёт к заметной модификации терромагнитных свойств соединения под давлением [173].

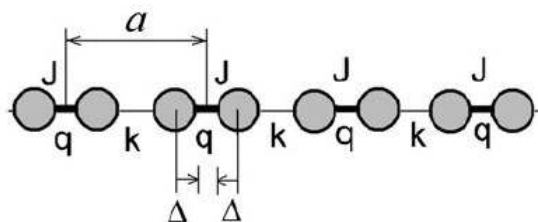


Рисунок 24. Модель цепи обменных кластеров (ПМЦ показаны серыми кругами). Обменное взаимодействие в кластере (J) считается зависимым от смещения ПМЦ (Δ): $J(\Delta) = J_0 - \epsilon\Delta$. Параметрами q и k обозначены коэффициенты упругости. Заимствовано из [168].

Как было показано Зуевой с коллегами, наблюдаемые изменения расстояния $Cu-O_{NO}$ при охлаждении дышащих кристаллов могут быть описаны в модели твердого раствора высоко- и низкотемпературной фаз. То есть наблюдаемое сокращение расстояния $Cu-O_{NO}$ – это проявление увеличения доли низкотемпературной фазы, для которой, как правило, обменные кластеры находятся в сильносвязанном состоянии с сильным антиферромагнитным обменом [16,175,176].

1.5.2. Трансформации структур комплексов $Cu(hfac)_2$ с нитроксилами, демонстрирующих магнитно-структурные аномалии при атмосферном давлении¹

Экспериментально аномалии магнитных свойств для КС $Cu(II)$ с НР впервые были обнаружены 28 лет назад [13]. За эти годы структурно и

¹ Здесь и далее: если величина приложенного давления не оговорена, все описания изменений в кристаллических структурах и магнитных свойствах относятся к атмосферному давлению.

Ситуация изменилась лишь в начале 2000-х годов, когда профессором В.И. Овчаренко с коллегами было обнаружено семейство КС $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с НР, кристаллы которых способны претерпевать *обратимые* сопряженные магнитно-структурные фазовые переходы без разрушения кристалла, в последствие названные «дышащими кристаллами» [3,7,8]. Механическая эластичность дышащих кристаллов, позволяющая пересекать точку фазового перехода без разрушения монокристалла, позволила проследить изменения в кристаллической структуре до и после точки фазового перехода и объяснить природу наблюдавшихся магнитно-структурных аномалий, и, кроме того, высказать предположения о перспективности данных соединений для практического применения.

С момента открытия семейства дышащих кристаллов были получены десятки комплексов, как молекулярного, так и полимерного строения, проявляющих такие эффекты [1,3,166,177–179,7–9,16–19,22] Это позволило детально изучить термоиндуцированные трансформации координационного окружения ионов Cu^{2+} и структур в целом, выявить и объяснить наблюдаемые магнитные аномалии, установить качественные корреляции между ними и строением парамагнитного лиганда и/или наличием сольватных молекул.

Особый интерес представляют полимерно-цепочечные комплексы $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с пиразолил-замещенными НР L^{PzR} и $\text{L}^{*\text{PzR}}$ (рис. 26а) состава $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}]$. Установлено, что кристаллические структуры комплексов с этими радикалами могут быть образованы цепочками двух типов – с мотивом «голова-хвост» (см. рис. 26б) и «голова-голова» (см. рис. 26в). В первых содержатся только двухспиновые обменные кластеры $\{>\text{N}-\text{O}\cdot-\text{Cu}^{2+}-\}$, а в цепях второго типа чередуются изолированные ПМЦ (Cu^{2+}) и трехспиновые обменные кластеры $\{>\text{N}-\text{O}\cdot-\text{Cu}^{2+}-\text{O}\cdot-\text{N}<\}$.

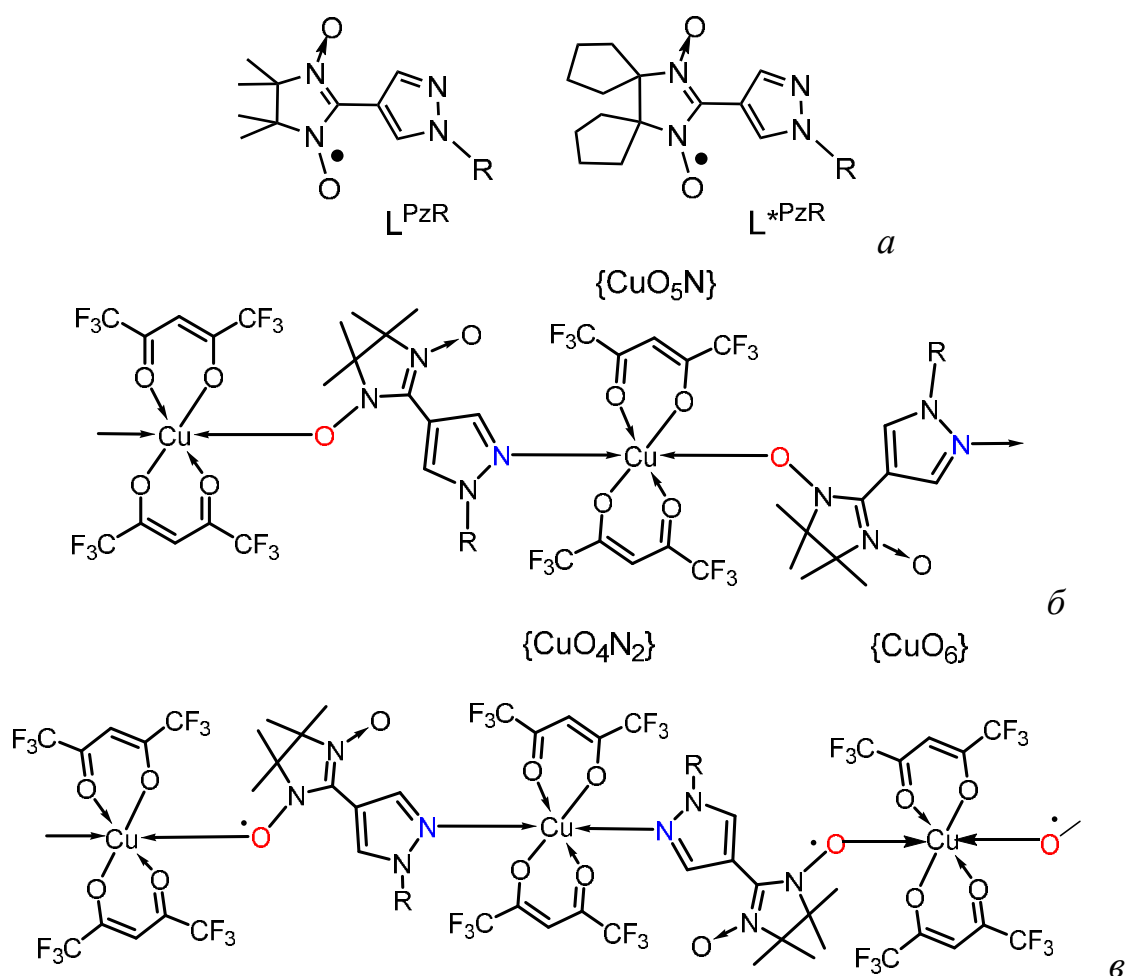


Рисунок 26. Схема строения нитроксидов L^{PzR} и L^{*PzR} (а) и цепочек с мотивом «голова-хвост» (б) и «голова-голова» (в).

Цепочечно-полимерные $[Cu(hfac)_2L^{PzR}]$ ($R = Me, Et, n-Pr, n-Bu, Allyl$ ($CH_2CH=CH_2$)) демонстрируют разнообразные магнито-структурные фазовые переходы при атмосферном давлении [8,16–19,177]. Среди них выделяются комплексы с L^{PzBu} , способные включать в структуру молекулы различных растворителей [16–19]. В работе [16] были рассмотрены сольваты полимерно-цепочечных комплексов с мотивом голова-голова $[Cu(hfac)_2L^{PzBu}] \cdot 0.5Solv$, где $Solv$ – линейные углеводороды, Et_2O и галогензамещенные углеводороды. Авторами было показано, что увеличение длины цепи $Solv$ на фрагмент CH_2 слишком сильно изменяет магнитные свойства, т.е. такой химический шаг слишком груб. Но если использовать галогензамещенные аналоги гексана и пентана $Solv = C_5H_{11}X$ и C_4H_9X и последовательно менять X на CH_3, Cl, Br, I , то достигается плавное изменение терромагнитных свойств. При переходе к

сольватам $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzBu}}] \cdot 0.5\text{Solv}$, где Solv – различные производные бензола [17], было обнаружено, что разворот молекулы Solv относительно гетероспиновых цепей коррелирует с протеканием перестроек в гетероспиновом кластере (рис. 27). Примечательно, что переход к ароматическим Solv с более разветвленными заместителями в кольце привёл к подавлению разворотов молекул Solv относительно гетероспиновых цепей и более плавному изменению величины эффективного магнитного момента с температурой [19].

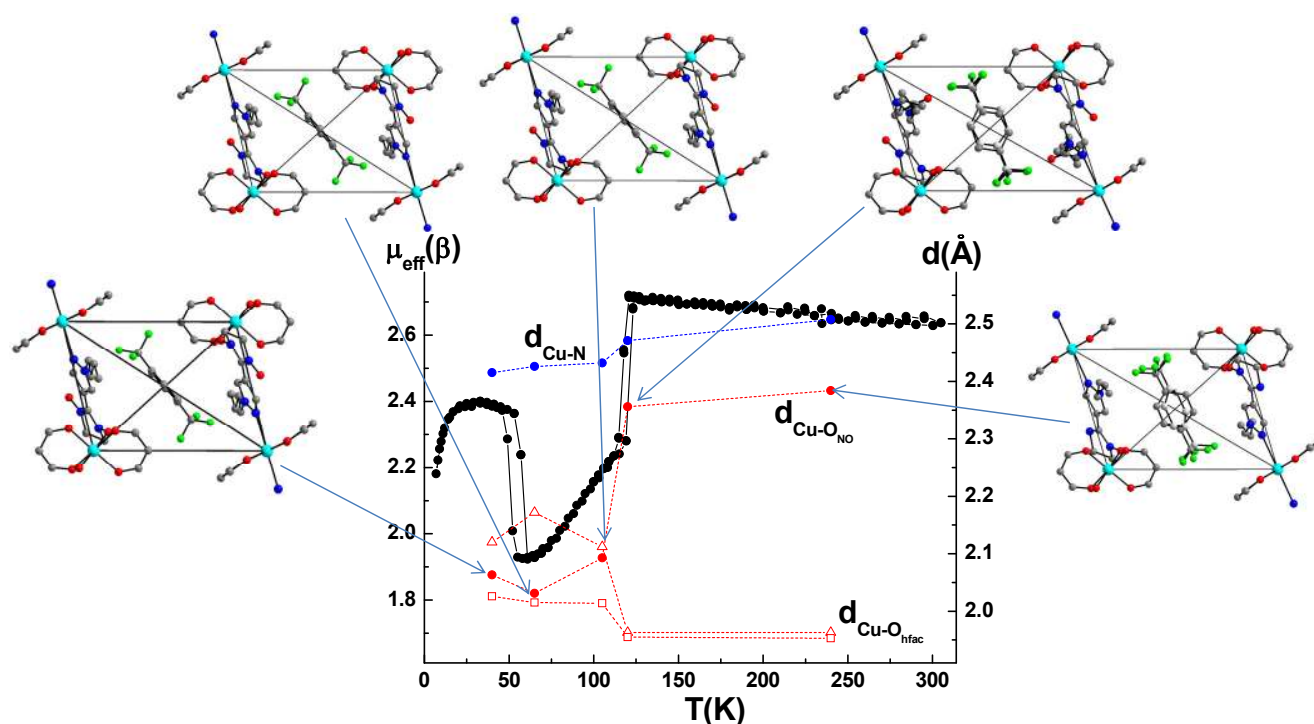


Рисунок 27. Термомагнитные свойства $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzBu}}]_{\infty} \cdot 0.5$ (1,4-(CF₃)₂-C₆H₄) (■). Красными значками отмечены значения температуры, при которых проводилось РСА исследование, и значения длин связей Cu–O_{NO} и Cu–O_{hfac}, синими – Cu–N.

1.5.3. Комплексы Cu(hfac)₂ с нитроксилами, демонстрирующие магнитно-структурные аномалии под давлением

То, что дышащие кристаллы способны при изменении температуры проявлять обратимый фазовый переход *без разрушения* монокристаллов, позволяло допустить, что такие переходы могут осуществляться при приложении внешнего гидростатического давления. Причем большое изменение объема элементарной ячейки предполагало аномально высокую чувствительность данных соединений к внешнему давлению. Как и для спин-кроссоверных соединений,

влияние давления на магнито-структурные аномалии в комплексах Cu(II) с L сводится в первом приближении к изменению температуры данного перехода (T_c) за счёт изменения разницы энергий между высокоспиновым (HS) и низкоспиновым (LS) состояниями на величину $p\Delta V$ (работу против сил внешнего давления в процессе фазового перехода) [77]. Обычно большей плотностью обладает низкоспиновое состояние, так что именно его стабилизирует приложение внешнего давления. Однако кроме простого смещения T_c , встречаются более нетривиальные эффекты, вызванные тем, что компрессионно-индуцированное изменение структуры качественно отличается от температурно-индуцированного.

Для молекулярного комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_3(\text{L}^{\text{Br}})_2$ с бирадикалом L^{Br} (рис. 28) приложение давления ~ 0.6 ГПа полностью подавляет магнитный переход [20,23], и комплекс сохраняется в виде высокотемпературной фазы во всем исследованном диапазоне температур 2-300 К. Причем отмечается, что уже погружение кристаллов данного комплекса в масло без приложения давления существенно меняет магнитные свойства. К сожалению, авторы указанной работы не проводили определение структуры комплекса при повышенном давлении, в связи с чем затруднительно объяснить причины подобного влияния давления на структурно-магнитные трансформации в $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_3\text{L}^{\text{Br}}_2]$, что подчеркивает необходимость проведения РС исследований при повышенном давлении.

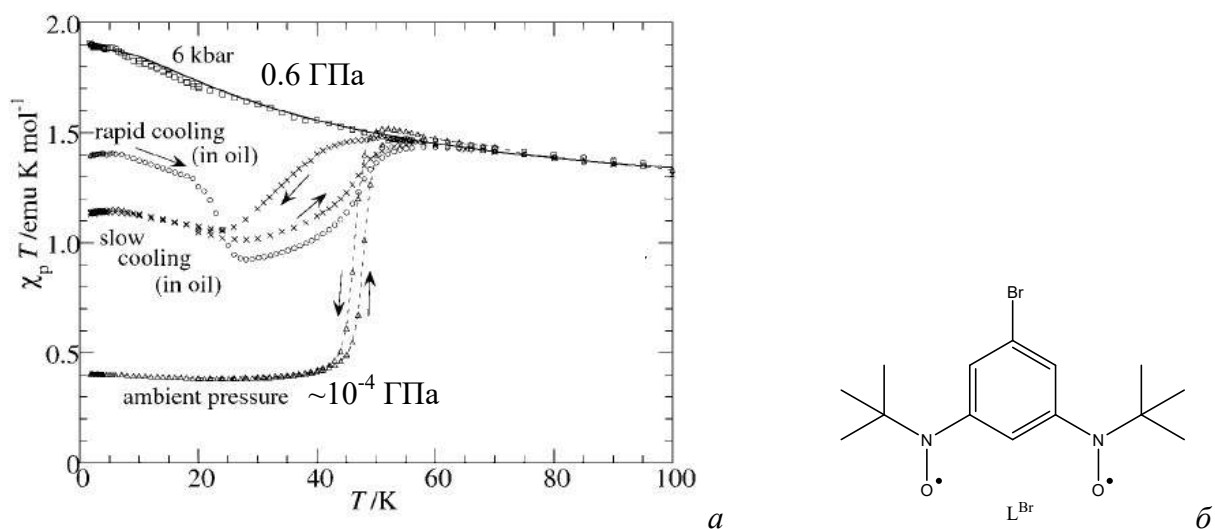


Рисунок 28. Температурная зависимость χT для $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_3\text{L}^{\text{Br}}_2]$ при различных значениях внешнего давления (а) и схема бирадикала L^{Br} (б). Заимствовано из [20].

Для дышащих кристаллов – комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с L^{PzMe} и $\text{L}^{*\text{PzEt}}$ (см. рис. 26) – магнитные свойства были изучены при давлении до 1 ГПа в интервале температур 5-300 К [21,22]. Ранее было установлено, что все эти соединения имеют цепочно-полимерное строение и проявляют обратимые магнитно-структурные переходы при атмосферном давлении, которые заключаются в изменении характера обменных взаимодействий между ПМЦ – ионом Cu^{2+} и радикалом. В структуре при этом изменяется расстояние между атомом Cu и атомом O_{NO} нитроксильной группы и направление удлиненной ян-теллеровской оси в квадратно-бипирамидальном окружении Cu^{2+} (см. рис. 23) [1].

Кристаллы комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzMe}}]\text{-I}$ с мотивом полимерной цепи «голова-хвост» (см. рис. 26б) при атмосферном давлении претерпевает сложную последовательность превращений [8,180], вызываемую изменением температуры. При охлаждении исходная моноклинная фаза $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzMe}}]\text{-I-m}$, в которой все координационные узлы $\{\text{CuO}_5\text{N}\}$ идентичны, в области 235-245 К превращается в триклинную $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzMe}}]\text{-I-t1}$. При этом из-за понижения симметрии независимая часть структуры удваивается, и в цепочке теперь чередуются незначительно различающиеся по геометрии узлы двух типов $\{\text{CuO}_5\text{N}\}\text{-1}$ и $\{\text{CuO}_5\text{N}\}\text{-2}$. При дальнейшем охлаждении фаза t1 при 145-150 К переходит в $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzMe}}]\text{-I-t2}$ и остается такой вплоть до 2 К. Последующий нагрев полиморфа t2 выше 150 К переводит его в t1, а при температуре ~ 350 К – в исходную моноклинную фазу. Фазовые переходы между триклинной и моноклинной фазами являются чисто структурными, т.е. связаны с изменением симметрии, и мало влияют на длину связи $\text{Cu}-\text{O}_{\text{NO}}$ и поэтому на магнитных свойствах практически не отражаются. Тогда как переход без изменения симметрии $t1 \rightarrow t2$ (и, соответственно, $t2 \rightarrow t1$) приводит к переориентации ян-теллеровской оси в половине координационных узлов CuO_5N . При понижении температуры ниже 145 К в половине координационных узлов $\{\text{CuO}_5\text{N}\}$ (узлах $\{\text{CuO}_5\text{N}\}\text{-1}$) наблюдается существенное сокращение расстояния $\text{Cu}-\text{O}_{\text{NO}}$ от 2.507(7) Å при комнатной температуре до 1.977(8) Å при 140 К, одновременно с этим увеличивается расстояние до двух атомов O_{hfac} : от ≈ 1.9 Å (295 К) до 2.288(7)

и 2.250(8) Å (140 K), соответственно. В результате характер обменных взаимодействий в этой половине обменных кластеров {Cu–O•–N<} меняется с ферромагнитного на сильный антиферромагнитный, что приводит к резкому уменьшению величины эффективного магнитного момента (рис. 29а). Стоит отметить, что [Cu(hfac)₂L^{PzMe}]-I проявляет термохромизм – цвет образца при охлаждении меняется с голубого на темно-зелёный.

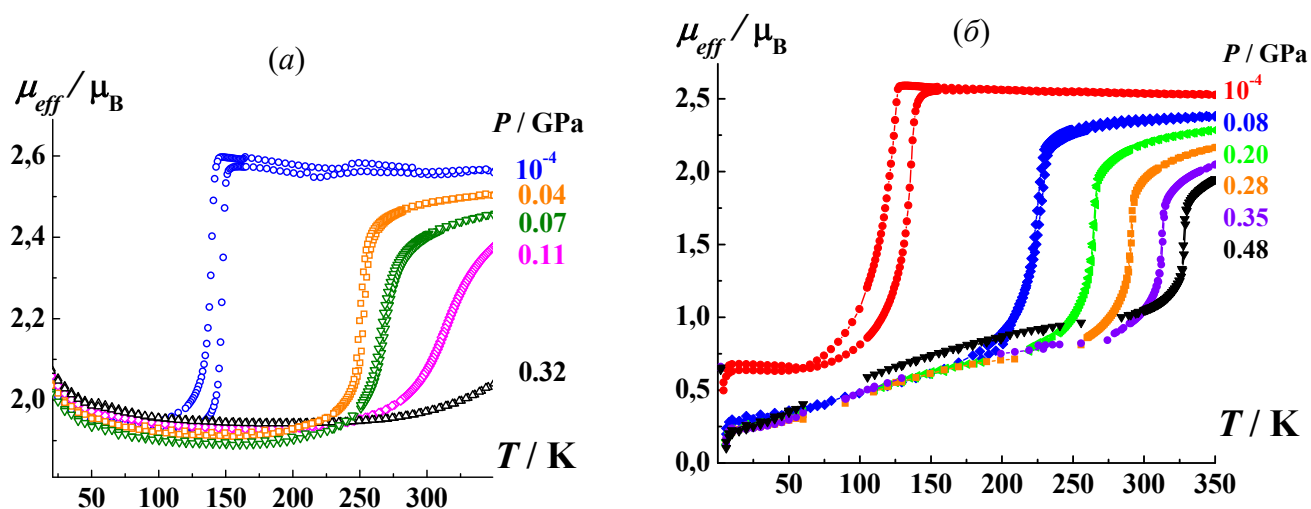


Рисунок 29. Экспериментальные зависимости $\mu_{eff}(T)$ под давлением для [Cu(hfac)₂L^{PzMe}]-I (а) и [Cu(hfac)₂L^{*PzEt}] (б).

Проведенные термомагнитные исследования [Cu(hfac)₂L^{PzMe}]-I показали [21], что приложение давления в 0.04 ГПа повышает температуру перехода I-t1 → I-t2 примерно на 100 К (см. рис. 29а). При 0.32 ГПа уже при 350 К половина обменных кластеров находится в сильносвязанном состоянии, для которого характерно антиферромагнитное обменное взаимодействие медь-радикал. По результатам исследования в области 0.03÷0.15 ГПа было установлено, что чувствительность температуры перехода данного соединения к давлению составляет 590±100 К·ГПа⁻¹ [21], что значительно превосходит аналогичные параметры большинства исследованных комплексов железа [77], демонстрирующих спин-кроссовер (~146-220 К·ГПа⁻¹).

Термомагнитные исследования [Cu(hfac)₂L^{*PzEt}] также продемонстрировали смещение кривых зависимости $\mu_{eff}(T)$ под давлением в высокотемпературную область (см. рис. 29б), и чувствительность температуры перехода к давлению для

$[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*\text{PzEt}}]$ составила $290 \pm 15 \text{ К} \cdot \text{ГПа}^{-1}$, что также выше соответствующих величин для спин-кроссоверных аналогов [22].

1.5.4. Структурные перестройки в комплексах $\text{Cu}(\text{II})$ с диамагнитными лигандами под действием давления

Отметим, что в том случае, когда исследуются структурные изменения при повышенном давлении в комплексах меди с диамагнитными лигандами, обычно используется заметно большее гидростатическое нагружение экспериментального образца. Хотя исследования комплексов меди с диамагнитными лигандами под давлением достаточно представительны [164,181,190–198,182–189], только для двух из таких комплексов, представленных в КБСД, – $[\text{CuF}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pyz})]$ (где pyz – пиразин, рис. 30) [181] и $\text{Cu}(\text{L}^{\text{Pyr}})_2$ (рис. 31) [192] – наблюдается переориентация ян-теллеровской оси в окружении иона Cu^{2+} .

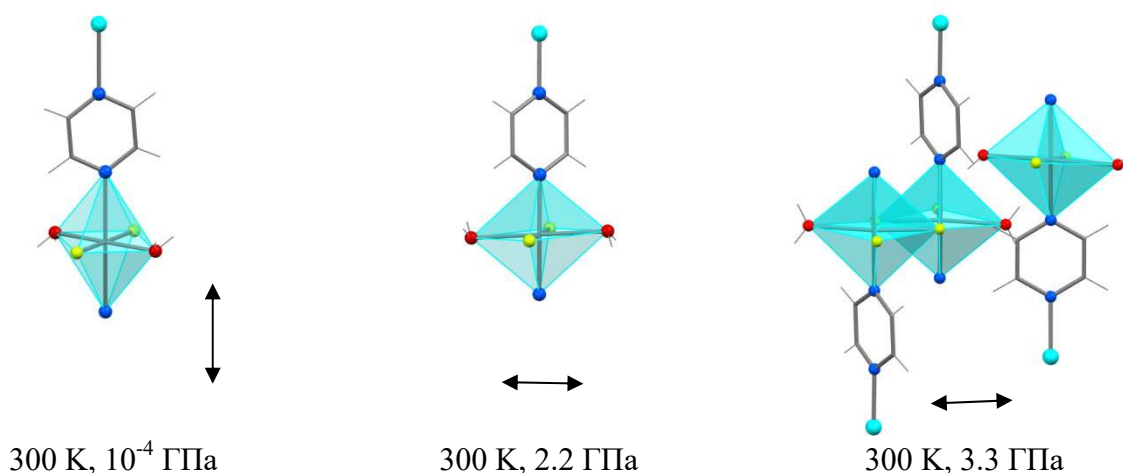


Рисунок 30. Направление ян-теллеровских осей (отмечено стрелками) в двух фазах $[\text{CuF}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pyz})]$ и $[\text{CuF}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{pyz})]$. Цвета элементов: Cu – голубой, O – красный, F – желтый, N – синий, C – серый.

$[\text{CuF}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pyz})]$ представляет собой полимер (см. рис. 30), в котором ионы Cu^{2+} связаны между собой мостиковыми молекулами пиразина в цепи. Центросимметричное окружение меди образовано двумя атомами O воды, двумя атомами N пиразина и двумя анионами F . При действии давления на кристаллы $[\text{CuF}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pyz})]$ [181] в них происходит несколько превращений. При повышении давления до 1.2 ГПа длины связей $\text{Cu}-\text{X}$ ($\text{X} = \text{N}, \text{F}, \text{O}$) остаются

практически неизменными. В процессе повышения давления до 1.8 ГПа происходит фазовый переход, сопровождающийся переориентацией ян-теллеровской оси при неизменной симметрии: расстояния Cu–N сокращаются от 2.454(6) до 2.039(3) Å, тогда как связи Cu–O_{H2O} заметно удлиняются от 1.984(4) до 2.316(3) Å. При дальнейшем повышении давления до 3.3 ГПа происходит уже химическое изменение образца: две трети цепей, теряют по одной молекуле воды на каждый атом Cu и димеризуются за счёт атомов F, которые теперь выполняют мостиковую функцию (см. рис. 30). В итоге, две цепи – объединены, а третья – сохраняет свою геометрию практически неизменной. Описанный фазовый переход отразился и на магнитных свойствах данного комплекса [199].

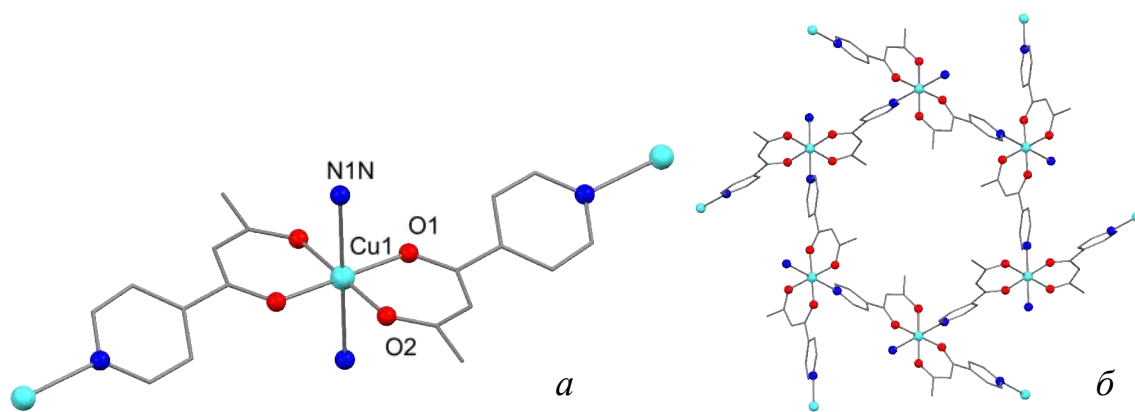


Рисунок 31. Окружение атома Cu (*a*) и фрагмент 3D-каркаса (*б*) в структуре $\text{Cu}(\text{L}^{\text{Pyr}})_2$.

Макмонэгл с соавторами установили, что приложение давления в пределах 5 ГПа к металл-органическому пористому полимерному координационному соединению $\text{Cu}(\text{II}) \text{Cu}(\text{L}^{\text{Pyr}})_2$ (см. рис. 31) вызывает фазовый переход монокристалл-монокристалл, переориентацию ян-теллеровской оси в окружении иона Cu^{2+} , проявление пьезохроизма и отрицательный КЛС [192]. В трехмерном координационном полимере $\text{Cu}(\text{L}^{\text{Pyr}})_2$ лиганд L^{Pyr} выполняет мостиковую функцию, связывая два атома Cu. В результате окружение атомов меди образовано 4 атомами O двух бидентатно координированных L^{Pyr} и двумя атомами N пиридиновых циклов ещё двух L^{Pyr} . В итоге, взаимопроникающие каркасы образуют кристаллическую структуру $\text{Cu}(\text{L}^{\text{Pyr}})_2$. При атмосферном давлении в аксиальной позиции Cu-бипирамиды располагаются атомы N (Cu–N 2.332(4) Å),

тогда как атомы О располагаются в экваториальной плоскости ($\text{Cu-O} \sim 2.0 \text{ \AA}$). Повышение давления приводит к плавному сокращению расстояния Cu-N ($2.046(8) \text{ \AA}$ при 1.56 ГПа), одновременно с увеличением расстояний до атомов О на оси O-Cu-O ($2.201(10) \text{ \AA}$ при 1.56 ГПа). Т.е. наблюдается переориентация ян-теллеровской оси в окружении иона Cu^{2+} . Необходимо отметить, что необходимое для реализации этого эффекта давление различалось в зависимости от использованной гидростатической среды. Так при нагружении во фторированном масле Fluorinert FC-70 расстояния Cu-N и Cu-O становятся равны при $\approx 0.57 \text{ ГПа}$, тогда как в MeOH – необходимо большее давление (1.28 ГПа). Приведенные примеры наглядно показывает, что в комплексах Cu(II) с диамагнитными лигандами для изменения направления ян-теллеровской оси, если это изменение вообще происходит, требуется приложение значительно большего внешнего давления, чем для комплексов Cu(II) с координированными НР.

Завершая обзор литературы необходимо отметить, что среди магнитноактивных соединений под давлением наиболее широко исследовались спин-кроссоверные комплексы [77], что связано с более давней историей данного класса соединений. Примечательно, что среди множества структурно охарактеризованных под давлением спин-кроссоверных комплексов есть примеры, когда фаза высокого давления структурно близка к низкотемпературной фазе [72], и когда структура фазы высокого давления отличается от таковой для фазы низкой температуры [75].

Что касается исследований компрессионно-индуцированных трансформаций структур комплексов переходных металлов с органическими парамагнетиками, то они крайне ограничены. В основном такие исследования проводились для КС с диоксоленовыми лигандами. Хотя установление изменений структуры в результате термоиндуцированных магнито-структурных переходов крайне необходимо для интерпретации данных по магнитным свойствам комплексов с нитроксильными радикалами, подобные исследования в условиях повышенного давления не велись и до начала наших работ информация о них в литературе отсутствовала.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Объекты исследования

Образцы всех исследованных КС были получены в виде монокристаллов, пригодных для РСА, сотрудниками лаборатории многоспиновых координационных соединений МТЦ СО РАН. Комплексы $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*\text{PzEt}}]$ [22], $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*\text{PyEt}}]_2$, $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\text{L}^{*\text{PyEt}})_2]$ [200] и ряд сольватов: $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyMe}}]_2 \cdot \text{Solv}$ (где Solv = бензол, толуол и о-ксилол), $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2 \cdot \text{Solv}$ (где Solv = бензол, толуол, бромбензол, о- и п-ксилол) [201] были синтезированы к.х.н. Артюховой Н. А., $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$ – к.х.н. Толстикомым С. Е., $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzR}}]$ (R = Me, Et, Allyl) [8,19,177] – к.х.н. Фокиным С. В., $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]$ – к.х.н. Марюниной К. Ю.

2.2. Методы исследования

2.2.1. Монокристалльная рентгеновская дифракция

Эксперименты по исследованию температурной динамики структуры при атмосферном давлении проводились на дифрактометре Apex II (Bruker, Германия) с запаянной трубкой (излучение Mo K α , 0.71073 Å) и графитовым монохроматором (рис. 32). Дифрактометр оснащён низкотемпературной приставкой N-HeliX (Oxford Cryosystems, Великобритания), способной поддерживать температуру образца в диапазоне от 30 до 300 К. Часть экспериментов по температурной динамике проводилась на автоматическом дифрактометре Apex Duo фирмы Bruker с микрофокусным источником I μ S фирмы Incoates (излучение Cu K α , 1.54018 Å) с низкотемпературной приставкой Cobra (Oxford Cryosystems, температурный диапазон 90-400 К). Принцип работы

обеих криоприставок одинаков – кристалл охлаждается потоком газа, охлажденного до требуемой температуры. В криосистеме Cobra используется азот, а для N-HeliX – азот (для области 300–95 К) либо гелий (для температур ниже 95–30 К). Для предотвращения намерзания льда или образования конденсата вокруг центральной струи газа подается более теплый сухой газ («рубашка»), препятствующий попаданию паров воды в область низкой температуры и обмерзанию образца. Температура образца поддерживается с точностью ± 1 К.

Комплект программ для управления экспериментом (APEX2 [202]) и его обработки (SAINT [203], SADABS [204], XPREP [205], SHELXTL [206]) поставляется вместе с дифрактометром. Последовательность действий при проведении низкотемпературных PC экспериментов стандартная, так как использование низкотемпературной приставки не вносит дополнительных ограничений на доступные углы сканирования.

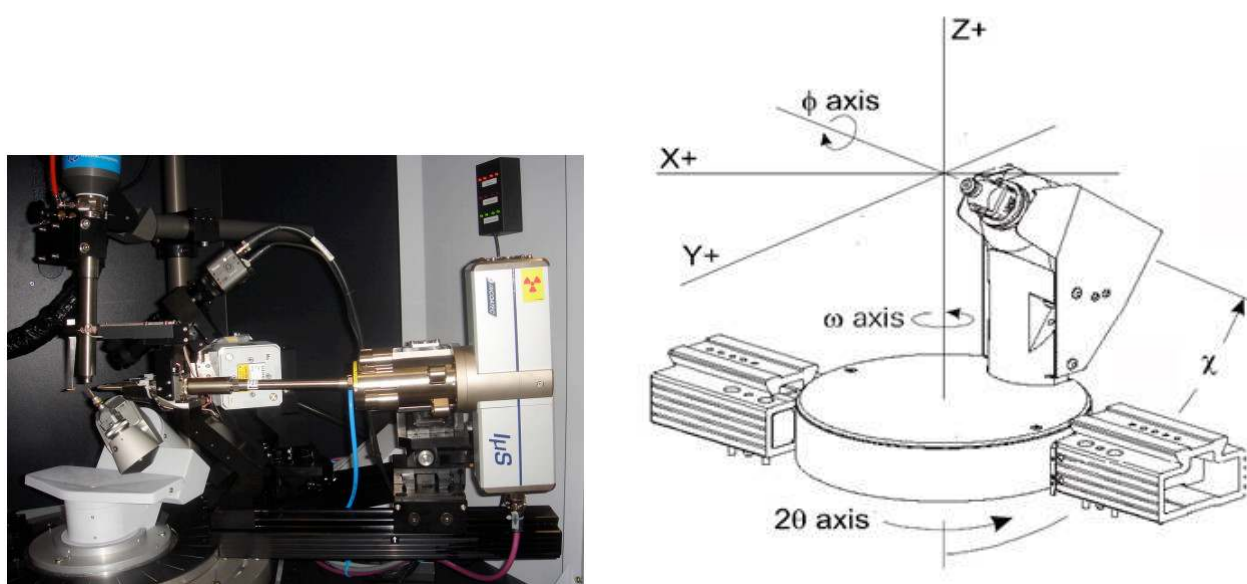


Рисунок 32. Общий вид дифрактометра и схема поворотных углов вращения кристалла.

Оба использованных в данном исследовании дифрактометра оборудованы двухкоординатными CCD детекторами (*engl.* charge coupled device – прибор с зарядовой связью). Интегрирование собранных данных проводилось при помощи программы SAINT [203,207]. Для учета поправок, связанных с поглощением,

используется программа SADABS. Кроме учета поглощения, данная программа позволяет отсеять отражения, серьёзно пострадавшие, например, из-за затенения неподвижной детали прибора и ввести так называемые «шкальные факторы», необходимые для учета того, что в процессе эксперимента может незначительно меняться объем образца, облученный первичным пучком. Есть возможность ввести поправку на разложение кристалла в процессе эксперимента. В основу алгоритмов, реализованных в программе SADABS, положено сравнение интенсивностей эквивалентных рефлексов, зарегистрированных в разные моменты эксперимента при разных положениях кристалла.

Определение пространственной группы (ПГ) производилось с помощью программы XPREP или программы SHELXT [208], принадлежащей к т.н. методам «двойного пространства». Структуры были решены прямыми методами SHELXS и уточнены в программе SHELXL-2016/4 [209] в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода были уточнены в модели наездника. Обработка экспериментов высокого давления также проводилась в программе SHELXL (версия 2016/4) в анизотропном приближении для всех неводородных атомов, но процесс обработки содержит ряд особенностей – указаны ниже.

2.2.1.1. Детали РС исследования $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$ при изменении температуры

При каждой реализации фазового перехода при охлаждении или последующем нагревании образца $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$ происходит его разрушение на более мелкие частицы, так поликристаллический образец превращается в мелкодисперсный порошок. Очевидно, данное явление вызывает проблемы при проведении РС эксперимента по стандартной методике – R-фактор выше, качество полученного массива ниже. Для получения более качественных результатов удалось воспользоваться большой шириной термического гистерезиса и кинетической заторможенностью фазовых переходов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$ – из числа осколков, образовавшихся в результате фазового перехода исходного монокристалла $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$ при охлаждении в жидком

азоте или на спиртовой бане (ниже 150 К), отбирался достаточно качественный осколок, который как можно скорее устанавливался на дифрактометр в поток холодного газа криосистемы. Далее с выбранным осколком по стандартной методике проводились серии РС экспериментов при различных температурах. Детали экспериментов приведены в Табл. П6-П7. В связи с гигантским термическим гистерезисом свойств $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$ в Табл. П7 указаны не только значения температуры, при которых проводился эксперимент, но и термическая предыстория образца: в таблице приводятся значения и последовательность процессов охлаждения/нагревание, которые оказывали существенное влияние на поведение образца (для удобства восприятия эксперименты разделены на серии А–Е).

В серии А прозрачный кристалл красно-коричневого цвета был установлен на гониометрическую головку и эксперименты проводились последовательно при 296, 270, 260, 220 и 150 К (А295, А270, А260, А240, А220, А150). После охлаждения до 150 К качество кристалла значительно ухудшилось вследствие растрескивания, что сделало невозможным проведение дальнейших структурных исследований для этого образца.

В серии В для осколка, полученного в результате растрескивания кристалла при охлаждении в жидком N_2 , проведен эксперимент при 220 К, затем он охлажден до 100 К и после этого нагрет до 290 К (В220, В100, В290).

Серия С: кристалл после эксперимента В290 нагрели до 325 К. Это вновь привело к его растрескиванию, но при этой температуре не удалось надежно определить элементарную ячейку и эксперимент не проводили. Однако при последующем охлаждении до 240 К и далее при 120 К были получены вполне надежные данные по структуре образца (соответственно, С240 и С120).

В эксперименте D – красный осколок, взятый после охлаждения исходного кристалла в жидком N_2 , быстро нагрели до 295 К (D295); в Е – красный осколок, взятый после охлаждения исходного кристалла в жидком N_2 нагрели до 350 К и затем охладили до 295 К (Е295).

2.2.2. Монокристалльная рентгеновская дифракция при высоком давлении

Процедура РС эксперимента под высоким давлением заметно отличается от стандартного эксперимента со свободным кристаллом. Все РС эксперименты под давлением проводились на автоматическом дифрактометре Apex II фирмы Bruker (Германия). Для создания высокого давления использовалась ячейка с алмазными наковальнями, изготовленная проф. Ахсбахсом из Института Минералогии г. Марбурга (Hans Ahsbabs, Institute for Mineralogy, Petrology and Crystallography, University of Marburg, Germany) [53]. Принципиальная схема устройства ячейки с алмазными наковальнями показана на рис. 33. Меньшие грани алмазных наковален (калетты) сжимают металлическую прокладку (гasketу), с просверленным отверстием, которое и служит камерой для образца и среды передачи давления. Повышение давления происходит за счет увеличения усилия, действующего на алмазные наковальни.

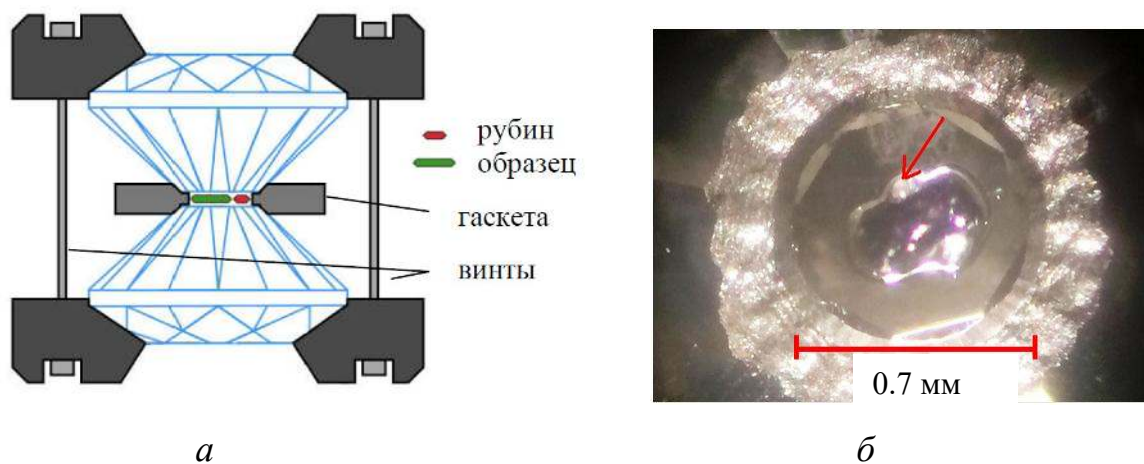


Рисунок 33. (а) Принципиальная схема устройства ячейки высокого давления с алмазными наковальнями. (б) Фотография образца и рубиновой микросферы, размещенных на алмазной калетте. Положение рубина отмечено стрелкой.

Гasketы изготовлены автором данной работы из пластины вольфрама или нержавеющей стали по схеме, описанной в литературе (см., например, [210]): заготовка для гasketы подвергается индентированию алмазами, после чего в центре получившихся отпечатков алмазных наковален в гasketе просверливается отверстие, которое и будет служить камерой для эксперимента под высоким

давлением. В результате предварительного сжатия также устанавливается необходимая толщина сжатой области гаскеты – от неё зависят параметры эксперимента, который можно будет провести с данной гasketой. Тонкая гasketа позволяет достичь более высоких давлений, но, с другой стороны, чем толще гasketа, тем, очевидно, более крупный образец можно исследовать. В силу высокой чувствительности исследуемых соединений к давлению, нас интересовала область относительно невысоких давлений – менее 1.5 ГПа, поэтому достаточно было изготовить гasketу толщиной 0.08-0.1 мм. Её устанавливали на нижнюю алмазную наковальню, в отверстие загружали исследуемый монокристалл, рубиновую микросферу (калибрant давления) и заливали жидкость – среду передачи давления (см. рис. 33).

Передающая среда для рентгеноструктурных экспериментов под давлением была выбрана та же, что и для магнетохимических измерений – масло Daphne 7373. Это позволило при сравнении результатов данных экспериментов избежать эффектов, связанных с различиями в средах передачи давления; кроме того, исследуемые кристаллы не растворялись в Daphne 7373. Растворимость кристаллов в спиртах и насыщенных углеводородах не допускала использование популярных сред передачи давления с высоким пределом гидростатичности (метанола – 8.6 ГПа или смеси пентан/изопентан (1/1) – 7.4 ГПа [210]). Для масла Daphne 7373 гидростатичность нарушается при заметно меньшем давлении 1.79 ГПа при 24°C [211], что, однако, вполне удовлетворяло целям работы – нужная нам область давлений не превышала 1.5 ГПа.

При помощи сборочного механизма осуществлялось синхронное закручивание винтов ячейки, в результате алмазные наковальни сближались и создавалось давление в камере с образцом. Давление в ячейке измеряли по рубиновому люминесцентному стандарту (калибровка Мао и др. [46,47]). Измерение давления проводилось на установке, сконструированной проф. Ахсбахсом. *Погрешность измерения давления составила ± 0.05 ГПа.*

Загруженная ячейка с созданным в ней необходимым давлением устанавливалась на гониометр дифрактометра. Далее следовала процедура

центрировки, заключающаяся в том, что, если отверстие гaskety расположено точно в центре прибора, изображение гaskety не должно изменяться после поворота ячейки вокруг оси ϕ на 180° . Стандартная процедура оптической юстировки с помощью видеокамеры позволяет найти оптимальное положение лишь в двух направлениях, параллельных плоскости ячейки, поскольку апертура ячейки высокого давления ограничена (составляет 90°). К тому же, алмаз является сильно преломляющим материалом, что также приводит к ошибкам при юстировке при помощи оптической системы. Тонкая юстировка проводилась при помощи рентгеновских лучей в соответствии с описанным в литературе подходом [212]. Таким образом, процесс центрировки сводится к серии малых смещений ячейки с помощью юстировочных винтов и достижению совпадения изображений «рентгеновской тени» при повороте ячейки на 180° .

Управляющая программа для дифрактометров фирмы Bruker, позволяет рассчитать оптимальную стратегию для съемки свободного кристалла, но не позволяет сделать этого для эксперимента с ячейкой высокого давления, так как в последнем случае доступная область обратного пространства существенно ограничено ячейкой. Стратегия сбора данных в высокобарических экспериментах разрабатывалась с учетом угла раскрытия ячейки и включала большое количество небольших сканов со всевозможными «разрешенными» ориентациями ячейки, покрывающими доступную для исследования область обратного пространства. Интегрирование данных и коррекция на поглощение проводились по стандартным методикам, рефлексy образца, перекрывающиеся с рефлексy от алмазных наковален, были удалены вручную после интегрирования. При этом, из-за затенения части отражений стальным корпусом ячейки, полнота сбора данных для низкосимметричных структур не превышает 40%, что приводит к невысокому соотношению «число отражений»/«число уточняемых параметров» и необходимости наложения ограничений при уточнении структуры.

2.2.2.1. Детали РС экспериментов при повышенном давлении

Соединение	Температура, К	Давление, ГПа	Кристаллографические данные и параметры эксперимента
$[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*\text{PzEt}}]_2^2$	296	0 ÷ 0.45	Табл. П1
$[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzMe}}]$	296	0 ÷ 1.10	Табл. П2
$[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]$	296	0 ÷ 0.52	Табл. П3
$[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzAllyl}}]_3^3$	296	0 ÷ 1.05	Табл. П4-П5

При уточнении структур всех исследованных под давлением комплексов применялись ограничения DELU, SIMU (для разупорядоченных атомов F), ISOR (для единичных атомов); DFIX и DANG (геометрия CF_3 групп и, в случае $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzAllyl}}]$, аллильного заместителя).

2.2.3. Магнитные измерения

Магнетохимические исследования поликристаллических образцов КС при атмосферном давлении проведены к.х.н. А.С. Богомяковым (МТЦ СО РАН) на SQUID-магнетометре MPMSXL («Quantum Design», США) в интервале температур 2—300 К в магнитном поле 5 кЭ. Парамагнитные составляющие магнитной восприимчивости χ определены с учетом диамагнитного вклада, оцененного из констант Паскаля. Значения эффективного магнитного момента при различной температуре определялись по формуле

$$\mu_{\text{eff}}(T) = \left(\frac{3k\chi T}{N\mu_B^2} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

² При 0.45 ГПа наблюдалось растрескивание кристалла, вызванное фазовым переходом. Дифракционные данные проинтегрированы как для монокристалла (по отражениям от самого крупного осколка)

³ Повышение давления от 0.51 до 0.73 ГПа привело к растрескиванию кристалла на две части. В связи с чем, была проведена обработка эксперимента как для двойника; для уточнения структуры использовался неусредненный массив HKLF 5. Закон двойникования для преобразования одного набора hkl(1) во второй hkl(2) имел вид: {0.99793 -0.00293 -0.00454 / 0.00509 0.99972 0.01057 / 0.00291 -0.05185 1.00177}.

где N , k , μ_B – число Авогадро, постоянная Больцмана и магнетон Бора соответственно.

Магнетохимические исследования поликристаллических образцов при повышенном давлении $10^{-4} \div 0.8$ ГПа выполнены к.х.н. К.Ю. Марюниной и к.х.н. Н.А. Артюховой в интервале температур 2—300 К в магнитном поле 5 кЭ (СКВИД магнетометр MPMS-5 SQUID, Quantum Design). Давление создавалось при помощи медно-бериллиевой ячейки LPC-15 конструкции «поршень-цилиндр» (Japan Electrolab, Япония), в качестве среды, передающей давление, использовалось масло Daphne 7373. При обработке экспериментальных данных учитывался вклад ячейки в измеренную величину намагниченности и диамагнитная поправка для образца, оцененная из констант Паскаля. Приложенное давление оценивалось по температуре перехода (T_s) Sn высокой чистоты в сверхпроводящее состояние. Для Sn зависимость $T_s(P)$ при давлении ниже 1.0 ГПа определялась выражением:

$$T_s(P) = T_s(P_0) - a \cdot P, \quad (2)$$

где $a = 0.495$ К·ГПа⁻¹, P_0 – исходное атмосферное давление [213]. Точность калибровки давления составляла ± 0.025 ГПа.

2.2.4. ИК спектроскопия

Исследования методами ИК-спектроскопии проведены к.ф.-м.н. С.Л. Вебером и С.В. Тумановым на ИК-Фурье спектрометре Vertex 80v (Bruker Optics, Германия), соединённым с ИК-микроскопом HYPERION 2000 (Bruker Optics, Германия). Спектральное разрешение – 0.5 см⁻¹. Температура образца $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\text{L}^{*\text{PyEt}})_2]$ контролировалась при помощи термоприставки Linkam FTIR600 (Linkam Scientific Instruments, Великобритания) с окнами из BaF₂. В экспериментах с $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$ образец помещался в криостат замкнутого цикла с жидким гелием (Oxford Instruments, Великобритания).

ИК-спектры для монокристалла $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\text{L}^{*\text{PyEt}})_2]$ в виде тонкой пластинки зарегистрированы в области 700-4000 см⁻¹ в диапазоне температур

80–274 К с шагом в 2 К с фрагмента кристалла размером порядка $\sim 0.2 \times 0.2$ мм², т.е. несколько меньшим чем размер монокристалла.

ИК-Фурье спектры среднего ИК диапазона (550–4000 см⁻¹) для поликристаллического частично измельченного образца $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$ измерены в диапазоне температур 5–300 К. Перед проведением исследования образец подвергался 10 циклам охлаждения/нагрева от 4 до 350 К для исключения разрушения монокристаллов в процессе регистрации спектра. Затем образец помещался между двух дисков из прессованного KBr. Спектры записывались в области температуры 300→5→300 К с шагом 2 К. Для завершения цикла трансформаций нагрев образца до 350 К проводился вне спектрометра, после нагрева измерения проводились при комнатной температуре.

2.2.5. ЭПР спектроскопия

Исследования $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$ методами ЭПР-спектроскопии проведены к.ф.-м.н. С.Л. Вебером и С.В. Тумановым. Для регистрации спектров использовался спектрометр X-диапазона (≈ 9.7 ГГц) Elexsys E580 (Bruker, Германия) со стандартным резонатором ER 4118 X-MD5, оснащенный системой термоконтроля в области 4–300 К (Oxford Instruments, Великобритания). Исследуемый поликристаллический порошковый образец помещался в кварцевую ЭПР-ампулу. В ходе ЭПР эксперимента образец последовательно охлаждался от 300 до 20 К, а затем нагревался до 300 К. Спектры записывались с шагом в 5 К. Как и в случае ИК-спектроскопических исследований, нагрев до 350 К для завершения цикла превращений проводился вне спектрометра в связи с ограничениями системы термоконтроля. Все спектры нормализовывались по сигналу MD5. Моделирование ЭПР-спектров проводилось с использованием программы EasySpin пакета MATLAB [214].

ГЛАВА 3. ТЕМПЕРАТУРНО- И КОМПРЕССИОННО ИНДУЦИРОВАННЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ СТРУКТУРЫ В КОМПЛЕКСАХ Cu(II) С НИТРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ

3.1. Особенности трансформаций кристаллической структуры комплекса [Cu(hfac)₂L^{PyEt}]₂ с гигантским термическим гистерезисом

Явление гистерезиса тесно связано с кооперативными эффектами – чем выше «кооперативность» (связь отдельных гетероспиновых кластеров или спин-кроссоверных центров), тем шире термический гистерезис. Обычно, большим гистерезисом обладают полимерные соединения [215]. Тем более необычен обнаруженный эффект гигантского термического (более 100 К) гистерезиса магнитных свойств для молекулярного комплекса [Cu(hfac)₂L^{PyEt}]₂ с этил-пиридил-замещенным нитронилнитроксидом.

В биядерных центросимметричных молекулах [Cu(hfac)₂L^{PyEt}]₂ парамагнитный L выполняет мостиковую функцию, связывая два фрагмента Cu(hfac)₂ (рис. 34). В результате окружение атомов меди образовано атомами O двух бидентатно координированных hfac-анионов, атомом O_{NO} нитроксильного фрагмента L^{Et} и атомом N пиридинового цикла второго L^{Et}.

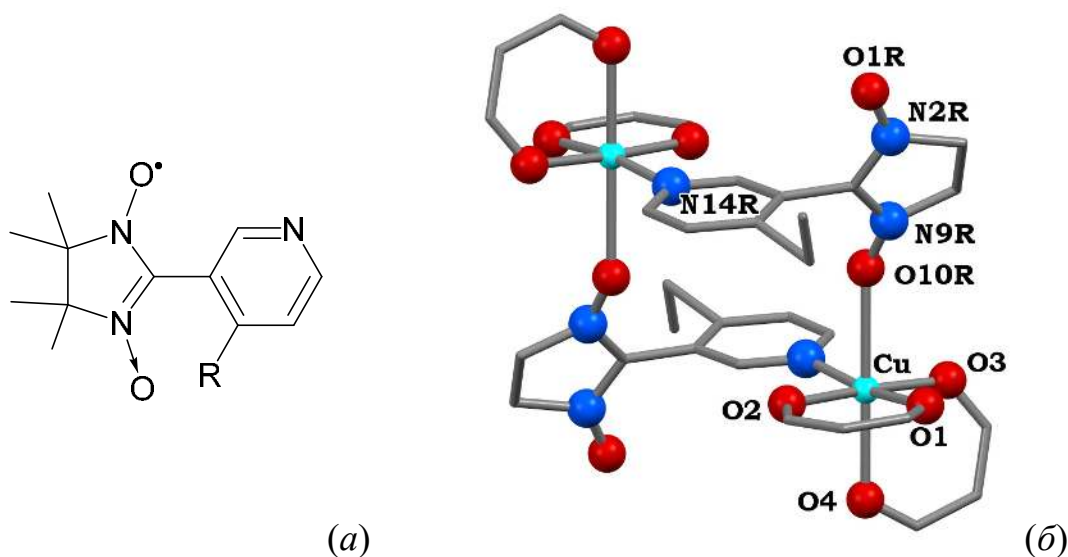


Рисунок 34. (а) Схема ЛР L^{PyR} и (б) строение молекулы [Cu(hfac)₂L^{PyEt}]₂ при 295 К (A295). Атомы Н, СН₃- и СF₃-группы скрыты для удобства восприятия.

В исходной структуре A295 (см. рис. 34) при комнатной температуре атом O_{NO} и один из O_{hfac} занимают аксиальные положения в Cu-бипирамиде с расстояниями Cu–O 2.490(3) и 2.268(3) Å соответственно, остальные атомы O_{hfac} (Cu–O 1.959(2)-1.963(3) Å) и атом N_{Py} (2.010(3) Å) находятся в экваториальной плоскости. Угол Cu–O_{NO}–N составляет 148.7(3)°. Расстояние Cu...Cu внутри димера равно 6.8719(9) Å, а кратчайшее межмолекулярное расстояние O...O между некоординированными атомами O_{NO} – 4.890(4) Å. Угол между плоскостями нитронилнитроксильного фрагмента {O←N=C-N-•O} (CN₂O₂) и пиридинового цикла (Py), и Py с плоскостью Et-группы равны соответственно 70.9 и 73.3° (табл. 1).

Исследование магнитных свойств поликристаллического образца $[Cu(hfac)_2L^{PyEt}]_2$ при многократном повторении циклов охлаждение-нагревание показало, что значение μ_{eff} при 300 К составляет 3.67 μ_B и при первом охлаждении практически не меняется до 240 К, после чего резко уменьшается, достигая 0.86 μ_B при 90 К (рис. 35). При дальнейшем охлаждении наблюдается уменьшение еще на ~0.25 μ_B в области 85-65 К и оно монотонно снижается до 0.28 μ_B при 5 К. При последующем повышении температуры μ_{eff} постепенно возрастает, небольшое увеличение μ_{eff} наблюдается в области 95-110 К, а резкое увеличение происходит выше 270 К, достигая первоначального значения 3.67 μ_B при температуре около 330 К. Высокотемпературное значение μ_{eff} хорошо согласуются с теоретической чисто спиновой величиной для четырёх невзаимодействующих парамагнитных центров со спинами $S = 1/2$ – двух ионов Cu^{2+} и двух нитроксильных радикалов.

При следующем охлаждении резкое уменьшение μ_{eff} происходит при более низких температурах – в области 200-150 К, амплитуда изменения при этом меньше – ниже 150 К μ_{eff} выходит на небольшое плато ~1.75 μ_B . Резкое уменьшение μ_{eff} в области 85-65 К сохраняется, и его амплитуда увеличивается. При повышении температуры μ_{eff} возрастает на большую величину в области 95-110 К, и отчетливо наблюдается уменьшение μ_{eff} в области 95-110 К. При дальнейшем повышении температуры до 300 К μ_{eff} практически не меняется,

после чего резко возрастает до $3.67 \mu_B$. При последующих циклах охлаждение-нагревание уменьшается амплитуда изменения μ_{eff} в области 200-150 К при охлаждении, отчетливее проявляется гистерезис в температурном интервале 65-110 К. Относительно стабильное магнитное поведение достигается после повторения циклов 5-7 охлаждения-нагревания. Зависимости $\mu_{\text{eff}}(T)$ для поликристаллического и монокристалльного образцов качественно совпадают (см. рис. 35, 36).

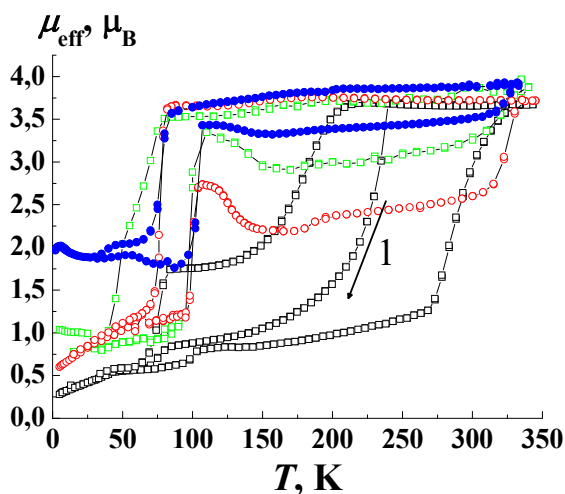


Рисунок 35. Зависимости $\mu_{\text{eff}}(T)$ для поликристаллического образца $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$ при многократном повторении циклов охлаждение-нагревание (1 цикл – черные, 5 цикл – красные, 20 цикл – зеленые) и растертого в ступке ($-\bullet-$) $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$.

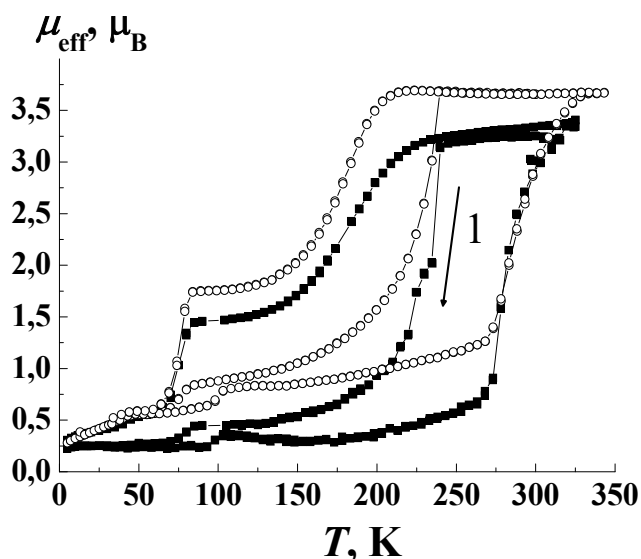


Рисунок 36. Зависимости $\mu_{\text{eff}}(T)$ для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$: поликристаллический образец ($-\circ-$) и монокристалл 2.25 мг ($-\blacksquare-$).

Необходимо отметить, что при каждом охлаждении и последующем нагревании образца происходит его разрушение на все более мелкие частицы и в итоге поликристаллический образец превращается в мелкодисперсный порошок. Для растертых в ступке кристаллов зависимость $\mu_{\text{eff}}(T)$ качественно близка к таковой для поликристаллического образца, полученной после многократного повторения циклов охлаждения-нагрева (см. рис. 35).

Исследования поликристаллического образца $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$ методом ИК-Фурье спектроскопии показали, что его спектры в среднем ИК диапазоне при последовательном охлаждении-нагревании $300 \rightarrow 5 \text{ K} \rightarrow 300 \text{ K}$ типичны для медь-нитроксильных комплексов (рис. 37). Большинство полос поглощения в спектре мало меняется во всем исследованном диапазоне температур. Однако форма и интенсивность отдельных колебательных полос поглощения (например, полоса при 1648 cm^{-1} , рис. 37б) оказались термочувствительны. Основные изменения в спектрах наблюдаются в районе 80-110 К, что согласуется с магнетохимическими данными для растертого поликристаллического образца (см. рис. 35).

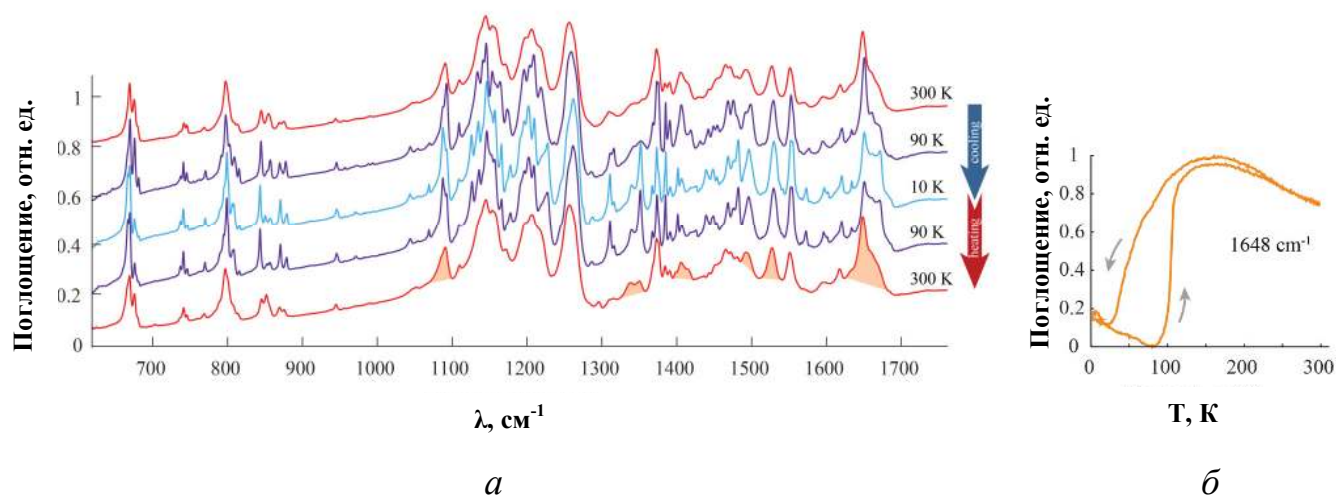


Рисунок 37. (а) Спектры среднего ИК-диапазона $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$ при циклическом изменении температуры $300 \rightarrow 5 \rightarrow 300 \text{ K}$. Закрашенная область иллюстрирует интегральную интенсивность соответствующей линии поглощения. Синей и красной стрелками обозначено охлаждение и нагревание соответственно. (б) Температурная зависимость интегральной интенсивности характерной линии поглощения (1648 cm^{-1}).

Проведённое ЭПР исследование $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$ в X-диапазоне при охлаждении и последующем нагревании в области $300 \rightarrow 20 \rightarrow 300 \text{ K}$ также продемонстрировало изменение ЭПР спектра при охлаждении ниже 70 К и

последующем нагревании выше 100 К (рис. 38). Кроме того, наблюдалось изменение формы спектра: при охлаждении 300→70 К спектр представляет из себя одну обменно-суженную линию, что указывает на наличие существенных межкластерных обменных взаимодействий. Ниже 70 К интенсивность сигнала резко падает, что соответствует фазовому переходу, наблюдавшемуся и по магнетохимическим данным. Спектр после нагрева до 100 К демонстрирует обменно-суженную центральную линию и второй сигнал: две особенности вокруг центральной линии и сигнал в половинном поле. Последний указывает на наличие изолированных кластеров $\{>N-\dot{O}-Cu^{2+}\}$ в триплетном состоянии. Примечательно, что данный сигнал наблюдался только при нагревании образца в процессе термоциклирования.

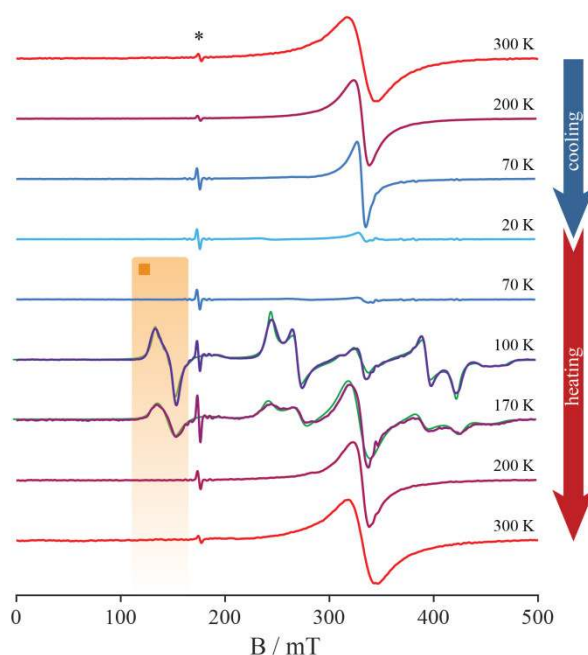


Рисунок 38. Изменения ЭПР спектра $[Cu(hfac)_2L^{PyEt}]_2$ при циклическом изменении температуры 300 → 20 → 300 К (не в масштабе). Символом * обозначено положение сигнала резонатора. Зелёная линия – моделирование спектра.

Рентгеноструктурное исследование кристаллов $[Cu(hfac)_2L^{PyEt}]_2$ показало, что при постепенном понижении температуры до 220 К (структуры A270, A260, A240, A220) структура практически не меняется (табл. 1), но далее к 150 К кристалл растрескался. То, что кристалл был покрыт слоем эпоксидной смолы, позволило "удержать" осколки в форме, близкой к исходному кристаллу и дало

возможность расшифровать структуру (A150), хоть и с высоким значением R-фактора ($\sim 17\%$), и показать, что в структуре произошли существенные изменения, ставшие, по-видимому, причиной его разрушения.

К 150 К в окружении атомов Cu изменилось направление удлиненной оси Cu-бипирамиды, и атомы O_{NO} и O_{hfac} оказались в экваториальной плоскости бипирамиды с расстояниями Cu–O 1.972(2) и 1.991(2) Å, а её вершины теперь занимают два O_{hfac} (Cu–O 2.251(2) и 2.350(2) Å). Существенно уменьшился угол Cu– O_{NO} –N – от 148.7(3) до 125.2(1)°. В результате такой деформации в димере расстояния Cu...Cu сократились более чем на 1.0 Å (5.7727(6) Å) и увеличились на ~ 0.5 Å межмолекулярные расстояния O...O (5.321(4) Å). Кроме того, деформировался и сам парамагнитный лиганд L – в нем на 15° уменьшился угол (CN₂O₂)–Py и Et-группа практически "улеглась" в плоскость пиридинового цикла ($\angle Py-Et$ равен 8.0°) (рис. 39а). Обнаруженные деформации гетероспиновой молекулы приводят также и к существенному взаимному смещению молекул в кристаллической структуре (см. рис. 39б,в). Таким образом, данная структура – A150 – представляет собой низкотемпературную фазу $[Cu(hfac)_2L^{PyEt}]_2$. Важно, что стерические препятствия для фазового перехода в низкотемпературную фазу весьма существенны – именно этим может объясняться гигантская ширина гистерезиса, а также разрушение монокристаллов в процессе фазового перехода.

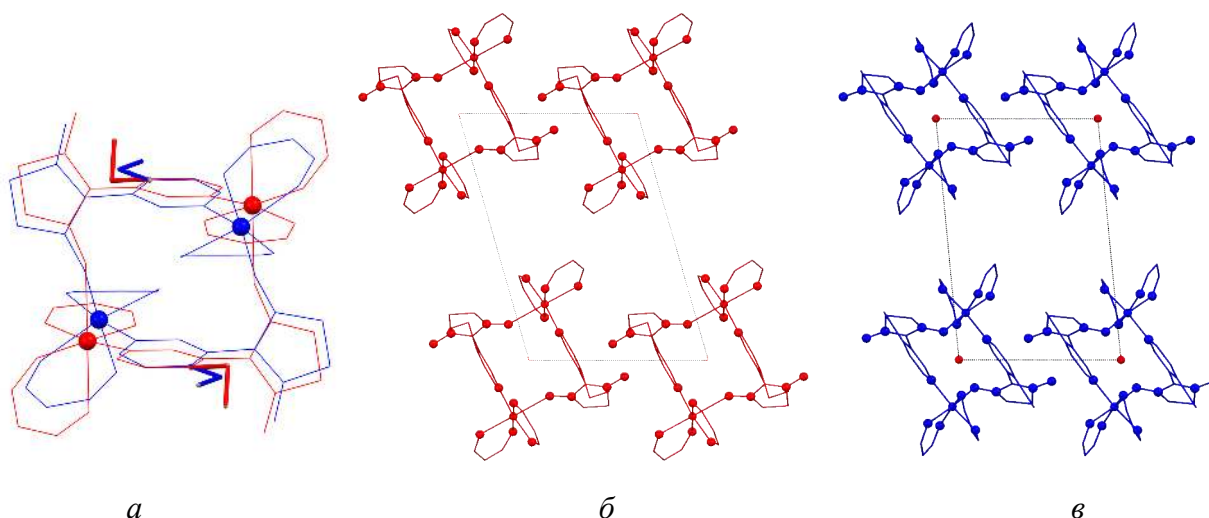


Рисунок 39. Различия в строении молекулы $[Cu(hfac)_2L^{PyEt}]_2$ (а) и упаковке молекул в твердой фазе (б,в) при 295 К (A295) и 100 К (B100). Атомы H, CH₃- и CF₃-группы скрыты для удобства восприятия.

В последующих экспериментах с охлаждением кристаллов, было установлено, что если осколки кристалла после его охлаждения в жидком азоте (или на спиртовой бане с температурой ниже 150 К) не нагревать выше 300 К (B220 и D295), то, как оказалось, обратный переход в высокотемпературную фазу оказывается заторможенным на 7-10 часов, за которые удается провести рентгеноструктурный эксперимент. Так что, выбрав из осколков монокристалл, удалось получить вполне качественные данные по его строению. И что удивительно, этот кристалл можно снова охладить (B100) и затем нагреть до 290 К (B290). Результаты этих экспериментов показали, что кристаллическая структура данных образцов соответствует низкотемпературной фазе (A150) (табл. 1, 2). Причем нужно отметить, что, несмотря сходство по всем параметрам структур B100 и B290, в последней расстояние Cu–O_{NO} (2.002(4) Å) заметно длиннее, чем в B100 (1.972(2) Å).

Проведенный эксперимент при 295 К для осколка, полученного после охлаждения кристалла в жидком азоте и последующего нагрева до 350 К (E295), показал, что таким образом можно перевести низкотемпературную фазу (типа A150, B100, B220, B290) в исходную высокотемпературную (A295) (табл. 1).

Но самые интересные результаты показали эксперименты серии С, для которых кристалл после эксперимента B290 нагрели до 325 К, затем охладили до 240 К (C240), провели РС эксперимент, и далее охладили кристалл до 120 К (C120). Поскольку исходный кристалл (B290) уже был очень маленький (0.22×0.02×0.02 мм) и при охлаждении от 325 до 240 К от него отлетело несколько осколков, то кристалл в экспериментах серии С оказался ещё меньше (~0.01×0.005×0.005 мм), поэтому массивы экспериментальных данных были низкими по интенсивности. Тем не менее, нам удалось расшифровать структуры C240 и C120, которые показали, что в этих молекулах расстояния Cu–O_{NO} заметно короче – на ~0.1 Å, чем в высокотемпературной A295, тогда как их остальные геометрические характеристики практически не отличаются от A295. Интерпретировать наблюдаемое сокращение расстояния Cu–O_{NO} можно в модели

твердого раствора: [175] считая, что исследованный кристалл представляет собой твердый раствор, содержащий определенные доли высоко- и низкотемпературной фаз (как это рассматривалось выше при интерпретации плавных изменений расстояний Cu–O_{NO} в дышащих кристаллах). В таком случае наблюдаемая в РС эксперименте длина связи (d) будет средним значением по кристаллу и будет зависеть от доли низкотемпературной фазы ($1-\omega$) в высокотемпературной (ω):

$$d = \omega \cdot d_{\text{HT}} + (1-\omega) \cdot d_{\text{LT}}, \quad (3)$$

где d_{HT} и d_{LT} – значения длин связей Cu–O_{NO} для высоко- и низкотемпературной фаз, соответственно.

Используя экспериментально полученные значения длин связей Cu–O_{NO} были найдены доли низкотемпературной фазы ω (табл. 1,2) для различных экспериментов, исходя из принятых в качестве «чистых» фаз максимальное и минимальное значение длин связей Cu–O_{NO}, полученные в экспериментах A260 и B100. Отклонения ω от 1 наблюдались в экспериментах D295, C240 и C120 в которых доля HT фазы составляла 0.958, 0.195 и 0.241 соответственно. Накопление заметных количеств второй фазы, учитывая описанные выше различия в геометрии молекулы комплекса в высоко- и низкотемпературной фазах, должно вызывать существенные механические напряжения, которые и приводят к растрескиванию кристалла в процессе фазового перехода.

Таким образом, полученные структурные данные показали, что для реализации полного перехода из высокотемпературной фазы (HT – A295) в низкотемпературную (LT – B100) кристаллы необходимо охладить не менее чем до 150 К, а для обратного – нагреть до ~350 К. То, что кристалл низкотемпературной фазы может существовать и при комнатной температуре, подтвердила данные о наличии термического гистерезиса. Достоверно установлено, что причиной разрушения монокристаллов провоцируется накоплением новой фазы в старой, значительно различающихся по геометрии молекул комплекса. Результаты рентгеноструктурного исследования полностью согласуются с данными магнетохимических измерений, ИК- и ЭПР-спектроскопии.

Таблица 1. Значения основных длин связей (Å), углов (°) и доли низкотемпературной фазы (ω) в структуре $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$ при изменении температуры эксперимента (T) в сериях опытов А и Е. T' – значение температуры перед экспериментом.

Серия	Серия А (постепенное охлаждение от 295 к 150 К)						Е
	А295	А270	А260	А240	А220	А150	Е295
T' , К	-	-	-	-	-	-	~80→350
T , К	295	270	260	240	220	150	295
Cu-O _{NO}	2.490(3)	2.494(3)	2.496(3)	2.493(2)	2.489(2)	1.980(11)	2.490(4)
Cu-N _{Py}	2.010(3)	2.011(3)	2.010(3)	2.012(2)	2.013(2)	1.989(16)	2.009(3)
Cu-O _{hfac}	1.959(2)	1.960(2)	1.957(3)	1.956(2)	1.955(2)	1.922(12)	1.962(3)
	1.963(2)	1.960(3)	1.958(3)	1.961(2)	1.964(2)	2.019(12)	1.964(3)
	1.963(3)	1.963(2)	1.960(2)	1.962(2)	1.964(2)	2.214(13)	1.967(3)
	2.268(3)	2.267(3)	2.268(3)	2.262(2)	2.259(2)	2.366(12)	2.267(4)
O-N	1.276(4)	1.274(3)	1.276(4)	1.278(3)	1.274(3)	1.308(17)	1.273(4)
	1.278(4)	1.276(4)	1.275(4)	1.275(3)	1.274(3)	1.281(17)	1.278(4)
∠Cu-O-N	148.7(3)	148.6(3)	147.9(3)	148.7(2)	149.2(2)	125.0(9)	148.6(4)
∠CN ₂ O ₂ -Py	70.94	71.19	71.06	71.74	72.44	55.51	71.04
∠Py-Et	73.33	76.14	75.38	77.56	71.01	7.86	73.42
O...O	4.890(4)	4.866(4)	4.861(4)	4.858(4)	4.855(3)	5.28(2)	4.887(6)
Cu...Cu	6.8719(9)	6.8784(8)	6.8821(8)	6.9153(8)	6.9375(6)	5.816(4)	6.8695(9)
ω	0.011	0.004	0	0.006	0.013	0.985	0.011

Таблица 2. Значения основных длин связей (Å), углов (°) и доли низкотемпературной фазы (ω) в структуре $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$ при изменении температуры эксперимента (T) в сериях опытов В, С, D. T' – значение температуры перед экспериментом.

Код опыта	B220	B100	B290	C240	C120	D295
T', K	~80	~80	~80	80→325	80→325	~80
T, K	220	100	290	240	120	295*←N2
Cu-O _{NO}	1.9736(16)	1.972(2)	2.002(4)	2.394(16)	2.384(19)	1.994(4)
Cu-N _{Py}	1.9958(19)	1.999(2)	1.991(4)	1.971(13)	2.025(17)	2.000(5)
Cu-O _{hfac}	1.9486(18)	1.956(2)	1.940(3)	1.952(13)	1.983(17)	1.944(4)
	1.9967(18)	1.991(2)	2.002(3)	1.959(12)	1.993(16)	2.010(4)
	2.2537(17)	2.251(2)	2.236(3)	1.970(12)	1.994(17)	2.257(5)
	2.3551(18)	2.350(2)	2.326(3)	2.261(16)	2.253(21)	2.324(5)
O-N	1.300(3)	1.292(3)	1.293(4)	1.275(15)	1.260(18)	1.288(5)
	1.272(3)	1.274(3)	1.277(4)	1.250(13)	1.269(18)	1.271(6)
$\angle\text{Cu-O-N}$	125.78(13)	125.25(15)	125.6(2)	147.6(13)	142.9(16)	126.4(3)
$\angle\text{CN}_2\text{O}_2\text{-Py}$	55.44	55.02	56.09	73.32	67.69	55.89
$\angle\text{Py-Et}$	8.03	7.96	8.45	69.59	71.57	8.54
O...O	5.265(4)	5.321(4)	5.272(7)	4.949(19)	4.985(22)	5.243(8)
Cu...Cu	5.7948(5)	5.7727(6)	5.826(2)	6.738(5)	6.668(6)	5.838(2)
ω	0.997	1	0.943	0.195	0.214	0.958

3.2. Температурно-индуцированные трансформации структуры сольватов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyR}}]_2 \cdot \text{Solv}$ (R = Me, Et)

Включение молекул растворителя в кристаллическую структуру соединения при образовании сольвата способно оказывать существенное влияние на структуру молекул КС и, как следствие, магнитные свойства соединения. Таким образом, варьирование типа включенных молекул в структуру сольвата является эффективным способом контроля магнитных свойств соединения, что в частности было продемонстрировано для полимерно-цепочечного КС из семейства дышащих кристаллов [16–19]. Рассмотренный выше биядерный комплекс $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$ демонстрирует гигантский термический гистерезис магнитных свойств, а также существенные структурные трансформации в процессе фазового перехода, сопровождающегося разрушением монокристалла. Тогда как изоструктурный ему комплекс с метилзамещённым НР L^{PyMe} (см. рис. 34) остаётся в слабосвязанном состоянии во всем исследованном диапазоне температур: магнитные аномалии при охлаждении не были зарегистрированы [166]. В связи с чем интерес представляет исследование влияния, которое окажет вхождение молекул растворителя, на структурную динамику и магнитные свойства сольватов гетероспиновых комплексов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyR}}]_2$, а также сравнение свойств сольватов и несольватированных КС.

В данной главе описано исследование структурно-магнитных фазовых переходов в твердой фазе сольватов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyR}}]_2 \cdot \text{Solv}$ (R = Me, Et), выполненное методами РСА и магнетохимии. Структуры комплексов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyMe}}]_2 \cdot \text{Solv}$ (где Solv = бензол PhH, толуол PhMe и *o*-ксилол *o*-Xyl) и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2 \cdot \text{Solv}$ (где Solv = PhH, *t*PhMe, бромбензол PhBr, *o*- и *p*-ксилол *o*-Xyl и *p*-Xyl) были исследованы методом РСА в диапазоне температур 91–320 К (Табл. П8–П13). Начнем рассмотрение с сольватов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyMe}}]_2 \cdot \text{Solv}$. Эти три комплекса изоструктурны (моноклинная сингония, пространственная группа $P2_1/c$), их кристаллические структуры образованы биядерными

центросимметричными молекулами (рис. 40), в которых окружение атомов Cu представляет собой сжатый октаэдр с более короткими, по сравнению с экваториальными, аксиальными расстояниями. Атом O группы NO расположен в экваториальной плоскости с расстоянием Cu—O_{NO} при T = 295 К, равным 2.150(2), 2.097(2) и 2.069(3) Å для Solv = PhH, PhMe и *o*-Xyl, соответственно; оставшиеся позиции в экваториальной плоскости занимают атомы O_{hfac}. Аксиальные позиции занимают атомы O_{hfac} и N_{Py} (d_{Cu—O} 1.954(4)—1.960(2) Å; d_{Cu—N} 1.996(4)—2.006(2) Å) (табл. 3). Во всех трех комплексах молекулы растворителя находятся в одинаковых полостях (см. рис. 40).

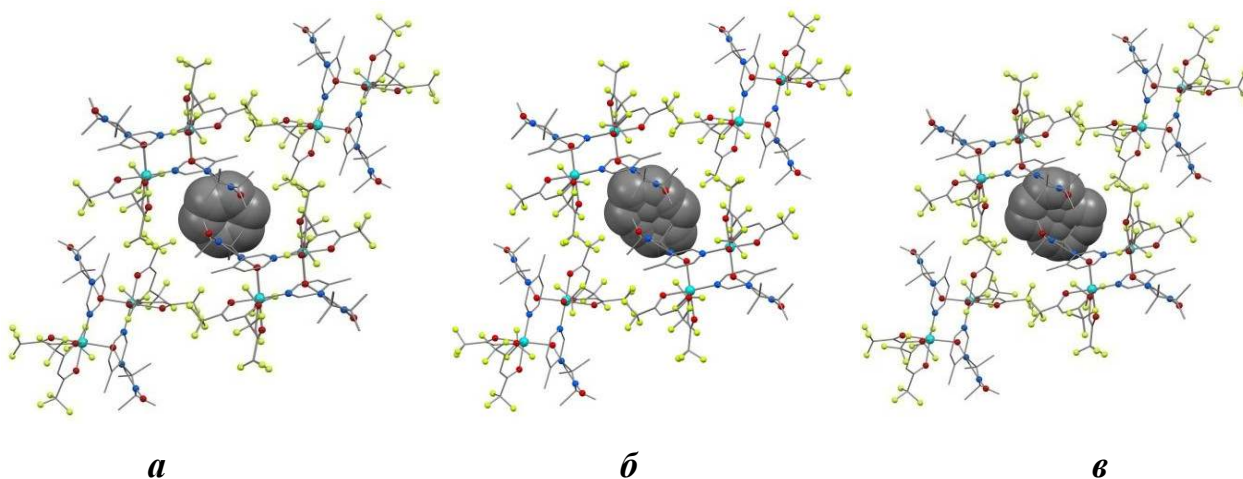


Рисунок 40. Расположение молекул Solv между молекулами комплекса в $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyMe}}]_2 \cdot \text{Solv}$ (Solv = PhH (a), PhMe (б), *o*-Xyl (в)). Молекулы Solv показаны ван-дер-ваальсовыми сферами.

Таблица 3. Избранные длины связей (Å) в сольватных комплексах $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyMe}}]_2 \cdot \text{Solv}$ (Solv = PhH, PhMe, o-Xyl) при различных температурах.

Соединение	$[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyMe}}]_2 \cdot \text{PhH}$				$[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyMe}}]_2 \cdot \text{PhMe}$			$[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyMe}}]_2 \cdot \text{o-Xyl}$		
	320	295	220	125	295	240	175	110	295	125
T, К	320	295	220	125	295	240	175	110	295	125
Cu—O _{NO}	2.169(2)	2.150(2)	2.050(3)	1.970(1)	2.097(2)	2.066(2)	2.000(3)	1.974(3)	2.069(3)	1.979(1)
(O _{NO})Cu—O _{hfac}	2.181(4)	2.162(2)	2.033(5)	2.001(1)	2.073(3)	2.044(3)	2.003(3)	1.997(3)	2.059(5)	2.000(1)
Cu—N _R	2.012(2)	2.006(2)	2.014(4)	2.013(1)	1.999(2)	2.010(2)	2.010(3)	2.004(3)	1.996(4)	2.005(2)
	1.968(2)	2.160(2)	1.966(4)	1.968(1)	1.959(2)	1.963(2)	1.970(3)	1.965(3)	1.954(4)	1.963(1)
Cu—O _{hfac}	2.093(2)	1.960(2)	2.187(4)	2.255(1)	2.193(2)	2.181(2)	2.241(3)	2.257(3)	2.212(4)	2.259(1)
	2.112(2)	2.129(2)	2.237(4)	2.324(1)	2.158(2)	2.224(2)	2.301(3)	2.325(3)	2.172(4)	2.326(1)

Трансформации кристаллических структур $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyMe}}]_2 \cdot \text{Solv}$ при охлаждении подобны: при уменьшении температуры до 100 К в координационных узлах расстояния от атома Cu до атома O_{NO} и до расположенного с ним на одной оси атома O_{hfac} сокращаются до 1.970(1)—1.979(1) Å и 1.954(1)—1.968(1) Å соответственно (см. табл. 3). В результате при 100 К наблюдается типичный для Cu(II) координационный полиэдр – вытянутый октаэдр, аксиальные позиции которого занимают атомы O_{hfac} . Необходимо отметить, что centrosимметричные биядерные молекулы комплекса, представленные в описанных выше структурах сольватов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyMe}}]_2 \cdot \text{Solv}$ по форме схожи с таковыми в структуре $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyMe}}]_2$. Однако, в последнем случае окружение атома Cu(II) представляет собой вытянутый октаэдр, на оси которого расположены атомы O_{NO} и O_{hfac} ($d_{\text{Cu-O}} = 2.465(4)$ Å и $2.249(3)$ Å, соответственно), а в экваториальной плоскости лежат оставшиеся атомы O_{hfac} и N_{Py} ($d_{\text{Cu-O}} 1.938(7)$ — $1.990(8)$ Å; $d_{\text{Cu-N}} 2.042(9)$ Å). Охлаждение кристаллов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyMe}}]_2$ до 85 К вызывает сокращение расстояния Cu— O_{NO} лишь в пределах 0.05 Å, в связи с чем, в исследованном диапазоне температур $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyMe}}]_2$ остаётся в слабосвязанном состоянии – магнитных аномалий не наблюдается [166].

Термомагнитные свойства для соединений $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyMe}}]_2 \cdot \text{Solv}$ (Solv = PhH, PhMe, *o*-Xyl) схожи (рис. 41). При комнатной температуре значение μ_{eff} составляет 2.33—2.87 μ_{B} , что меньше теоретического чисто спинового значения 3.46 μ_{B} для четырех ПМЦ со спином $S = 1/2$ и $g = 2$. Это свидетельствует о том, что спиновый переход при комнатной температуре всё ещё не завершён. При охлаждении образца величина μ_{eff} плавно снижается до значения ~ 0.2 μ_{B} , что указывает на практически полное спаривание спинов. Магнетохимические данные хорошо согласуются с полученными методом РСА данными о структурной перестройке, в ходе которой значительно сокращаются расстояния Cu— O_{NO} . Как известно [14], это сопровождается возникновением сильных антиферромагнитных взаимодействий в обменных кластерах $\{>\text{N}-\cdot\text{O}-\text{Cu}^{2+}\}$, приводящих к компенсации спинов ПМЦ. Сравнение геометрии обменных кластеров

$\{>N-\dot{O}-Cu^{2+}\}$, в структурах сольватов $[Cu(hfac)_2L^{PyMe}]_2 \cdot Solv$ и $[Cu(hfac)_2L^{PyMe}]_2$ [166] показывает, что расстояние $Cu-O_{NO}$ в кристаллах сольватов значительно короче уже при 295 К: 2.069(3)—2.150(2) Å против 2.465(4) Å. Геометрия окружения $Cu(II)$ ближе к наблюдаемой для сильносвязанного состояния обменного кластера ($Cu-O_{NO} \sim 1.9$ Å), чем к геометрии слабосвязанного состояния, зарегистрированного для $[Cu(hfac)_2L^{PyMe}]_2$. Этим объясняется меньшее значение величины μ_{eff} при 295 К для $[Cu(hfac)_2L^{PyMe}]_2 \cdot Solv$ (2.33–2.87 μ_B) по сравнению с $[Cu(hfac)_2L^{PyMe}]_2$ (3.45 μ_B).

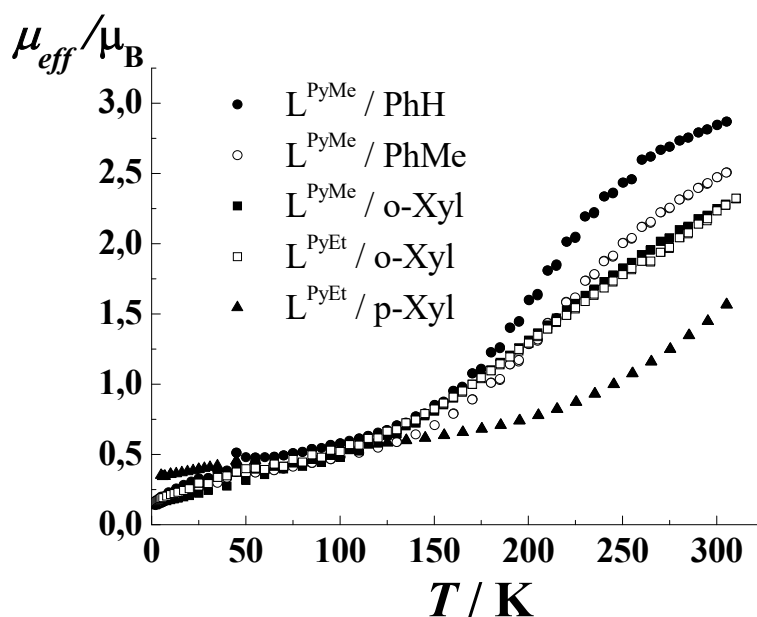


Рисунок 41. Экспериментальная зависимость $\mu_{eff}(T)$ для $[Cu(hfac)_2L^{PyMe}]_2 \cdot PhH$ (●), $[Cu(hfac)_2L^{PyMe}]_2 \cdot PhMe$ (○) и $[Cu(hfac)_2L^{PyMe}]_2 \cdot o-Xyl$ (■), $[Cu(hfac)_2L^{PyEt}]_2 \cdot o-Xyl$ (□) и $[Cu(hfac)_2L^{PyEt}]_2 \cdot p-Xyl$ (▲).

Исследование сольватов $[Cu(hfac)_2L^{PyEt}]_2 \cdot Solv$ (где $Solv = PhH, PhMe, PhBr, o-Xyl$ и $p-Xyl$) показало, что они также содержат в своей структуре аналогичные центросимметричные биядерные молекулы (рис. 42 и 43). Весьма интересно, что в зависимости от типа включенных в кристаллическую структуру молекул $Solv$ сольваты кристаллизуются либо в триклинной сингонии ($Solv = PhH, PhMe, PhBr$), либо в моноклинной ($Solv = o-Xyl, p-Xyl$). Причём в твердой фазе последних упаковка молекул практически идентична упаковке описанных выше комплексов $[Cu(hfac)_2L^{PyMe}]_2 \cdot Solv$ (рис. 42, ср. с рис. 40).

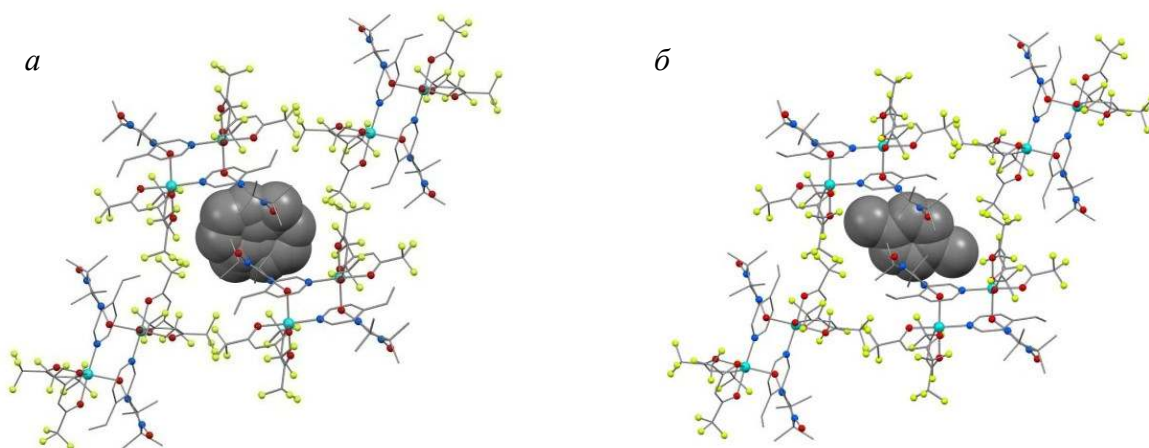


Рисунок 42. Строение комплексов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2 \cdot o\text{-Xyl}$ (а) и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2 \cdot p\text{-Xyl}$ (б).

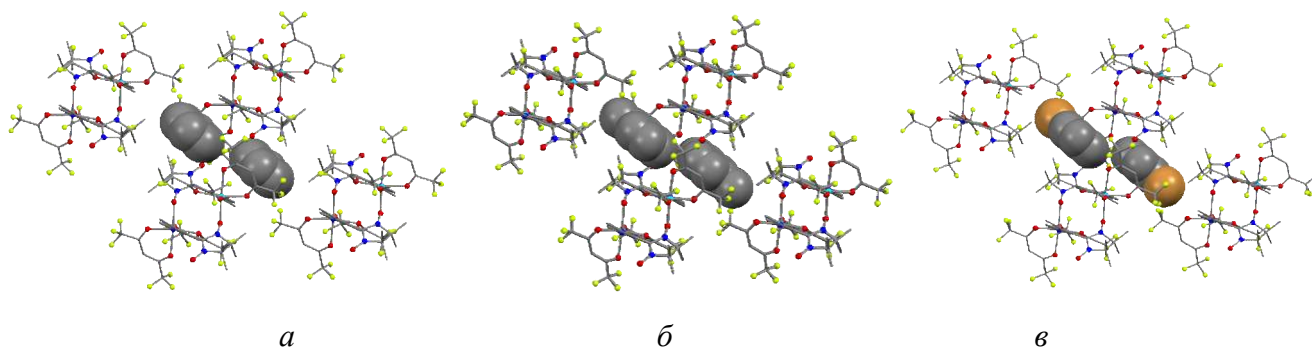


Рисунок 43. Строение комплексов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2 \cdot \text{PhH}$ (а), $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2 \cdot \text{PhMe}$ (б) и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2 \cdot \text{PhBr}$ (в).

При 295 К в биядерных молекулах в $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2 \cdot o\text{-Xyl}$ и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2 \cdot p\text{-Xyl}$ вершины квадратной бипирамиды атома Cu занимают атомы O_{hfac} ($\text{Cu}-\text{O}_{\text{hfac}}$ 2.184(3)–2.302(2) Å), тогда как атомы O_{NO} располагаются в экваториальных позициях с длинами связей $\text{Cu}-\text{O}_{\text{NO}}$ 2.050(3) и 1.997(2) Å для $\text{Solv} = o\text{-Xyl}$ или $p\text{-Xyl}$ соответственно (табл. 4). При охлаждении до 100 К происходит сближение расположенных на одной оси атомов O_{NO} и O_{hfac} с атомами Cu. При этом расстояния $\text{Cu}-\text{O}_{\text{NO}}$ сокращаются от 2.050(3) до 1.951(6)–1.974(7) Å ($o\text{-Xyl}$) и от 1.997(2) до 1.967(1) Å ($p\text{-Xyl}$). Как видно, для данных сольватов уже при комнатной температуре длина связи $\text{Cu}-\text{O}_{\text{NO}}$ заметно меньше по сравнению со значениями, характерными для обменного кластера в слабосвязанном состоянии (см. табл. 4) – то есть доля молекул в сильносвязанном (диамагнитном) состоянии высока уже при 295 К. Этим объясняется относительно низкая

величина μ_{eff} для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2 \cdot o\text{-Xyl}$ и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2 \cdot p\text{-Xyl}$ при комнатной температуре, наблюдаемая по магнетохимическим данным (см. рис. 41). При охлаждении образцов величина μ_{eff} плавно понижается до значения 0.16—0.65 μ_{B} , что обусловлено практически полной взаимной компенсацией спинов ПМЦ. Таким образом, результаты терромагнитных измерений полностью согласуются с данными РСА о структурной перестройке обменных кластеров, в ходе которой сокращаются расстояния Cu—O_{NO} .

Таблица 4. Избранные длины связей (Å) в сольватном комплексе $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2 \cdot \text{Solv}$ (Solv = *o*-Xyl, *p*-Xyl) при различных температурах.

Соединение	$[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2 \cdot o\text{-Xyl}$		$[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2 \cdot p\text{-Xyl}$	
	295	105	295	150
Cu—O_{NO}	2.050(3)	1.951(6)–1.974(7)	1.997(1)	1.967(1)
$(\text{O}_{\text{NO}})\text{Cu—O}_{\text{hfac}}$	2.032(4)	1.979(6)–2.025(9)	2.004(2)	1.992(1)
Cu—N_{R}	2.005(3)	1.971(6)–2.027(5)	2.005(2)	2.014(1)
	1.955(3)	1.936(7)–1.986(5)	1.961(2)	1.968(1)
$\text{Cu—O}_{\text{hfac}}$	2.184(3)	2.219(5)–2.368(5)	2.237(2)	2.260(1)
	2.223(3)		2.301(2)	2.340(1)

Сольватные комплексы $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2 \cdot \text{Solv}$ с бензолом, бромбензолом и толуолом, отличаются от рассмотренных выше моноклинных кристаллов более низкой симметрией (триклинной, пространственная группа *P*-1), упаковкой молекул, расположением молекул растворителя (см. рис. 43) и значительно большими расстояниями Cu—O_{NO} в координационных узлах. Магнитные свойства комплексов (рис. 44) оказались более чувствительны к виду включенной молекулы.

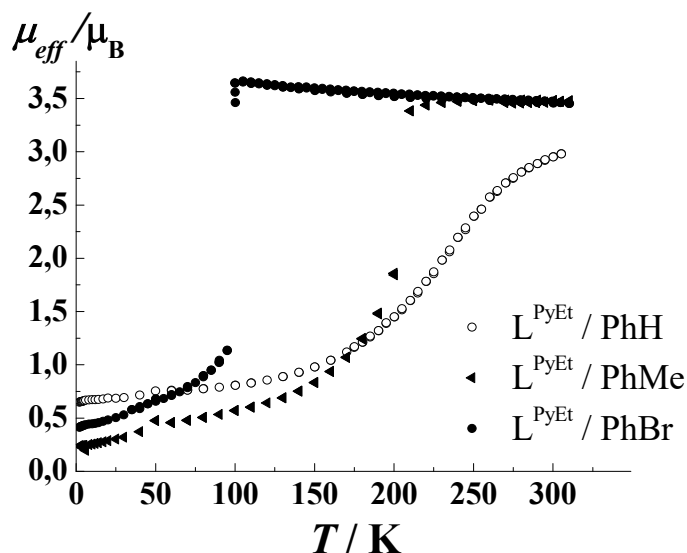


Рисунок 44. Экспериментальная зависимость $\mu_{eff}(T)$ для $[Cu(hfac)_2L^{PyEt}]_2 \cdot PhH$ (\circ), $[Cu(hfac)_2L^{PyEt}]_2 \cdot PhMe$ (\blacktriangle) и $[Cu(hfac)_2L^{PyEt}]_2 \cdot PhBr$ (\bullet).

Значения μ_{eff} при 300 К для $[Cu(hfac)_2L^{PyEt}]_2 \cdot PhMe$ и $[Cu(hfac)_2L^{PyEt}]_2 \cdot PhBr$ составляют $3.48 \mu_B$ (см. рис. 44) и хорошо согласуются с теоретической чисто спиновой величиной $3.46 \mu_B$ для четырех невзаимодействующих ПМЦ со спином $S = 1/2$ и $g = 2$. Для $[Cu(hfac)_2L^{PyEt}]_2 \cdot PhBr$ при понижении температуры μ_{eff} постепенно возрастает до $3.65 \mu_B$ при 100 К, после чего резко уменьшается до $1.13 \mu_B$ при 95 К и плавно спадает до $0.41 \mu_B$ при 2 К. Небольшое увеличение μ_{eff} в температурном интервале 300—100 К указывает на наличие слабых ферромагнитных обменных взаимодействий между спинами ПМЦ, тогда как ниже 100 К спины ПМЦ практически полностью компенсируют друг друга вследствие сильных антиферромагнитных взаимодействий. Для $[Cu(hfac)_2L^{PyEt}]_2 \cdot PhMe$ μ_{eff} практически не меняется при понижении температуры до 210 К, после чего сначала резко, а ниже 200 К постепенно уменьшается до $0.24 \mu_B$ при 2 К. Для $[Cu(hfac)_2L^{PyEt}]_2 \cdot PhH$ значение μ_{eff} при 300 К составляет $2.98 \mu_B$ и при понижении температуры плавно уменьшается до $0.81 \mu_B$ при 100 К, после чего практически не меняется. Величина μ_{eff} для $[Cu(hfac)_2L^{PyEt}]_2 \cdot PhH$ при 300 К ниже теоретического чисто спинового значения $3.46 \mu_B$ для четырех невзаимодействующих ПМЦ со спином $S = 1/2$ и $g = 2$, таким образом, при комнатной температуре спиновый переход в данном комплексе ещё не завершён.

Зависимости $\mu_{\text{eff}}(T)$ для триклинных сольватов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2 \cdot \text{Solv}$ ($\text{Solv} = \text{PhH}, \text{PhMe}, \text{PhBr}$) хорошо согласуются с данными РСА. В кристаллической структуре данных сольватов представлены centrosymmetric биядерные молекулы, аналогичные рассмотренным выше. При комнатной температуре окружение атома Cu в молекулах всех триклинных сольватов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2 \cdot \text{Solv}$ одинаково: в аксиальных положениях Cu -бипирамиды расположены атом O нитроксильной группы ($\text{Cu}-\text{O}_{\text{NO}}$ 2.201(2), 2.321(2) и 2.356(2) Å для $\text{Solv} = \text{PhH}, \text{PhMe}, \text{PhBr}$, соответственно) и один из атомов O_{hfac} (2.243(2), 2.338(2) и 2.335(3) Å); в экваториальной плоскости находятся три атома O_{hfac} и атом N_{Py} , отстоящие от атомов Cu на 1.968(2)—2.088(2) и 2.002(2)—2.013(2) Å соответственно (табл. 5, 6). При понижении температуры происходит структурная перестройка, в ходе которой меняется направление Jn -теллеровской оси в окружении атома Cu , что проявляется в существенном сокращении расстояния $\text{Cu}-\text{O}_{\text{NO}}$ (см. табл. 5, 6), в результате обменное взаимодействие в гетероспиновом обменном кластере становится сильным антиферромагнитным, и, как следствие, наблюдается компенсация спинов ПМЦ [14]. В $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2 \cdot \text{PhH}$ уже при комнатной температуре аксиальные расстояния $\text{Cu}-\text{O}$ на $\sim 0,1$ Å короче (см. табл. 5, 6), а экваториальные — длиннее, чем в сольватах с PhMe и PhBr . Как для биядерного комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$ и полимерно-цепочечных «дышащих кристаллов» данный факт можно интерпретировать в модели твердого раствора: [175] что исследованный кристалл представляет собой твердый раствор, содержащий определенные доли высоко- и низкотемпературной фаз, причем при 295 К доля низкотемпературной фазы уже заметна. Этим объясняется, почему величина μ_{eff} при 300 К для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2 \cdot \text{PhH}$ ниже теоретического предела для четырех невзаимодействующих ПМЦ со спином $S = 1/2$ и $g = 2$. При понижении температуры расстояния $\text{Cu}-\text{O}_{\text{NO}}$ в данном комплексе сокращаются плавно в достаточно широком температурном интервале (см. табл. 5, рис. 45) — нарастает доля низкотемпературной фазы, и одновременно с этим наблюдается плавное уменьшение μ_{eff} .

Таблица 5. Избранные длины связей (Å) в сольватных комплексах $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2 \cdot \text{Solv}$ (Solv = PhH, PhMe) при различных температурах

Соединение	$[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2 \cdot \text{PhH}$				$[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2 \cdot \text{PhMe}$				
	295	240	200	125	295	240	200	150	105
Cu—O _{NO}	2.201(2)	2.076(1)	2.010(1)	1.985(1)	2.321(1)	2.312(1)	2.2964(1)	2.043(2)	1.995(1)
(O _{NO})Cu—O _{hfac}	2.243(2)	2.220(1)	2.037(2)	2.029(1)	2.338(2)	2.338(2)	2.331(2)	2.047(2)	2.028(2)
Cu—N _R	2.002(2)	2.003(1)	1.999(2)	2.004(1)	2.010(2)	2.012(2)	2.011(2)	2.012(2)	2.012(2)
	1.968(2)	1.963(1)	1.960(2)	1.967(1)	1.984(2)	1.982(2)	1.982(1)	1.964(2)	1.961(1)
Cu—O _{hfac}	2.088(2)	2.09(2)	2.270(2)	2.286(1)	2.003(2)	2.006(2)	2.010(2)	2.263(2)	2.313(2)
	2.080(2)	2.205(2)	2.287(2)	2.311(1)	2.009(2)	2.006(2)	2.011(2)	2.267(2)	2.317(2)

Таблица 6. Избранные длины связей (Å) в сольватном комплексе $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2 \cdot \text{PhBr}$ при различных температурах

T / K	295	240	175	115	95	91
Cu—O _{NO}	2.356(2)	2.347(3)	2.337(2)	2.326(3)	2.001(1)	1.992(1)
(O _{NO})Cu—O _{hfac}	2.335(3)	2.320(3)	2.332(3)	2.333(3)	2.030(26)	2.028(1)
Cu—N _R	2.013(2)	2.014(3)	2.015(2)	2.013(2)	2.008(2)	2.012(2)
	1.983(2)	1.978(3)	1.976(2)	1.991(2)	1.965(2)	1.967(1)
Cu—O _{hfac}	1.984(2)	1.983(3)	1.977(2)	1.971(2)	2.274(2)	2.280(2)
	1.986(2)	1.988(3)	1.990(2)	1.971(2)	2.304(2)	2.308(2)

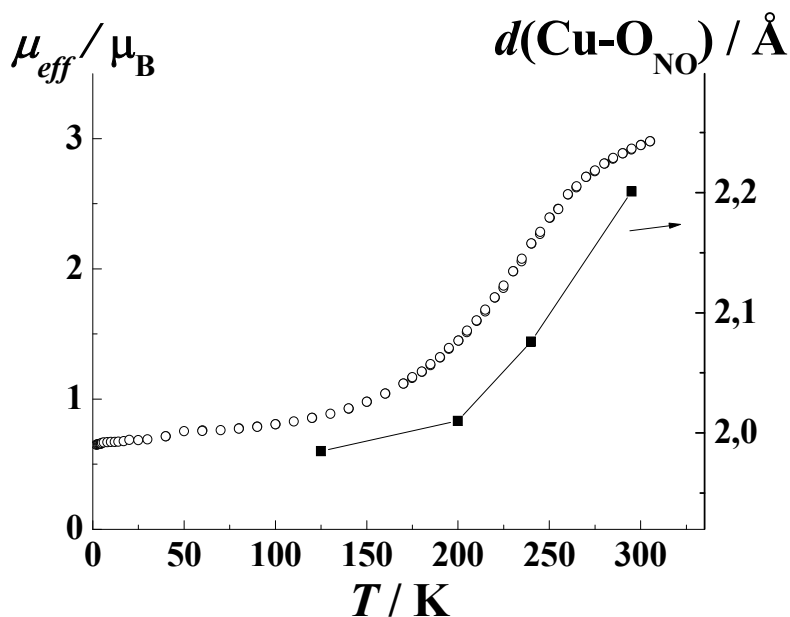


Рисунок 45. Сравнение экспериментальных температурных зависимостей μ_{eff} и $d(\text{Cu-O}_{\text{NO}})$ для комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2 \cdot \text{PhH}$.

Необходимо отметить, что, наличие молекул растворителя в кристаллической структуре вызывает существенное изменение геометрии молекулы комплекса по сравнению с кристаллом без сольватированных молекул, что подтверждается, например, сравнением для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$ и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2 \cdot \text{PhBr}$ (рис. 46). Особенно заметно изменение углов $\angle \text{Py-NN}$ и $\angle \text{Py-Et}$, а также длин связей в координационном окружении $\text{Cu}(\text{II})$.

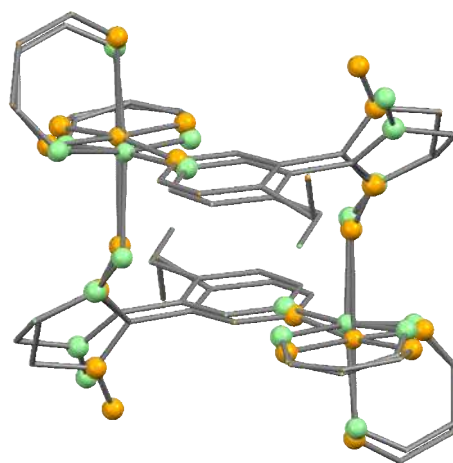


Рисунок 46. Наложение молекул комплекса из структур $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$ (оранжевый) и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2 \cdot \text{PhBr}$ (зеленый). Здесь и далее: атомы H, CH_3 - и CF_3 -группы скрыты для удобства восприятия

Таким образом, варьирование сольватных молекул приводит к существенному изменению температуры и характера спинового перехода. Особенно заметная чувствительность к типу включенной сольватной молекулы наблюдается для триклинных $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2 \cdot \text{Solv}$ ($\text{Solv} = \text{PhH}$, PhBr и PhMe). Так, для комплекса с бромбензолом резкая смена обменного взаимодействия со слабого ферромагнитного на сильное антиферромагнитное происходит при $T = 100$ К, для комплекса с толуолом обмен резко меняется со слабого на сильный антиферромагнитный при $T = 180$ К, а для комплекса с бензолом плавный спиновый переход начинается уже вблизи комнатной температуры ($T_{1/2} \sim 250$ К). Тогда как остальные рассмотренные сольваты кристаллизуются в моноклинной сингонии и демонстрируют схожие плавные спиновые переходы.

Разнообразие структурно охарактеризованных аналогичных сольватов позволяет построить структурные и магнито-структурные корреляции, полезные для понимания процесса магнито-структурного перехода. Так, полученная зависимость величины μ_{eff} от длины связи $\text{Cu}-\text{O}_{\text{NO}}$ (рис. 47) демонстрирует закономерное уменьшение эффективного магнитного момента по мере сокращения длины связи $\text{Cu}-\text{O}_{\text{NO}}$, вызванного сменой координации нитроксильного радикала с аксиальной на экваториальную, что, как известно приводит к возникновению сильных антиферромагнитных обменных взаимодействий в гетероспиновом обменном кластере [14]. Тогда как полученная зависимость величины двугранного угла между плоскостями пиридинового кольца и фрагмента CN_2O_2 нитроксила ($\angle \text{Py}-\text{NN}$) от длины связи $\text{Cu}-\text{O}_{\text{NO}}$ (рис. 48) позволяет сделать вывод, что в процессе магнито-структурного перехода одновременно со структурной перестройкой в окружении атома Cu происходит также и разворот нитроксильного фрагмента относительно Py -цикла. Примечательно, что для комплексов с резким спиновым переходом ($[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2 \cdot \text{PhBr}$ и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2 \cdot \text{PhMe}$) по мере охлаждения в начале наблюдается уменьшение $\angle (\text{Py}-\text{NN})$ при практически неизменной длине связи $\text{Cu}-$

O_{NO} (см. табл. 5, 6), а затем происходит одновременное резкое уменьшение $\angle(\text{Py}-\text{NN})$ и $d(\text{Cu}-O_{NO})$.

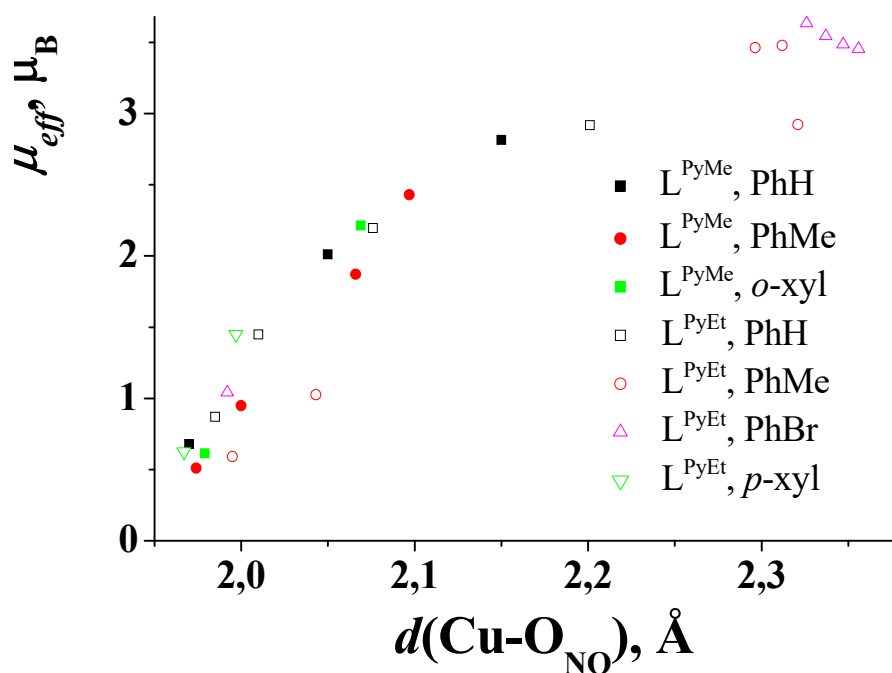


Рисунок 47. Экспериментально полученная корреляция между величиной μ_{eff} и расстоянием $d(\text{Cu}-O_{NO})$ для исследованных сольватов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2L^{\text{PyR}}]_2 \cdot \text{Solv}$.

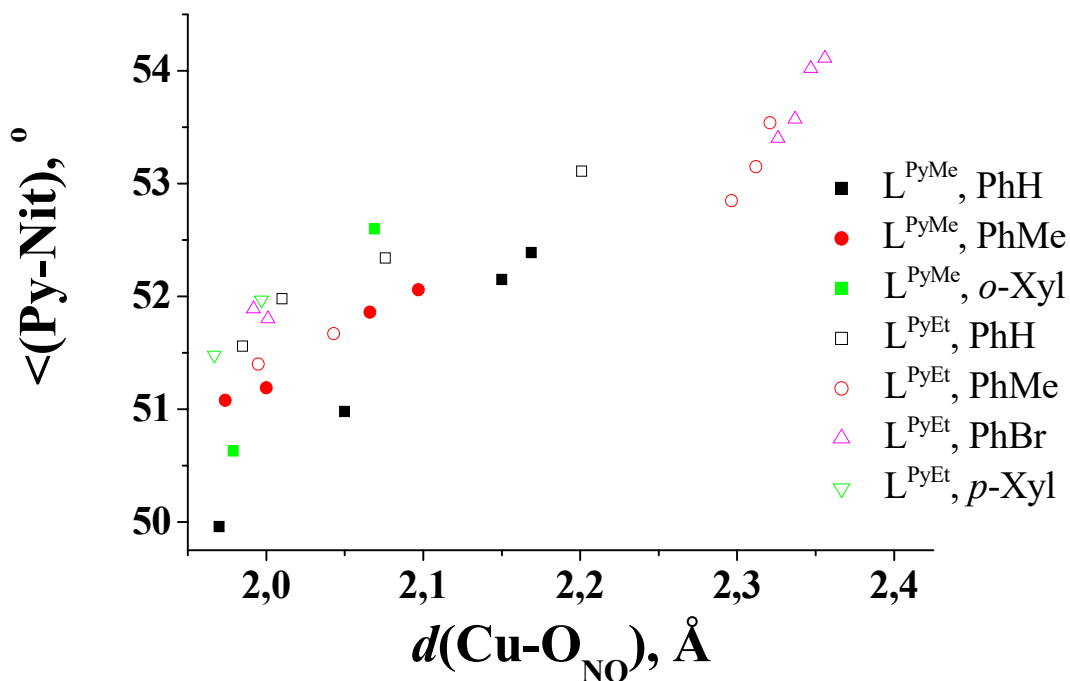


Рисунок 48. Экспериментально полученная корреляция между углом $\text{Py}-\text{NN}$ и расстоянием $d(\text{Cu}-O_{NO})$ для исследованных сольватов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2L^{\text{PyR}}]_2 \cdot \text{Solv}$.

Интересно также проследить зависимость важных геометрических параметров молекул комплексов от размера включенной молекулы растворителя. В качестве оценки размера молекулы естественно выбрать ван-дер-ваальсов объем (V_{solv}) [216,217]. Так график зависимости расстояния Cu-O_{NO} при комнатной температуре от объема молекулы растворителя для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyR}}]_2 \cdot \text{Solv}$ (рис. 49) показывает, что характер изменения расстояния Cu-O_{NO} от объема Solv для триклинных и моноклинных сольватов противоположен: для первых оно растёт по мере увеличения V_{solv} , а для последних – сокращается. Необходимо отметить, что именно из-за перестройки кристаллической структуры при переходе от фенилбромного сольвата к ксилольным сольватам $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$ наблюдается очень резкое уменьшение $d(\text{Cu}-\text{O}_{\text{NO}})$: последние оказываются близки к изоструктурному $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyMe}}]_2 \cdot o\text{-Xyl}$.

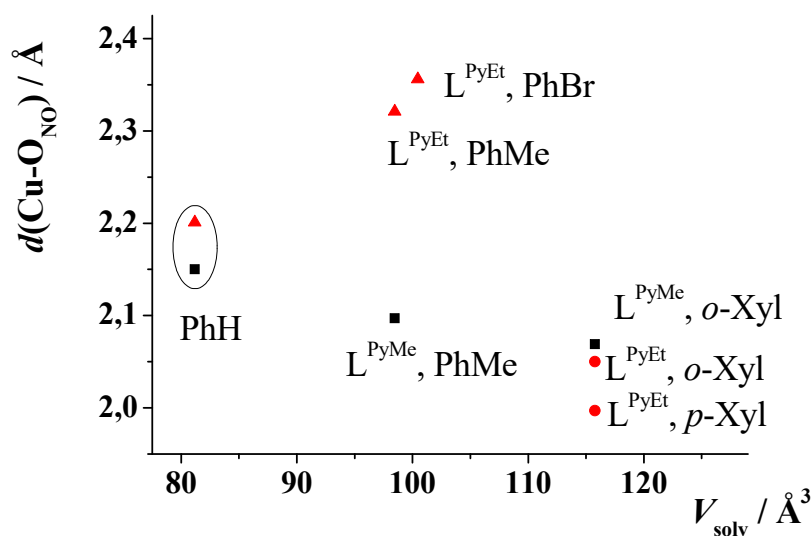


Рисунок 49. Зависимость расстояния $d(\text{Cu}-\text{O}_{\text{NO}})$ при 295 К от ван-дер-ваальсова объема молекулы Solv, включенной в кристаллическую структуру $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyR}}]_2 \cdot \text{Solv}$ для триклинных сольватов $\text{R} = \text{Et}$ (▲) и моноклинных сольватов: $\text{R} = \text{Me}$ (■), Et (●).

Подобная ситуация наблюдается и для зависимостей температуры перехода ($T_{1/2}$) от объема Solv (рис. 50). Для моноклинных сольватов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyR}}]_2 \cdot \text{Solv}$ наблюдается относительно закономерное увеличение температуры спинового перехода с увеличением объема включенной молекулы. Тогда как среди триклинных сольватов температура спинового перехода, напротив, уменьшается с увеличением V_{solv} . (см. рис. 44, 50). Также среди триклинных сольватов

привлекает к себе внимание существенная разница (на 81.5 К) температуры фазового перехода для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2 \cdot \text{PhBr}$ и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2 \cdot \text{PhMe}$ (см. рис. 50), лишь незначительно различающихся объемом (на $\sim 2 \text{ \AA}^3$) и формой молекулы растворителя. Более того, кристаллические структуры бромбензольного и толуольного сольватов практически идентичны – совпадают как структуры молекул биядерного комплекса, так и расположение молекул комплекса и растворителя друг относительно друга. Единственное различие, наблюдаемое в структурах при 295 К – в разупорядочении молекулы PhBr, в соответствующем сольвате, тогда как PhMe неразупорядочена. Но охлаждение до $\sim 200 \text{ К}$ снимает разупорядочение молекулы бромбензола в $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2 \cdot \text{PhBr}$, и сходство указанных структур становится ещё больше. Низкотемпературные структуры также весьма близки для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2 \cdot \text{PhBr}$ и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2 \cdot \text{PhMe}$.

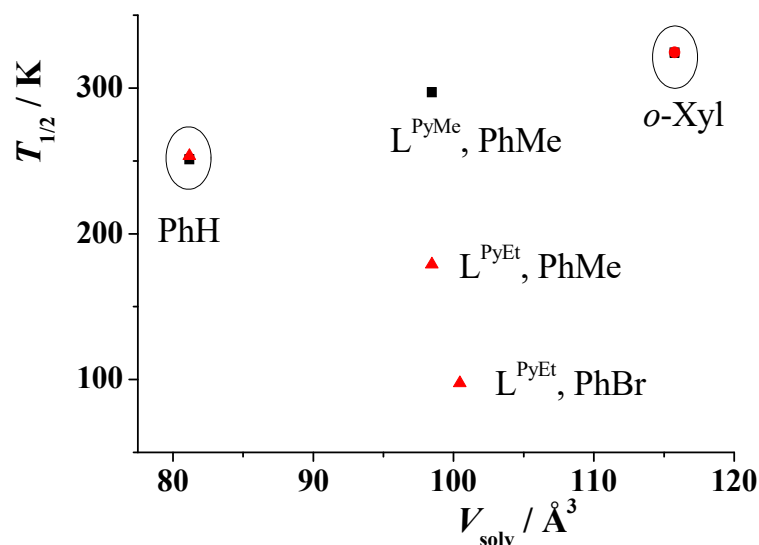


Рисунок 50. Зависимость температуры спинового перехода ($T_{1/2}$) от ван-дер-ваальсова объема молекулы растворителя (Solv), включенной в кристаллическую структуру $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyR}}]_2 \cdot \text{Solv}$ для моноклинных сольватов: R = Me (■), Et (●) и триклинных сольватов R = Et (▲). Для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyR}}]_2 \cdot o\text{-Xyl}$ (R = Me и Et) значения $T_{1/2}$ получены экстраполяцией экспериментальной зависимости $\mu_{\text{eff}}(T)$ в область температур выше 300 К.

Таким образом, для сольватов гетероспиновых молекулярных комплексов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyR}}]_2 \cdot \text{Solv}$ удалось установить взаимосвязь между изменением магнитных свойств и структурой соединений при изменении температуры. Было показано, что перестройки во взаимном расположении парамагнитных центров, происходящие внутри далеко отстоящих друг от друга молекул в структуре

данных сольватов, малочувствительны к изменениям в “межмолекулярной прослойке”. Характеристики спиновых переходов в данных сольватах более чувствительны к типу упаковки, нежели к природе молекул растворителя, что отличает данные соединения от исследованных ранее сольватов цепочечно-полимерных гетероспиновых комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ со спин-мечеными пиразолами, магнитные свойства которых высокочувствительны к природе и геометрии молекулы растворителя [16–19].

3.3. Температурно-индуцированные трансформации структуры комплексов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*\text{PyEt}}]_2$ и $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\text{L}^{*\text{PyEt}})_2]$

В предыдущих главах были представлены свойства ряда КС Cu(II) с НР, содержащими четыре метильных заместителя в 4 и 5 положениях 2-имидазолинового цикла (L^{PyEt}). Были рассмотрены биядерный комплекс $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$, демонстрирующий гигантский термический гистерезис магнитных свойств, а также влияние молекул растворителя, включенных в кристаллическую структуру, на структурные и магнитные свойства сольватов биядерных комплексов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyR}}]_2$. Интересен также вопрос, какие эффекты вызовет варьирование заместителей в 2-имидазолиновом цикле НР. В данной главе приводится сравнение структурно-магнитных переходов, наблюдающихся для биядерного $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*\text{PyEt}}]_2$ и тетраядерного $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\text{L}^{*\text{PyEt}})_2]$ комплексов Cu(hfac)₂ со стабильным нитронилнитроксильным радикалом, содержащим спироциклопентильные заместители в 4 и 5 положениях 2-имидазолинового цикла, ($\text{L}^{*\text{PyEt}}$, рис. 51), в отличие от комплексов с L^{PyR} , рассмотренных выше, содержащих четыре метильных заместителя в указанных положениях имидазолинового цикла (см. рис. 34а). В данной главе представлены результаты РС исследования в широком диапазоне температур комплексов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*\text{PyEt}}]_2$ и $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\text{L}^{*\text{PyEt}})_2]$ (Табл. П14, П15, соответственно).

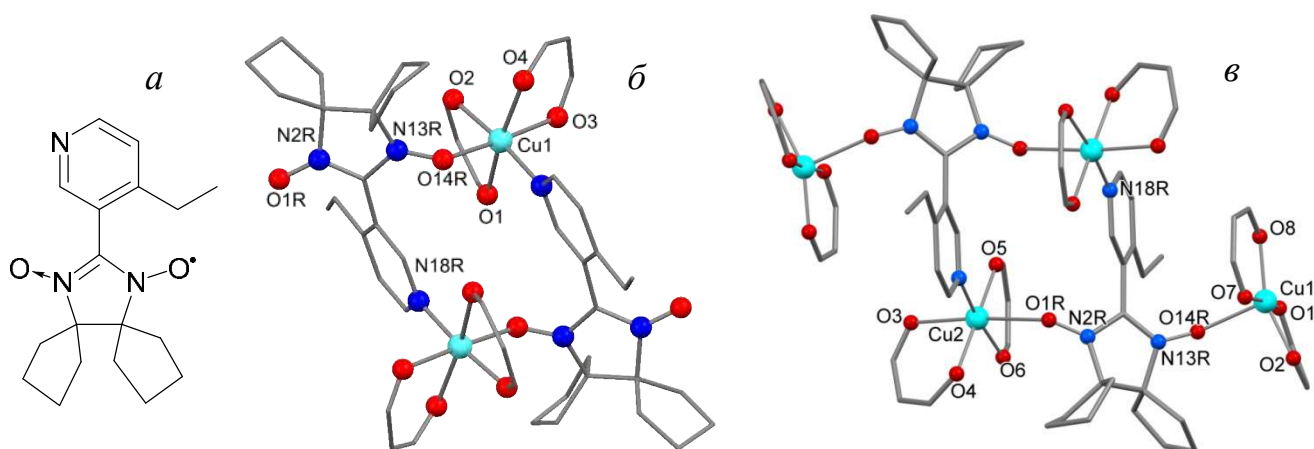


Рисунок 51. (а) Структурная формула $\text{L}^{*\text{PyEt}}$; строение молекул $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*\text{PyEt}}]_2$ (б) и $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\text{L}^{*\text{PyEt}})_2]$ (в) при 295 К и обозначения атомов.

Твердая фаза $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*\text{PyEt}}]_2$ образована центросимметричными биядерными молекулами (см. рис. 51б), таким образом, комплекс с $\text{L}^{*\text{PyEt}}$ является аналогом рассмотренного выше $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$ (см. рис. 34, рис. 40). Однако симметрия (пространственная группа симметрии, ПГС – $P2_1/c$) и упаковка молекул для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*\text{PyEt}}]_2$ отличаются. Кроме того, при комнатной температуре окружение атома Cu представляет собой сплюснутый октаэдр.

Таблица 7. Избранные длины связей (Å) и углы (°) в структуре $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*\text{PyEt}}]_2$

T, K	295	240	200	50	
Cu–O _{NO}	2.193(2)	2.128(2)	2.062(5)	1.963(9)	1.979(8)
CuO _R N	127.8(2)	126.53(2)	126.2(4)	122.0(7)	124.9(7)
Cu–O _{hfac}	1.965(2)	1.951(3)	1.921(5)	1.944(9)	1.961(9)
	2.074(2)	2.123(3)	2.056(8)	1.987(9)	2.035(9)
	2.105(2)	2.122(4)	2.182(7)	2.302(10)	2.270(10)
	2.204(4)	2.152(3)	2.217(6)	2.338(10)	2.279(10)
Cu–N	1.996(2)	1.989(3)	1.991(6)	1.940(11)	1.977(10)
∠CN ₂ O ₂ –Py	54.7	53.8	53.0	50.1	53.6
∠Py–Et	6.7(5)	9.8(5)	7(2)	16(1)	12(2)

В аксиальных позициях сплюснутого Cu-октаэдра расположены атомы N18R (Cu–N 1.996(2) Å) и один из O_{hfac} (O2) (1.965(2) Å), тогда как оставшиеся 3 атома O_{hfac} (2.074(2), 2.105(2) и 2.204(4) Å) и атом O14R NO-группы (2.193(2) Å) расположены в экваториальной плоскости сплюснутого октаэдра (табл. 7). Необходимо отметить, расстояние Cu–O_{NO} существенно короче, чем в $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$ (2.490(3) Å, табл. 1). Особенности геометрии окружения атома Cu свидетельствует о том, что твердая фаза $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*\text{PyEt}}]_2$ уже при комнатной температуре представляет собой твердый раствор HT- и LT-фаз [175]. При охлаждении кристаллов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*\text{PyEt}}]_2$ наблюдается плавное сокращение наблюдаемого расстояния Cu–O_{NO}, что вызвано увеличением доли низкотемпературной фазы, которое также является причиной наблюдаемого уменьшения величины μ_{eff} (см. табл. 7, рис. 52).

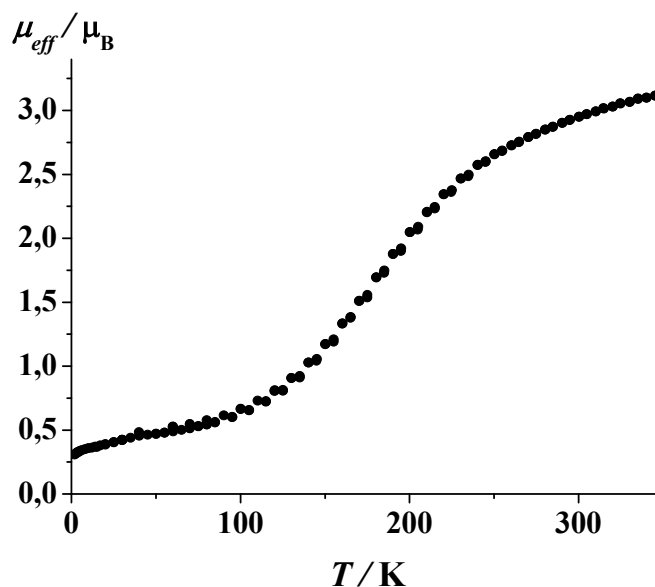


Рисунок 52. Температурная зависимость μ_{eff} для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*\text{PyEt}}]_2$.

Так при 240 К расстояния Cu–O в экваториальной плоскости становятся практически одинаковыми (2.122(4)–2.152(4) Å) – доля низкоспиновой фазы приближается к 50%. Ниже 200 К симметрия понижается до триклинной ($P\bar{1}$). В результате при 50 К кристаллическая структура образована двумя кристаллографически независимыми центросимметричными молекулами, окружение атомов Cu в которых – вытянутые октаэдры, на осях которых расположены атомы O_{hfac} (2.270(10)–2.338(10) Å); тогда как атомы N (1.940(11) и 1.977(10) Å), O_{NO} (1.963(9) и 1.979(8) Å), и O_{hfac} (1.944(9), 1.987(9) и 1.961(9), 2.035(9) Å) образуют экваториальные плоскости искажённо-октаэдрического окружения атомов Cu1 и Cu2, соответственно (см. табл. 7). Такой геометрии гетероспинового кластера соответствует сильное антиферромагнитное обменное взаимодействие в гетероспиновом кластере [14], в следствие чего происходит компенсация спинов ПМЦ Cu^{2+} и НР, а комплекс переходит в диамагнитное состояние при температурах ниже 50 К, что подтверждается магнетохимическими данными (см. рис. 52).

Таким образом, наличие более объемного и стереохимически нежесткого заместителя в имидазолиновом цикле $\text{L}^{*\text{PyEt}}$ приводит к изменению упаковки молекул комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*\text{PyEt}}]_2$ по сравнению с комплексом аналогичного строения с тетраметил-замещенным L^{PyEt} . В результате, разительно отличаются их

магнитные свойства – комплекс $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*\text{PyEt}}]_2$ демонстрирует плавный переход без гистерезиса с постепенным изменением доли низкоспиновой фазы по мере охлаждения.

Сравним свойства рассмотренного биядерного комплекса со свойствами тетраядерного $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\text{L}^{*\text{PyEt}})_2]$, содержащего циклический фрагмент, сходный по структуре с рассмотренными выше циклическими димерами: $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*\text{PyEt}}]_2$, $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$, $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyR}}]_2 \cdot \text{Solv}$ (см. рис. 34, рис. 40, рис. 51б, в). Отличие в строении данных КС заключается в том, что в структуре димеров экзоциклические атомы О NO-групп некоординированы, тогда как в $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\text{L}^{*\text{PyEt}})_2]$ экзоциклические атомы О координированы атомами Cu1 терминальных фрагментов $\text{Cu}(\text{hfac})_2$. Особенности структурно-магнитного перехода $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\text{L}^{*\text{PyEt}})_2]$ также весьма интересны.

Твердая фаза данного соединения образована тетраядерными молекулами $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\text{L}^{*\text{PyEt}})_2]$ (см. рис. 51в), где $\text{L}^{*\text{PyEt}}$ – этил-пиридилзамещенный НР (см. рис. 51а). В молекуле $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\text{L}^{*\text{PyEt}})_2]$ координационный полиэдр атома Cu1 – квадратная пирамида с атомом O_{NO} в вершине ($\text{Cu1}-\text{O14R}$ 2.332(2) Å) и четырьмя атомами O_{hfac} в основании ($\text{Cu}-\text{O}_{\text{hfac}}$ 1.915(4)–1.930(4) Å) (см. рис. 51в). Мера отклонения от идеальной квадратно-пирамидальной геометрии (τ) составляет для КП Cu1 0.0603 ($\tau = 1$ для тригональной бипирамиды и 0 для квадратной пирамиды) [218]. Окружение атома Cu2, находящегося в циклическом фрагменте, представляет собой вытянутый октаэдр, с удлинённой осью $\text{O}_{\text{NO}}-\text{Cu}-\text{O}_{\text{hfac}}$ ($\text{Cu2}-\text{O1R}$ 2.553(4) Å и $\text{Cu2}-\text{O3}$ 2.285(4) Å, соответственно). Межплоскостные углы $\angle \text{Py}-\text{CN}_2\text{O}_2$ и $\angle \text{Py}-\text{Et}$ составляют 56.3 и 16.2°, соответственно. Охлаждение кристалла данного комплекса от 295 до 154 К вызывает небольшое сокращение расстояний (табл. 8) в координационных узлах, а также существенное увеличение угла $\angle \text{Py}-\text{Et}$ от 16.2 до 36.5°.

Охлаждение ещё на 4 К (до 150 К) вызывает весьма нетривиальные структурные перестройки: параметр элементарной ячейки b возрастает в три раза, во столько же раз увеличивается кристаллографически-независимая часть ячейки

– после охлаждения она содержит половину centrosymметричной молекулы (атомы Cu5, Cu6) и ещё одну молекулу целиком (атомы меди Cu1–Cu4) (рис. 53а). Одновременно с этим существенно более искажённым становится квадратно-пирамидальное окружение терминальных атомов Cu: параметр τ увеличивается до 0.228–0.266 (см. табл. 8). Угол $\angle \text{Py-Et}$ возрастает до 41.6° в centrosymметричной молекуле и до 53.2 и 56.3° в неcentrosymметричной. Примечательно, что во втором случае (молекула справа на рис. 53а; этильные группы отмечены розовым цветом) Et-группы обращены в одну сторону: у одной Et-группы терминальный атом развёрнут к терминальному фрагменту $\text{Cu}(\text{hfac})_2$, а у другой – к плоскости hfac-лиганда в циклическом фрагменте.

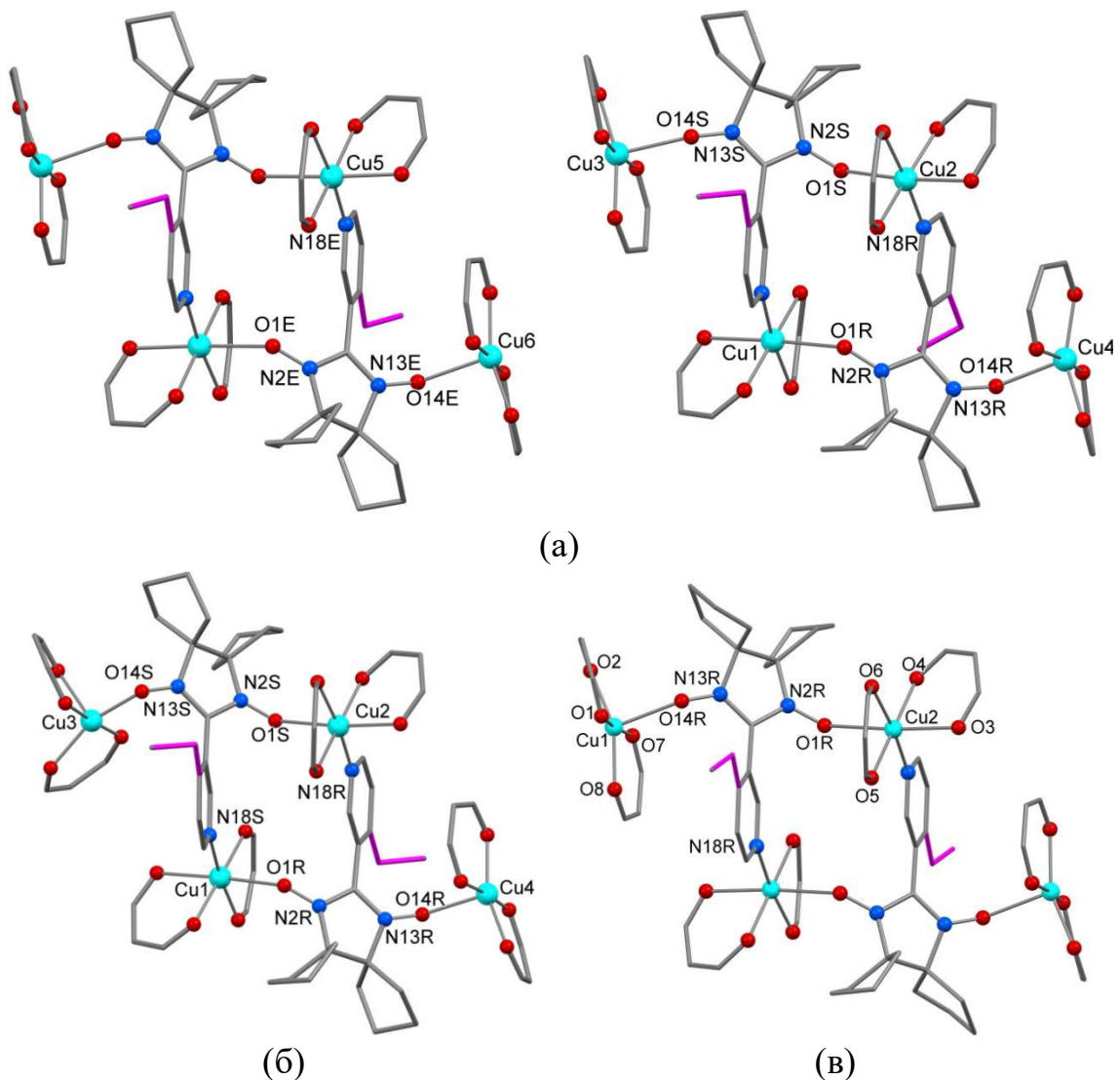


Рисунок 53. Молекулярная структура и нумерация атомов кристаллографически-независимой части для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\text{L}^{*\text{PyEt}})_2$ при 150 К (а), 100 К (б); и после нагрева до 240 К (в); Et-группы выделены розовым цветом.

В результате дальнейшего охлаждения до 100 К параметр b практически возвратился к первоначальному значению, тогда как параметр a удвоился. Кристаллографически независимой частью при 100 К является одна нецентросимметричная молекула $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\text{L}^{*\text{PyEt}})_2]$ (см. рис. 53б). Теперь этильные группы направлены в разные стороны ($\angle \text{Py}-\text{Et}$ составляет 60.7 и 63.3°). Также наблюдаются существенные изменения геометрии окружения терминальных атомов $\text{Cu}3$ и $\text{Cu}4$. Для атома $\text{Cu}3$ сохранилось квадратно-пирамидальное окружение с атомом O_{NO} в вершине ($\text{Cu}-\text{O}$ 2.281(3) Å). Тогда как во втором терминальном фрагменте произошли существенные изменения: вершину квадратной пирамиды атома $\text{Cu}4$ теперь занимает атом O_{hfac} ($\text{Cu}-\text{O}$ 2.158(3) Å), тогда как O_{NO} переместился в основание пирамиды ($\text{Cu}-\text{O}_{\text{NO}}$ 1.954(3), $\text{Cu}-\text{O}_{\text{hfac}}$ 1.918(4)–1.957(3) Å), при этом величина τ возросла до 0.375 (см. табл. 8). Дальнейшее охлаждение до 50 К не вызвало существенных структурных перестроек. Последующий нагрев до 240 К привёл к возвращению высокотемпературной фазы, но, квадратно-пирамидальное координационное окружение терминального атома Cu при этом оказалось более искажённым ($\tau = 0.263$) по сравнению с состоянием до охлаждения ($\tau = 0.045$).

Таблица 8. Избранные длины связей (Å) и углы (°) в $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\text{L}^{*\text{PyEt}})_2]$ (§ – нагревание от 50 К)

T , К	$\text{Cu}-\text{O}_{\text{R}}$ (цикл.)	$\text{Cu}-\text{O}_{\text{R}}$ (терм.)	τ	$\text{Cu}-\text{N}$	$\angle \text{CN}_2\text{O}_2-\text{Py}$	$\angle \text{Py}-\text{Et}$
295	2.553(4)	2.276(4)	0.06	1.998(4)	56.3	16.2
240	2.498(2)	2.287(2)	0.045	2.016(2)	56.7	24.3
200	2.497(2)	2.287(2)	0.0465	2.016(2)	56.7	24.3
154	2.480(3)	2.285(4)	0.042	2.009(4)	57	36.5
	2.526(2).	2.308(2).	0.228.	2.008(3).	53.5.	53.2.
150	2.413(2).	2.290(2).	0.266.	2.018(3).	54.7.	41.6.
	2.490(2)	2.290(2)	0.239	2.016(3)	60.3	56.3
100	2.428(3).	1.954(3).	0.375.	2.015(4).	54.9.	60.7.
	2.424(3)	2.281(3)	0.259	2.017(4)	57	63.6
50	2.406(3).	1.961(3).	0.346.	2.022(4).	54.4.	61.1.
	2.425(3)	2.270(3)	0.253	2.021(4)	56.6	63.4
240 [§]	2.511(3)	2.276(3)	0.263	2.005(3)	56.2	19.4

Обнаруженная трансформация структуры $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\text{L}^{*\text{PyEt}})_2]$ отражается на терромагнитных свойствах соединения. Значение $\mu_{\text{eff}}(T)$ практически не меняется в интервале 122-345 К и равно $4.73 \mu_{\text{B}}$, что превышает теоретическое чисто спиновое значение $4.24 \mu_{\text{B}}$ для шести невзаимодействующих ПМЦ со спином $S = 1/2$ с $g = 2$. Завышенное значение μ_{eff} в данном случае свидетельствует о том, что для атомов Cu значение g-фактора > 2 . Ниже 122 К μ_{eff} резко уменьшается, достигая при 107 К величины $3.97 \mu_{\text{B}}$ (что близко к теоретическому значению – $3.46 \mu_{\text{B}}$ – для четырёх невзаимодействующих спинов $S = 1/2$ с $g = 2$; т.е. спины двух ПМЦ оказываются скомпенсированы), и затем возрастает до $4.92 \mu_{\text{B}}$ при 5 К (рис. 54). В области 150-100 К в структуре, как отмечалось выше, происходит трансформация окружения одного из терминальных атомов Cu с резким сокращением расстояния Cu–O_{NO} и переходом координированных атомов O_{NO} из аксиальных положений в экваториальные, что служит причиной возникновения сильных обменных взаимодействий антиферромагнитного характера в обменных кластерах $\{>\text{N}-\text{O}\cdot-\text{Cu}^{2+}\}$: приводящих, в свою очередь, к полной компенсации в них спинов ПМЦ. При дальнейшем охлаждении величина μ_{eff} возрастает, что подтверждает наличие внутримолекулярного ферромагнитного обмена между остальными парамагнитными центрами.

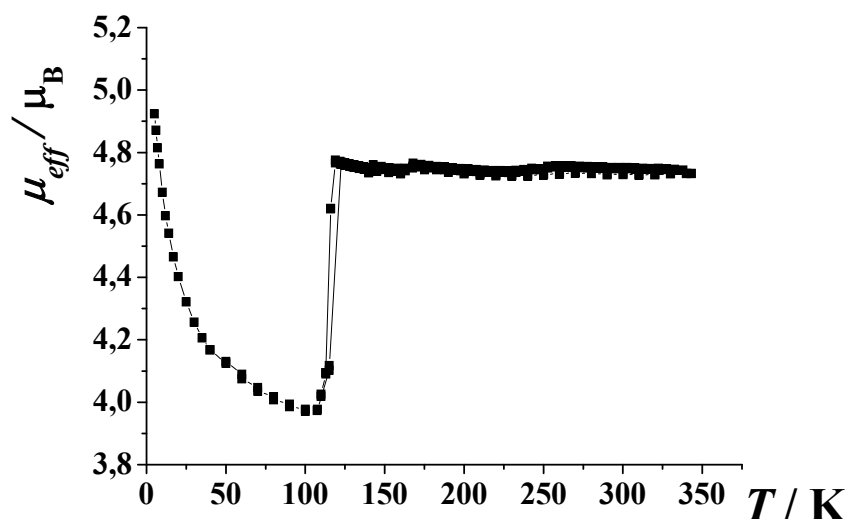


Рисунок 54. Температурная зависимость $\mu_{\text{eff}}(T)$ для $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\text{L}^{*\text{PyEt}})_2]$.

Таким образом, обнаружены и детально изучены необычные структурно-магнитные переходы молекулярных биядерного $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$ и тетраядерного $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\text{L}^{\text{PyEt}})_2]$ гетероспиновых комплексов. Для циклического биядерного комплекса методами РСА и магнетохимии продемонстрировано плавное увеличение доли низкотемпературной фазы по мере охлаждения – наблюдается смена оси ян-теллеровского искажения в искажённо-октаэдрическом окружении атома Cu. Для $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\text{L}^{\text{PyEt}})_2]$ обнаружены структурные перестройки, которые сопровождаются последовательным образованием сверхструктур. Хотя тетраядерный комплекс содержит циклический фрагмент, аналогичный по строению $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$, однако основные трансформации структуры, как было показано, наблюдаются не в циклическом фрагменте, а в окружении терминального атома Cu. Обнаружено, что при охлаждении Et-заместитель НР активно разворачивался, в связи с чем можно предположить, что именно структурная динамика данного заместителя оказывает существенное влияние на наблюдаемые структурно-магнитные аномалии данного КС.

3.4. Компрессионно-индуцированные трансформации структуры полимерно-цепочечных комплексов

В предыдущих главах были представлены результаты исследования влияния изменений температуры на структуру ряда молекулярных гетероспиновых комплексов Cu(II). Также было исследовано влияние варьирования растворителей на свойства и структуру сольватов КС Cu(II). В данной Главе будут представлены результаты исследования влияния высокого внешнего давления – другого фактора, способного вызывать изменения в структуре и магнитных свойствах, принципиально отличные от термоиндуцированных эффектов.

Среди комплексов Cu^{2+} со стабильными НР особенный интерес представляют те, кристаллы которых способны претерпевать обратимые магнитно-структурные фазовые переходы без разрушения кристалла. Логично предположить, что переходы могут осуществляться и при приложении внешнего гидростатического давления. Причем большое изменение объема элементарной ячейки предполагает аномально высокую чувствительность данных соединений к внешнему давлению.

Ранее было установлено, что комплексы $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с пиразолил-замещенными нитронилнитроксилами L^{PzR} и $\text{L}^{*\text{PzR}}$ (см. рис. 26а) имеют цепочечно-полимерное строение и проявляют обратимые магнитно-структурные переходы при атмосферном давлении, которые заключаются в изменении характера обменных взаимодействий между спинами ПМЦ: ионом Cu^{2+} и радикалом, вызванном изменением расстояния между атомом Cu и атомом O_{NO} нитроксильной группы – сменой направления удлиненной ян-теллеровской оси в квадратно-бипирамидальном окружении Cu(II) [1,9,177].

Термомагнитные свойства этих комплексов были изучены при нескольких значениях давления в области до 1 ГПа в интервале температур 5-300 К [21,22]. Как и для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzMe}}]_n$ -I, приложенное гидростатическое давление повышает

температуру перехода полимерно-цепочечного $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*\text{PzEt}}]$ с таким же мотивом полимерной цепи (см. рис. 26б), причем в интервале давлений 0.08–0.48 ГПа температура перехода (T_c) меняется почти линейно. Величина смещения T_c от давления для этого соединения составляет $290 \pm 15 \text{ K ГПа}^{-1}$ (рис. 55), что ниже, чем у $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzMe}}]$ -I. Все вышеописанные изменения магнитных свойств под воздействием давления полностью обратимы. Особо следует отметить пьезохромизм комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*\text{PzEt}}]$: повышение давления приводит к изменению цвета порошкового образца данного комплекса от синего к красному [22].

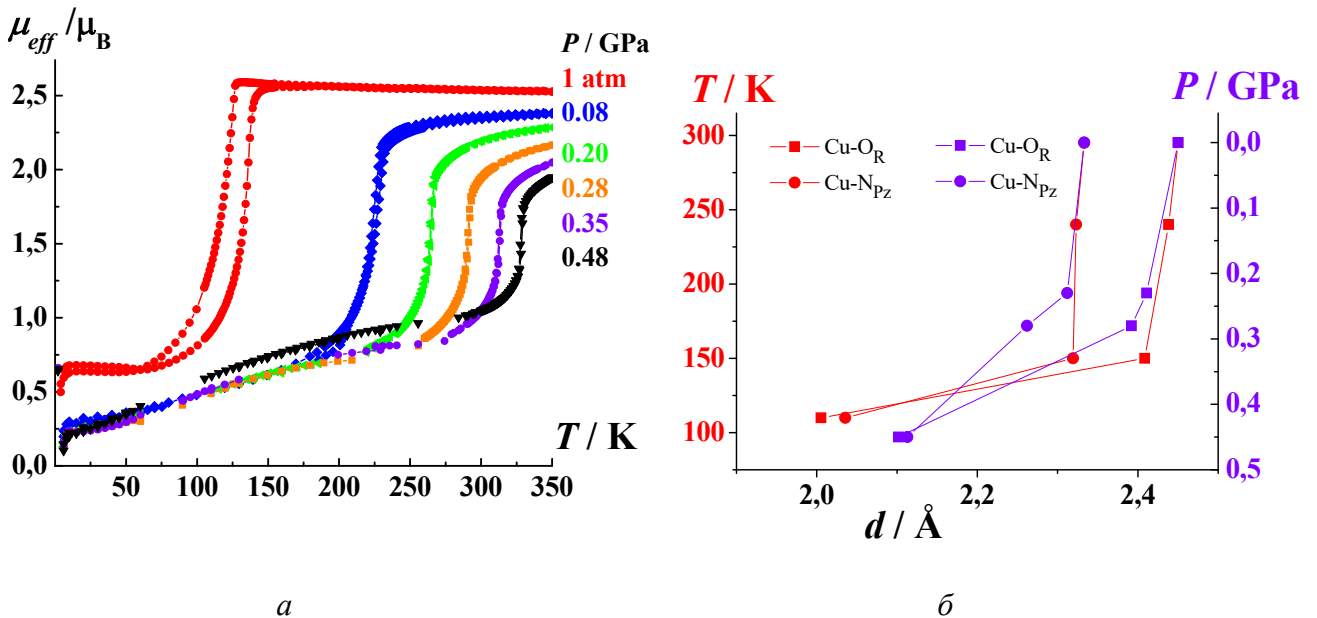


Рисунок 55. (а) Экспериментальные зависимости $\mu_{eff}(T)$ под давлением для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*\text{PzEt}}]$ и (б) зависимость расстояний Cu—O_{NO} и Cu—N от температуры (при $P \approx 1$ атм, красные значки) и давления (при $T = 295$ К, фиолетовые значки). Линии, соединяющие значки проведены для наглядности.

Кристаллы $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*\text{PzEt}}]$ оказались механически эластичными и при повышении давления до 0.3 ГПа не разрушались (см. Табл. П1). Правда, фазовый переход, произошедший при повышении давления от 0.28 до 0.45 ГПа, вызвал растрескивание монокристалла, однако, несмотря на ухудшение качества дифракционных данных, удалось установить, как изменяется кристаллическая структура под давлением. Из-за уменьшения числа собранных интенсивных рефлексов (всего 911 I_{hkl} с $I > 2\sigma$ при 0.45 ГПа) пришлось значительную часть

атомов уточнить в изотропном приближении; в анизотропном приближении были уточнены только атомы Cu, F.

При атмосферном давлении $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*\text{PzEt}}]$ претерпевает резкий магнитно-структурный переход в области 120–130 К. При этом во *всех* координационных узлах $\{\text{CuO}_5\text{N}\}$ происходит смена направления ян-теллеровской оси с $\text{N}_{\text{Pz}}-\text{Cu}-\text{O}_{\text{NO}}$ на $\text{O}_{\text{hfac}}-\text{Cu}-\text{O}_{\text{hfac}}$ и длина связи $\text{Cu}-\text{O}_{\text{NO}}$ сокращается на 0.433 Å, что сопровождается возникновением сильного антиферромагнитного обменного взаимодействия между неспаренными электронами меди и радикала. В результате комплекс становится диамагнитным.

При обычных условиях (295 К и 10^{-4} ГПа = 1 бар \approx 1 атм) в структуре $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*\text{PzEt}}]$ окружение атома Cu – квадратная бипирамида, образованная 4 атомами O фрагментов hfac, атомом O_{NO} одного парамагнитного лиганда $\text{L}^{*\text{PzEt}}$ и атомом N пиразольного цикла другого $\text{L}^{*\text{PzEt}}$. В обычных условиях в аксиальном положении Cu-бипирамиды находятся атомы O_{NO} ($d_{\text{Cu-O}}$ 2.451(2) Å) и N_{Pz} (2.333(2) Å); экваториальная плоскость образована атомами O_{hfac} (1.950(2) – 1.959(2) Å).

Анализ длин связей в координационных узлах при повышенном давлении показал, что расстояния Cu- O_{NO} и Cu- N_{Pz} в интервале от 10^{-4} ГПа до 0.28 ГПа сокращаются не более чем на 0.06 Å, тогда как далее, к 0.45 ГПа – еще на 0.29 и 0.15 Å, достигая 2.10(2) и 2.09(2) Å, соответственно (табл. 9). Таким образом, при 0.45 ГПа расстояния Cu- O_{NO} близки к значениям, характерным для экваториально координированного атома O_{NO} , что приводит к уменьшению эффективного магнитного момента (см. рис. 55). В целом, характер температурно- и компрессионно-индуцированных трансформаций структуры $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*\text{PzEt}}]$ аналогичен (см. рис. 55), что согласуется с наблюдаемыми изменениями термомагнитных свойств под давлением. Таким образом, приложение внешнего давления повышает температуру перехода из высокотемпературной фазы в низкотемпературную.

Таблица 9. Избранные геометрические параметры: длины связей (Å), углы (°), для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*\text{PzEt}}]$ при изменении давления ($T = 295 \text{ K}$)

P , ГПа	10^{-4}	0.23	0.28	0.45
Cu–O _{NO}	2.451(2)	2.416(10)	2.391(13)	2.103(17)
Cu–N _{Pz}	2.333(2)	2.273(15)	2.256(17)	2.09(2)
<Cu–O–N	139.0(2)	136.8(6)	135.0(7)	128.2(11)

Приложение даже небольшого внешнего давления (~ 0.07 ГПа) к монокристаллу комплекса аналогичного строения – $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzMe}}]$ -I с мотивом полимерной цепи «голова-хвост» (см. рис. 26б) – приводило к разрушению монокристалла, поэтому структурные перестройки этого комплекса при приложении давления исследовать не удалось. По этой причине мы решили провести высокobarические РС эксперименты для кристаллов второй полиморфной модификации этого комплекса, в которой полимерная цепь построена по мотиву «голова-голова» (см. рис. 26в) – $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzMe}}]$ -II [177].

Необходимо отметить, что полимерными цепями с таким же мотивом образованы кристаллические структуры $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzR}}]$, где $R = \text{Et}, \text{Allyl}$ ($-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$). Как уже упоминалось в разделе 2, в такой цепочке чередуются координационные узлы $\{\text{CuO}_6\}$, представляющие собой трехспиновые обменные кластеры $\{>\text{N}-\bullet\text{O}-\text{Cu}(\text{II})-\text{O}\bullet-\text{N}<\}$, и односпиновые узлы $\{\text{CuO}_4\text{N}_2\}$. Окружение всех атомов Cu – квадратные бипирамиды, аксиальные положения во всех узлах $\{\text{CuO}_6\}$ при обычных условиях занимают атомы O_{NO}, экваториальная плоскость образована четырьмя атомами O_{hfac}. При этом во всех $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzR}}]$ с таким мотивом полимерной цепочки расстояния Cu–O_{NO} в координационных узлах $\{\text{CuO}_6\}$ короче (2.243(3)–2.336(1) Å), чем Cu–N_{Pz} в узлах $\{\text{CuO}_4\text{N}_2\}$ (2.373(3)–2.557(2) Å).

Несмотря на одинаковое строение цепей данной серии комплексов и сходство НР, различающихся лишь незначительной модификацией, их упаковка в кристалле различна (рис. 56а,б) и, соответственно различен характер магнитных свойств (см. рис. 56в) и термоиндуцированной трансформации структуры при

атмосферном давлении (рис. 57а). В структуре $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzMe}}]\text{-II}$ все цепочки расположены параллельно (см. рис. 56а). Тогда как в изоструктурных комплексах с L^{PzEt} и $\text{L}^{\text{PzAllyl}}$ цепочки, расположенные параллельно, образуют чередующиеся слои, развернутые друг относительно друга на угол $\sim 45^\circ$ (см. рис. 56б). В результате, для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzMe}}]\text{-II}$ наблюдается относительно плавное ступенчатое уменьшение величины эффективного магнитного момента при охлаждении. Тогда как для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]$ и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzAllyl}}]$ после первоначального плавного уменьшения μ_{eff} при понижении температуры от 300 К до ~ 225 К для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]$ и до ~ 130 К для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzAllyl}}]$ при дальнейшем понижении температуры наблюдается рост значения μ_{eff} (см. рис. 56в).

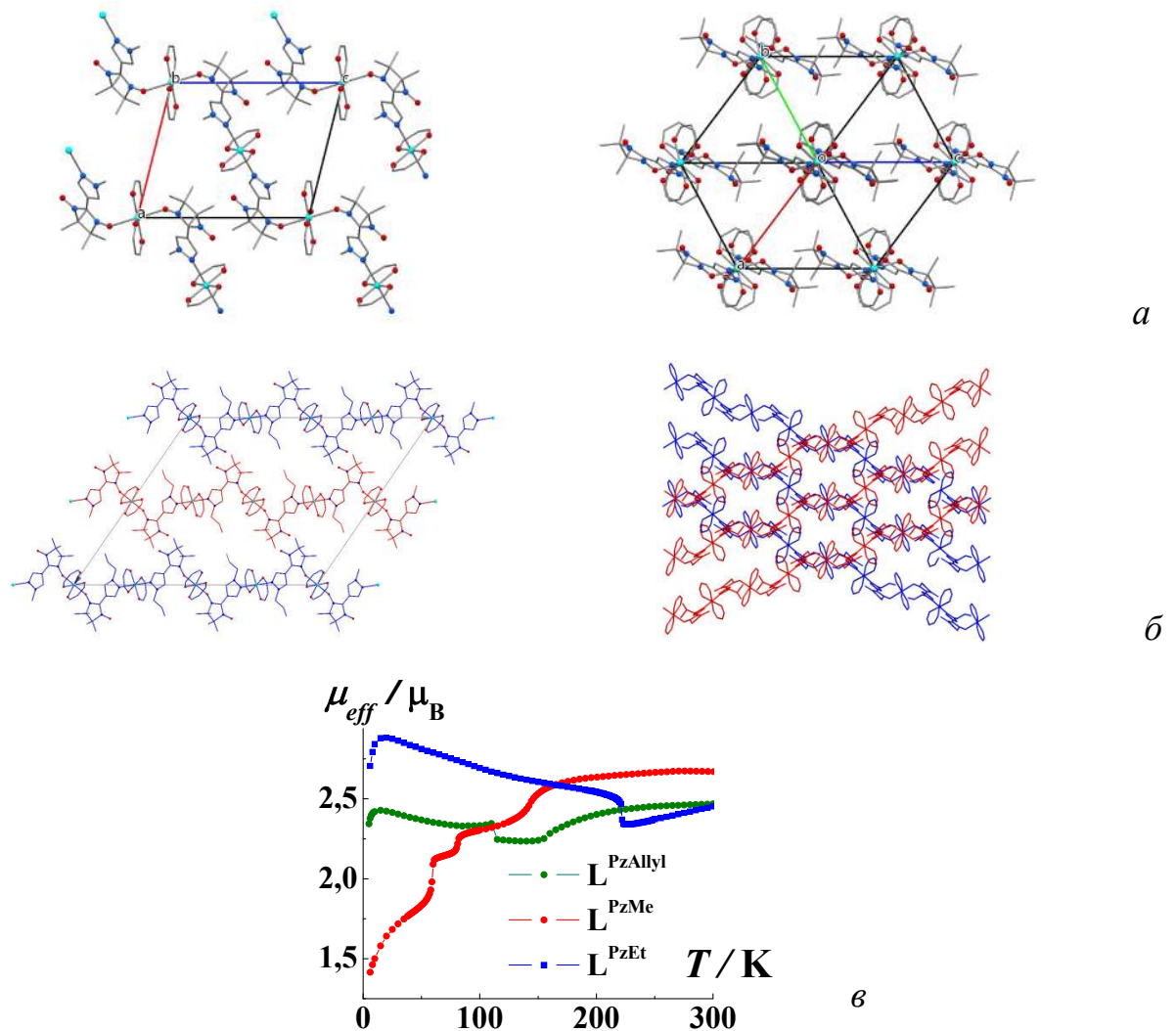


Рисунок 56. Упаковка полимерных цепей в твердых фазах (а) $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzMe}}]\text{-II}$ и (б) $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzR}}]$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Allyl}$); (в) температурные зависимости эффективного магнитного момента $\mu_{\text{eff}}(T)$ при 10^{-4} ГПа для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzMe}}]\text{-II}$ (■), $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzR}}]$, где $\text{R} = \text{Et}$ (■) и Allyl (●).

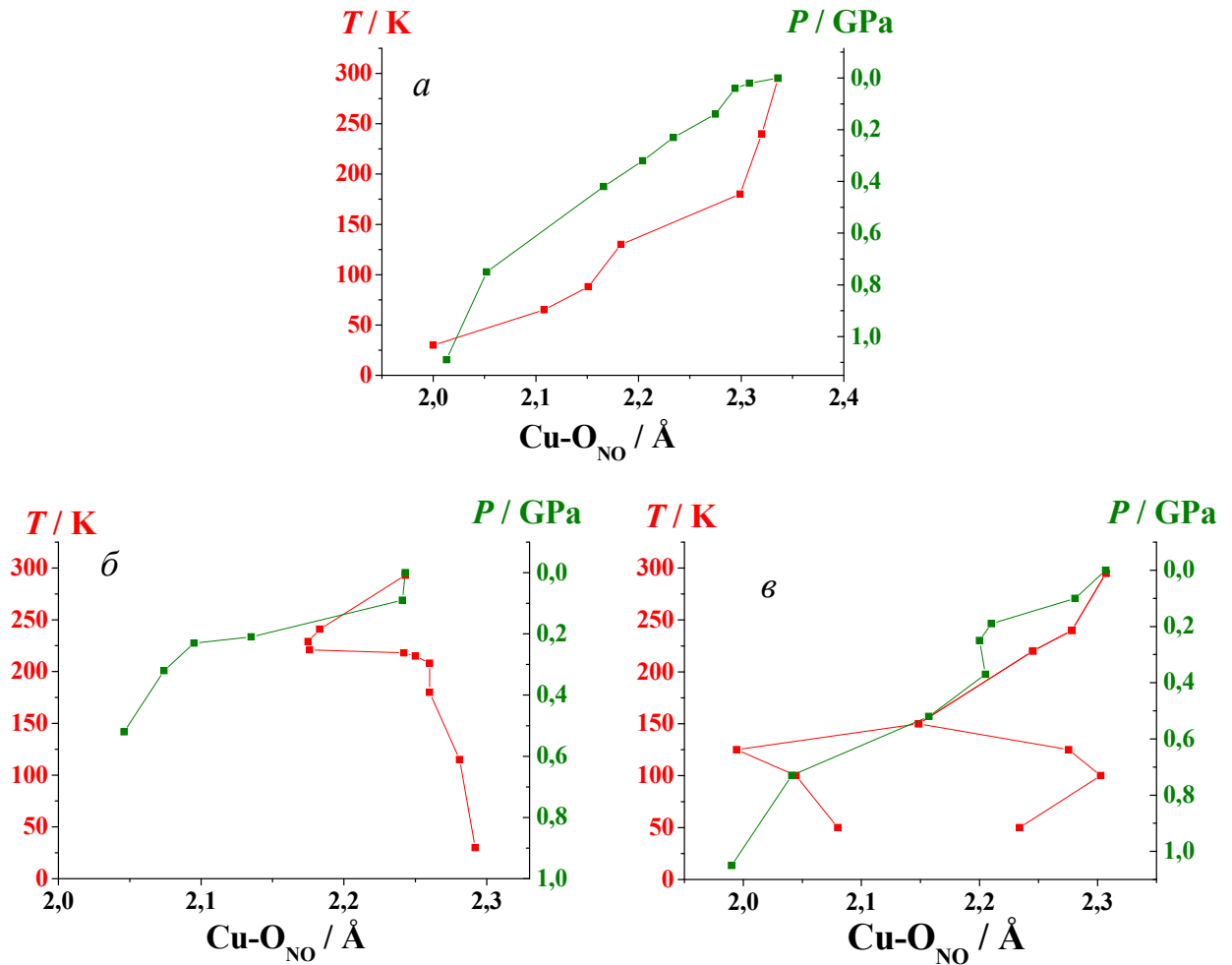


Рисунок 57. Зависимости длин связей Cu-O_{NO} от температуры и давления: [Cu(hfac)₂L^{PzMe}]-II (а), [Cu(hfac)₂L^{PzEt}] (б) и [Cu(hfac)₂L^{PzAllyl}] (в).

Для [Cu(hfac)₂L^{PzMe}]-II по мере понижения температуры от 300 к 30 К расстояние Cu-O_{NO} в узлах {CuO₆} ступенчато сокращается на 0.336 Å (см. рис. 57а). Одновременно с этим на сопоставимую величину возрастают длины связей Cu-O на оси O_{hfac}-Cu-O_{hfac}. Таким образом, в результате охлаждения происходит смена направления вытянутой оси в бипирамиде Cu(II): координированная NO-группа NP переходит из аксиальной позиции в экваториальную. Относительно плавное уменьшение значения μ_{eff} и сокращение расстояний Cu-O_{NO} при охлаждении, как было показано [16,175], является следствием увеличения доли низкотемпературной фазы, в которой обменные кластеры находятся в сильносвязанном состоянии с сильным антиферромагнитным обменом [16,175,176]. Помимо изменения направления ян-теллеровской оси при охлаждении кристалла наблюдается значительное сокращение межцепочечных

контактов $O \cdots O$ между некоординированными NO-группами НР соседних цепей – от 3.901 Å при 295 К до 3.571 Å при 30 К [177].

В $[Cu(hfac)_2L^{PzEt}]$ при охлаждении кристаллов в диапазоне от 300 до 226 К расстояния Cu–O_{NO} и Cu–N плавно сокращаются (см. рис. 57б), а затем при ~225 К скачком уменьшаются расстояния Cu–N и увеличиваются расстояния Cu–O_{NO}, что объясняет резкое возрастание μ_{eff} . При дальнейшем охлаждении Cu–O_{NO} продолжают увеличиваться, а Cu–N – сокращаться. Изменение симметрии кристалла при этом не происходит [8].

Трансформация структуры $[Cu(hfac)_2L^{PzAllyl}]$ при атмосферном давлении сложнее [19]: при охлаждении образца от 300 до 150 К расстояния Cu–O_{NO} и Cu–N уменьшаются незначительно (на 0.159 и 0.031 Å, соответственно); в интервале 150–125 К происходит структурный фазовый переход с понижением симметрии (ПГС меняется с $C2/c$ на $P\bar{1}$) и появлением двух типов кристаллографически независимых цепей, в одной из которых расстояния Cu–O_{NO} резко сокращаются, а в другой – резко увеличиваются (см. рис. 57в). В результате в половине обменных кластеров доминирует ферромагнитное обменное взаимодействие, что приводит к росту μ_{eff} при дальнейшем охлаждении. Только после этого – при охлаждении ниже 122 К – происходит сокращение расстояний Cu–N во всех координационных узлах CuO₄N₂ всех цепей.

Магнитное поведение образцов и кристаллических структур данных соединений при приложении гидростатического давления также различно. Наиболее интересный структурно-магнитный эффект был обнаружен для кристаллов $[Cu(hfac)_2L^{PzMe}]$ -II: при 0.07 и 0.09 ГПа исчезали ступени на термомагнитной кривой $\mu_{eff}(T,p)$ (рис. 58а). Для объяснения наблюдаемых аномалий магнитных свойств под давлением был предпринят ряд РС экспериментов при повышенном давлении вплоть до 1 ГПа (см. Табл. П2-П5). Сохранение качества монокристаллов $[Cu(hfac)_2L^{PzR}]$ позволило получить достаточно качественные структурные данные.

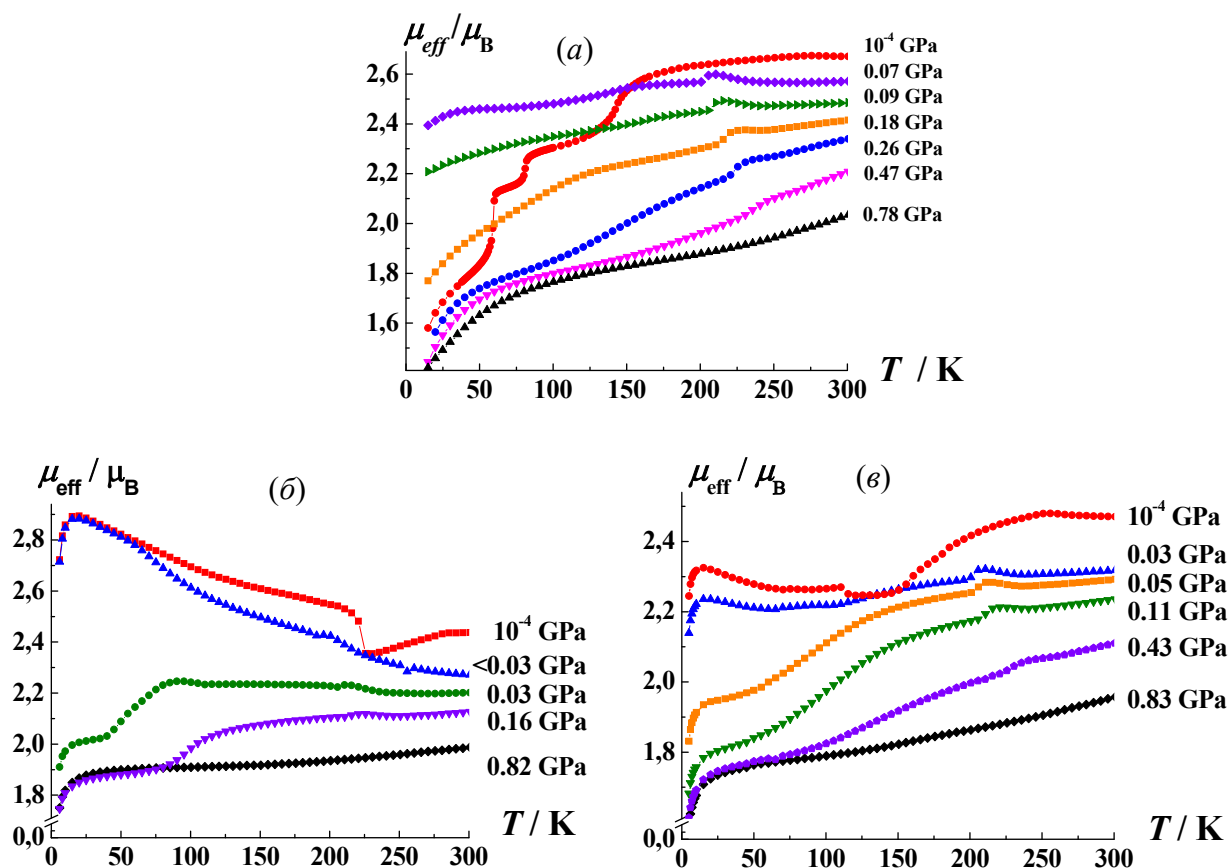


Рисунок 58. Зависимости $\mu_{\text{eff}}(T)$ для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzMe}}]\text{-II}$ (а) $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]$ (б) и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzAllyl}}]$ (в) при разном внешнем давлении.

Было установлено, что небольшое повышение внешнего давления до ~ 0.04 ГПа приводит к сближению CF_3 группы одного из hfac анионов с пиразольным циклом радикала из той же полимерной цепи: кратчайший контакт F..N сокращается от 3.375 \AA при 10^{-4} ГПа до 3.221 \AA при 0.04 ГПа (рис. 59). В результате, сближение НР и иона Cu^{2+} , необходимое для переключения состояния обменного кластера при охлаждении, блокируется вплоть до давлений ~ 0.14 ГПа. Дальнейшее повышение давления выше 0.23 ГПа смещает CF_3 группу от радикала – кратчайший контакт F..N увеличивается до 3.373 \AA при 0.23 ГПа, снимая препятствия к структурным трансформациям обменного кластера. В результате, при давлении более 0.2 ГПа вид зависимости $\mu_{\text{eff}}(T)$ в области $4\text{-}50$ К становится близким к наблюдаемому ниже 50 К при атмосферном давлении (см. рис. 58а).

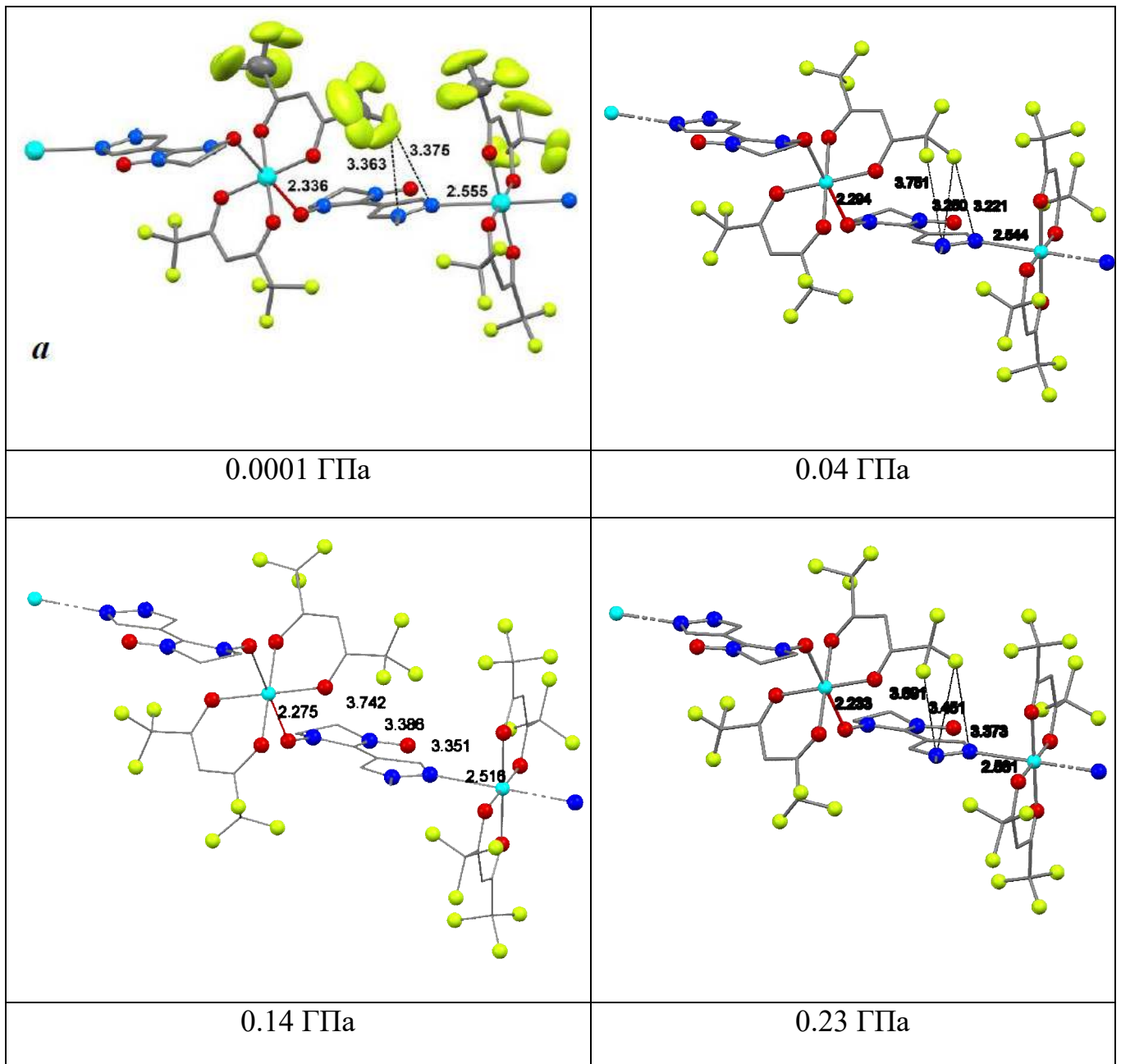


Рисунок 59. Изменение внутрицепочечных контактов между CF₃-группой и пиразольным циклом в [Cu(hfac)₂L^{PzMeC}]-II при повышении давления (T = 295 К).

В литературе отмечается, что для магнитоактивных координационных соединений наличие отрицательного коэффициента линейной сжимаемости — достаточно редкое явление [75], которое обычно свойственно достаточно просто устроенным соединениям [102–104]. Но именно такой эффект был обнаружен при исследовании динамики кристаллической структуры [Cu(hfac)₂L^{PzMeC}]-II: в диапазоне давлений от 10⁻⁴ до 0.2 ГПа наблюдается увеличение параметра элементарной ячейки *c*, вызванное смещением соседних слоев цепей в

направлении, примерно совпадающем с направлением [001] (рис. 60). Одновременно происходит существенное сокращение контактов $O \cdots O$ между некоординированными NO-группами этих же НР, близкое к направлению [100], вдоль которого наблюдается наиболее заметное сжатие под давлением. Отметим, что вызванное приложением давления сокращение обозначенного контакта $O \cdots O$ заметно больше: на 0.878 \AA ($10^{-4} - 0.75 \text{ ГПа}$), чем вызванное охлаждением при $10^{-4} \text{ ГПа} - 0.33 \text{ \AA}$ (в интервале 300-30 К).

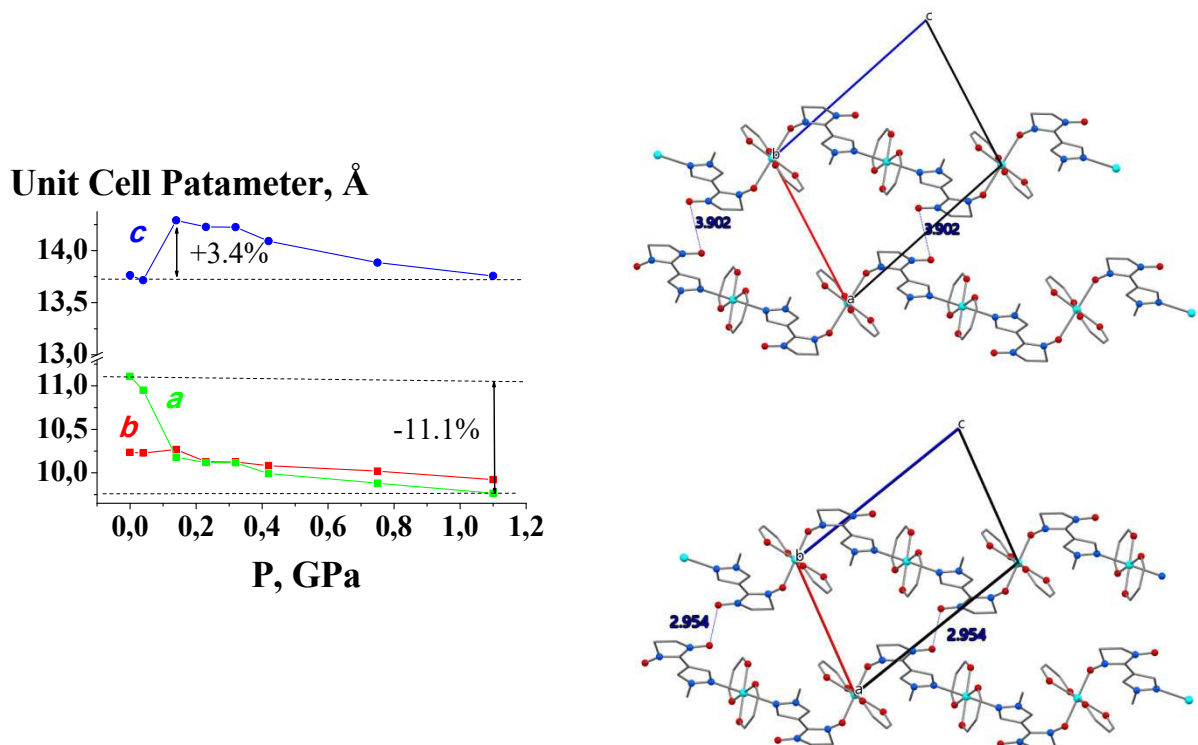


Рисунок 60. Зависимость параметров элементарной ячейки от давления и изменение расположения и кратчайших расстояний между нитроксильными группами двух соседних полимерных цепей для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzMe}}]_{\text{II}}$.

Приложение давления приводит к постепенному сокращению расстояния $\text{Cu}-\text{O}_{\text{NO}}$ (см. рис. 57а, табл. 10) от $2.336(1) \text{ \AA}$ (10^{-4} ГПа) до $2.013(8) \text{ \AA}$ (1.09 ГПа), что, как и в случае охлаждения при 10^{-4} ГПа , стабилизирует низкоспиновое состояние обменных кластеров и приводит к уменьшению μ_{eff} при 300 К под давлением. Как и при атмосферном давлении, сокращение расстояния $\text{Cu}-\text{O}_{\text{NO}}$ происходит синхронно с увеличением расстояния $\text{Cu}-\text{O}_{\text{hfac}}$ на одной из осей медной бипирамиды ($\text{Cu}-\text{O}$ 1.965 \AA при 10^{-4} ГПа и $2.235(6) \text{ \AA}$ при 1.09 ГПа) – наблюдается переориентация ян-теллеровской оси. Отметим, что вплоть до

давлений 0.42 ГПа сжатие структуры происходит за счёт уменьшения объема пустот, тогда как при давлениях выше 0.7 ГПа пустоты в структуре (см. табл. 10) не наблюдаются (при радиусе пробной сферы 1.2 Å). Таким образом, компрессионно-индуцированное изменение геометрии координационного окружения атома Cu и структуры в целом согласуется с наблюдаемыми магнитными свойствами $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzMe}}]\text{-II}$.

Таблица 10. Избранные геометрические параметры: длины связей (Å), углы (°), а также объем пустот (V_V , Å³ / % ячейки) для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzMe}}]\text{-II}$ при изменении давления

P, GPa	Cu-O _{NO}	Cu-N	-O...O-	V _V
0.0001	2.336(1)	2.557(2)	3.902(3)	80.2 / 5.4
0.02	2.308(10)	2.548(6)	3.89(1)	75.0 / 5.1
0.04	2.294(8)	2.545(4)	3.75(1)	66.8 / 4.6
0.14	2.275(9)	2.516(6)	3.25(1)	41.3 / 3.0
0.23	2.234(11)	2.561(8)	3.20(2)	13.8 / 1.0
0.32	2.202(12)	2.539(8)	3.16(2)	12.1 / 0.9
0.42	2.167(13)	2.539(9)	3.13(2)	14.9 / 1.1
0.75	2.052(12)	2.481(9)	3.02(2)	0.0 / 0
1.09	2.013(8)	2.439(5)	2.95(1)	0.0 / 0

Исследование терромагнитных свойств $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]$ и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzAllyl}}]$ под давлением продемонстрировало, как и в случае $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzMe}}]\text{-II}$, исчезновение аномалий терромагнитных свойств при приложении относительно небольшого давления ~0.05-0.1 ГПа (см. рис. 58б,в). Приложение больших давлений приводит к изменению характера зависимости $\mu_{\text{eff}}(T)$ в области температур ~50-150 К. Как и для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzMe}}]\text{-II}$, приложение внешнего давления вызывает постепенное уменьшение $\mu_{\text{eff}}(300 \text{ K})$, так что давление ~1 ГПа стабилизирует низкоспиновое состояние обменных кластеров для всех рассмотренных комплексов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzR}}]$.

Важно, что ход трансформаций координационных узлов в $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]$ (см. рис. 57б) при повышении давления существенно отличается от наблюдаемого при изменении температуры. В $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]$ при повышении давления до 0.21 ГПа длины связей Cu–N и Cu–O_{NO} достаточно быстро уменьшаются на 0.212 и 0.106 Å (табл. 11) соответственно и затем при 0.32 ГПа достигают значений, характерных для экваториально координированных атомов N и O (Cu–N 2.092(8) Å и Cu–O_{NO} 2.074(6) Å). Что стабилизирует низкоспиновое состояние обменных кластеров $\{>\text{N}\cdot\text{O}\text{--Cu(II)}\text{--O}\cdot\text{N}<\}$ и приводит к уменьшению μ_{eff} при 300 К под давлением. Увеличение давления до 0.52 ГПа приводит к дальнейшему постепенному сокращению расстояний Cu–N и Cu–O_{NO} еще на ~0.028 Å. Таким образом, основная перестройка в окружении металла в $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]$ происходит в области давлений от 0.09 до 0.32 ГПа.

Приложение внешнего давления вплоть до 1.05 ГПа к $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzAllyl}}]$ не вызывает изменение ПГС ($C2/c$) в отличие от охлаждения при 10^{-4} ГПа. В структуре данного комплекса при возрастании давления до 0.25 ГПа Cu–N и Cu–O_{NO} сокращаются соответственно на 0.060 и 0.107 Å. Затем при 0.37 ГПа Cu–N резко уменьшается на 0.256 Å, тогда как в интервале 0.19–0.37 ГПа длина связи Cu–O_{NO} мало восприимчива к росту давления. При последующем повышении давления расстояния Cu–N и Cu–O_{NO} постепенно уменьшаются, достигая при 1.05 ГПа значений 2.043(10) и 1.990(10) Å соответственно (см. табл. 11, см. рис. 57в). Как и для других $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzR}}]$, рассмотренных выше, сокращение расстояния Cu–O_{NO} объясняет возникновение антиферромагнитных обменных взаимодействий в обменных кластерах и вызванное этим сокращение μ_{eff} при 300 К. Таким образом, в отличие от изменений, наблюдаемых при охлаждении кристаллов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Allyl}}]$, при повышении давления меняется порядок сокращения длин связей – вначале происходит существенное сокращение Cu–N, и лишь затем – Cu–O_{NO}.

Таблица 11. Значения основных длин связей (Å) и углов $\angle\text{Cu-O-N}$ (град) в структурах $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]$ и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzAllyl}}]$ при изменении давления.

		$[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]$						
<i>P/ГПа</i>	10^{-4} [**]	0.09	0.21	0.23	0.32	0.52		
Cu–O _{NO}	2.243(3)	2.241(9)	2.135(9)	2.095(6)	2.074(6)	2.046(8)		
Cu–O(1) _{hfac}	2.028(5)	2.017(12)	2.092(12)	2.119(8)	2.138(10)	2.158(12)		
Cu–O(2) _{hfac}	1.965(4)	1.967(5)	1.979(5)	1.982(4)	1.988(5)	1.994(5)		
Cu–N _{Pz}	2.373(3)	2.384(9)	2.172(8)	2.123(6)	2.092(8)	2.075(7)		
Cu–O(3) _{hfac}	1.979(4)	1.986(8)	1.995(7)	2.013(5)	2.015(6)	2.018(7)		
Cu–O(4) _{hfac}	1.996(4)	1.993(12)	2.128(11)	2.160(8)	2.191(9)	2.202(11)		
$\angle\text{Cu-O-N}$	126.0(3)	126.2(7)	124.8(6)	124.1(4)	123.4(5)	122.9(6)		
		$[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzAllyl}}]$						
<i>P/ГПа</i>	10^{-4} [**]	0.10	0.19	0.25	0.37	0.51	0.73	1.05
Cu–O _{NO}	2.307(2)	2.281(5)	2.210(6)	2.200(6)	2.206(6)	2.157(6)	2.041(11)	1.990(9)
Cu–O(1Z) _{hfac}	1.982	1.985(7)	2.039(7)	2.037(7)	2.041(7)	2.077(8)	2.124(15)	2.102(12)
Cu–O(7Z) _{hfac}	1.964	1.957(9)	1.961(8)	1.969(8)	1.986(9)	1.993(10)	2.04(2)	2.089(16)
Cu–N _{Pz}	2.427(2)	2.403(6)	2.358(7)	2.367(7)	2.111(7)	2.075(7)	2.044(12)	2.043(10)
Cu–O(1L) _{hfac}	1.963	1.958(5)	1.991(5)	1.994(5)	2.217(6)	2.252(6)	2.239(12)	2.272(9)
Cu–O(7L) _{hfac}	1.965	1.951(8)	1.964(7)	1.974(7)	1.967(7)	1.972(8)	1.971(18)	1.977(14)
$\angle\text{Cu-O-N}$	127.6(2)	125.9(5)	125.9(5)	126.2(5)	125.5(5)	125.1(6)	123.0(11)	124.2(9)

** см. ссылки [8,19].

Итак, полученные в результате высокобарического эксперимента структурные данные позволили обнаружить причину аномально высокой чувствительности терромагнитных свойств $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzMe}}]$ -II к внешнему давлению. Подавление для ряда комплексов Cu(II) с НР магнитных эффектов в области температур 200-300 К при приложении относительно небольшого давления – до 0.1 ГПа – свидетельствует о гигантской чувствительности магнитных свойств дышащих кристаллов, благодаря которой они перспективны для использования в качестве сенсоров внешнего давления. Для исследованных комплексов Cu(II) с НР структурные данные, полученные в диапазоне давлений $10^{-4} \div 1$ ГПа, согласуются с результатами магнетохимических измерений – для всех исследованных комплексов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*\text{PzEt}}]$ и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzR}}]$ приложение внешнего давления вызывает структурные перестройки, стабилизирующие низкоспиновое состояние обменных кластеров; для комплексов с L^{PzEt} и $\text{L}^{\text{PzAllyl}}$ такие структурные трансформации термически недостижимы при атмосферном давлении.

Таким образом, поскольку аномалии магнитных свойств гетероспиновых комплексов меди связаны со структурными перестройками, то они могут быть надежно интерпретированы только при наличии данных РСА по динамике структуры. Структурные эксперименты при повышенном давлении гораздо более трудоемки и для таких сложных систем проводятся весьма редко. Полученные в рамках данной работы результаты особенно ценны тем, что они существенно дополняют традиционно получаемые данные по температурной динамике структуры. И, в перспективе, могут позволить реализовать направленный синтез новых магнитоактивных комплексов из семейства «дышащих кристаллов» с заранее заданными свойствами, например, новых перспективных сенсоров высокого давления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования впервые получены экспериментальные данные по компрессионно-индуцированным изменениям структуры для гетероспиновых полимерно-цепочечных комплексов Cu(II) с НР – $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*\text{PzEt}}]$ и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzR}}]$ (R = Me, Et, Allyl) – при давлении вплоть до ~ 1 ГПа. Полученные структурные данные позволили установить причину аномально высокой чувствительности терромагнитных свойств $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzMe}}]$ -II к внешнему давлению. Обнаруженное для ряда комплексов Cu(II) с НР подавление магнитных эффектов при охлаждении в результате приложения относительно небольшого внешнего давления – до 0.1 ГПа – свидетельствует о гигантской чувствительности магнитных свойств дышащих кристаллов, благодаря которой они перспективны для использования в качестве сенсоров внешнего давления. Обнаружен отрицательный коэффициент линейной сжимаемости для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzMe}}]$ -II в области давлений до 0.14 ГПа – достаточно редкое явление для магнитоактивных соединений. Кроме того, рентгеноструктурные данные для исследованных комплексов Cu(II) с НР, полученные в диапазоне давлений до ~ 1 ГПа, согласуются с результатами магнетохимических измерений – для всех исследованных комплексов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*\text{PzEt}}]$ и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzR}}]$ приложение внешнего давления вызывает структурные перестройки, стабилизирующие низкоспиновое состояние обменных кластеров, которое для комплексов с L^{PzEt} и $\text{L}^{\text{PzAllyl}}$ при атмосферном давлении термически недостижимо.

Результаты детального исследования методом РСА влияния температуры на структуру молекулярного гетероспинового биядерного комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$ показали, что для реализации полного перехода из высокотемпературной фазы в низкотемпературную кристаллы необходимо охладить до 150 К, а для обратного – нагреть не менее чем до 350 К, что подтверждает наличие гигантского термического гистерезиса (более 100 К) для магнито-структурного перехода. Разрушение монокристаллов в процессе фазового перехода обусловлено

значительными изменениями геометрии биядерной молекулы – сокращением расстояний между атомами меди более чем на 1 Å и разворотом заместителей в пиридиновом цикле.

Для исследованной серии из 8 сольватов гетероспиновых биядерных комплексов с включенными ароматическими молекулами (Solv) $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyR}}]_2 \cdot \text{Solv}$ (R = Me, Et) выявлены структурные и магнито-структурные корреляции, полезные для понимания процесса магнито-структурного перехода. Установлено, что в исследованных молекулярных кристаллах магнитные свойства многоспиновых соединений малочувствительны к типу отдельной сольватной молекулы, но чувствительны к смене упаковки, наблюдавшейся при варьировании типа включенной молекулы Solv.

Изучение термоиндуцированных трансформаций кристаллической структуры молекулярных гетероспиновых комплексов – биядерного $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*\text{PyEt}}]_2$ и тетраядерного $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\text{L}^{*\text{PyEt}})_2]$ показало, что трансформации структуры 4-ядерного комплекса сопровождаются изменениями симметрии и образованием двух типов сверхструктур. Установлено, что в процессе структурных перестроек происходит неоднократный разворот Et-заместителя в пиридиновом цикле НР, что, по-видимому, оказывает существенное влияние на наблюдаемые структурно-магнитные аномалии данного комплекса. В отличие от биядерного комплекса, изменение величины μ_{eff} для $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\text{L}^{*\text{PyEt}})_2]$ обусловлено трансформациями геометрии окружения не внутридимерного, а экзоциклического атома Cu.

Таким образом, проведённые исследования температурно- и компрессионно-индуцированных трансформаций структур молекулярных магнетиков на основе комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ со стабильными нитроксильными радикалами 2-имидазодинового ряда существенно расширили имеющуюся базу знаний для теоретического анализа структурно-магнитных корреляций, что может быть полезно в будущем для направленного дизайна магнитоактивных соединений на основе комплексов Cu(II) с нитроксильными радикалами.

ВЫВОДЫ

1. Продемонстрировано, что приложение внешнего давления ~ 1 ГПа вызывает структурные перестройки в полимерно-цепочечных комплексах $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*\text{PzEt}}]$ и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzMe}}]$ -II аналогичные таковым при охлаждении, тогда как в $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzR}}]$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Allyl}$) компрессионно-индуцированные изменения структуры принципиально отличаются от термо-индуцированных и стабилизируют термически недостижимое низкоспиновое состояние.
2. Установлено, что причиной подавления аномалий термомагнитных свойств полимерно-цепочечного комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzMe}}]$ -II в области давлений до 0.1 ГПа служит общее сжатие структуры, приводящее к возникновению коротких внутрицепочечных контактов, которые препятствуют смещению парамагнитных центров в обменных кластерах $\{>\text{N}-\text{O}\cdot-\text{Cu}^{2+}-\text{O}\cdot-\text{N}<\}$ и, соответственно, изменению характера обменных взаимодействий в них.
3. Показано, что значительные структурные перестройки: сжатие биядерных молекул $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$, сокращение внутримолекулярных расстояний между атомами меди более чем на 1 Å и изменения в упаковке биядерных молекул создают существенные стерические затруднения для фазового перехода и служат причиной необычно широкого термического гистерезиса магнитных свойств и разрушения кристаллов в процессе фазового перехода.
4. Установлено, что процесс обратимой термоиндуцированной трансформации кристаллической структуры $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\text{L}^{*\text{PyEt}})_2]$ протекает через последовательное формирование двух сверхструктур, причем образование второй сопровождается перестройкой одного обменного кластера $\{>\text{N}-\text{O}\cdot-\text{Cu}^{2+}\}$ и компенсацией спинов двух из шести ПМЦ.
5. Показано, что магнитные свойства молекулярных кристаллов сольватов многоспиновых комплексов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2 \cdot \text{Solv}$ малочувствительны к типу включенной молекулы, но чувствительны к смене упаковки, наблюдавшейся при варьировании типа сольватной молекулы Solv.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- 3,5-Cat – дианион 3,5-ди(трет-бутил)-о-бензохинона
- 3,5-SQ – анион-радикал 3,5-ди(трет-бутил)-о-бензохинона
- 3-CNpy – 3-цианопиридин
- 4-CN – 4-циано-N-метилпиридин
- abpt – 4-амино-3,5-бис(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол
- bipy – бипиридил
- btr – 4,4'-бис-1,2,4-триазол
- btz – 2,2'-бис-4,5-дигидротиазин
- BTZR-R – бисдитиазолильный радикал
- DAC – ячейка с алмазными наковальнями (*англ.* diamond anvil cell)
- dsDAC – двухступенчатая ячейка с алмазными наковальнями (*англ.:* double-stage diamond anvil cell)
- DDQ – 5,6-дихлор-2,3-дицианосемихинон
- dpp – дипиридо[3,2-а:2'3'-с]-феназин
- dppa – ди(2-пиридилметил)-N-(хинолин-2-илметил)амин
- DTZ – дитиазолильный радикал
- ET – внутримолекулярный перенос электрона
- EXAFS – External X-ray Absorption Fine Structure
- Goof – показатель добротности
- H₃cht – *цис,цис*-1,3,5-циклогексантриол
- hfac – гексафторацетилацетонат-анион
- HS – высокоспиновое состояние
- LIESST (light-induced excited spin-state trapping) – светоиндуцированный захват возбужденного спинового состояния
- LS – низкоспиновое состояние
- LS_p – низкоспиновая фаза высокого давления
- LS_T – низкоспиновая низкотемпературная фаза

NEVPT2 – многоконfigurационный *ab initio* метод квантовохимических расчётов по теории возмущения второго порядка

O-TDAZ-R – оксобензолбисдитиазолильный радикал

phen – фенантролин

pmd – пиримидин

pyz – пиразин

Pz – пиразол

RsaO²⁻ – дианион салицилальдоксима

SCO – спин-кроссовер

SMM – одномолекулярный магнит

Solv – молекула растворителя в кристаллосольвате

VT – валентная таутомерия

XANES – X-ray Near Edge Structure

КБСД – Кембриджский банк структурных данных

КЛС – коэффициент линейной сжимаемости

КС – координационное соединение

КТР – коэффициент температурного расширения

НР – нитроксильный радикал

ПГС – пространственная группа симметрии

ПМЦ – парамагнитный центр

РС – рентгеноструктурный (эксперимент)

РСА – рентгеноструктурный анализ

СП – спиновый переход

ТГФ – тетрагидрофуран

1бар = 10⁻⁴ ГПа ≈ 1 атм

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Ovcharenko, V.** Metal-Nitroxide Complexes: Synthesis and Magnetostructural Correlations / V. Ovcharenko // *Stable Radicals* / ed. R. G. Hicks. – Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2010. – P. 461–506. – ISSN: 14337851.
2. **Третьяков, Е. В.** Химия нитроксильных радикалов в молекулярном дизайне магнетиков / Е. В. Третьяков, В. И. Овчаренко // *Успехи химии*. – 2009. – Т. 78. – № 11. – С. 1051-1093.
3. **Ovcharenko, V.** Breathing Crystals from Copper Nitroxyl Complexes / V. Ovcharenko, E. Bagryanskaya // *Spin-Crossover Materials* / ed. M. A. Halcrow. – Oxford, UK: John Wiley & Sons Ltd, 2013. – P. 239–280. – ISBN 9781119998679.
4. **Ovcharenko, V. I.** Jumping crystals: Oxygen-evolving metal-nitroxide complexes / V. I. Ovcharenko, S. V. Fokin, E. Y. Fursova, O. V. Kuznetsova, E. V. Tretyakov, G. V. Romanenko, A. S. Bogomyakov // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50. – № 10. – P. 4307–4312.
5. **Gatteschi, D.** Molecular Nanomagnets / D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain. – Oxford, UK: Oxford University Press, 2006. – 408 p. – ISBN 9780198567530.
6. **Fursova, E.** Solid solutions of heterospin molecular magnets / E. Fursova, Y. Shvedenkov, G. Romanenko, V. Ikorskii, V. Ovcharenko // *Polyhedron*. – 2001. – V. 20. – № 11–14. – P. 1229–1234.
7. **Ovcharenko, V. I.** Unusual spin transitions / V. I. Ovcharenko, S. V. Fokin, G. V. Romanenko, V. N. Ikorskii, E. V. Tretyakov, S. F. Vasilevsky, R. Z. Sagdeev // *Mol. Phys.* – 2002. – V. 100. – № 8. – P. 1107–1115.
8. **Овчаренко, В. И.** Неклассические спиновые переходы / В. И. Овчаренко, С. В. Фокин., Г. В. Романенко, Ю. Г. Шведенков, В. Н. Икорский, Е. В. Третьяков, С. Ф. Василевский // *Ж. Структ. Хим.* – 2002. – Т. 43. – №1. – С.163-177.
9. **Овчаренко, В. И.** Спиновые переходы в неклассических системах / В. И. Овчаренко, К. Ю. Марюнина, С. В. Фокин, Е. В. Третьяков, Г. В. Романенко, В. Н. Икорский // *Изв. АН, Сер. Хим.* – 2004. – Т. 53, № 11. – 2304-2325.
10. **de Panthou F. L.** A New Type of Thermally Induced Spin Transition Associated with an Equatorial ↔ Axial Conversion in a Copper(II)–Nitroxide Cluster / F. L. de Panthou, D. Luneau, P. Rey, E. Belorizky, R. Calemczuk, C. Marcenat, E. Ressouche, P. Turek // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – V. 117. – № 45. – P. 11247–11253.
11. **Magnetism: A Supramolecular Function** / ed. O. Kahn. – Dordrecht: Springer Netherlands, 1996. – 660 p. – ISBN 978-0-7923-4153-6.

12. **Rey, P.** Copper(II) Nitroxide Molecular Spin-Transition Complexes / Rey P., Ovcharenko V.I. // *Magnetism: Molecules to Materials IV* / ed. J. S. Miller, M. Drillon – Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2001. – P. 41–63.
13. **Caneschi, A.** Crystal Structure and Magnetic Properties of Two Nitronyl Nitroxide Biradicals and of Their Copper(II) Complexes / A. Caneschi, P. Chiesi, L. David, F. Ferraro, D. Gatteschi, R. Sessoli // *Inorg. Chem.* – 1993. – V. 32. – № 8. – P. 1445–1453.
14. **Musin, R. N.** Delocalization Mechanism of Ferromagnetic Exchange Interactions in Complexes of Copper(II) with Nitroxyl Radicals / R. N. Musin, P. V. Schastnev, S. A. Malinovskaya // *Inorg. Chem.* – 1992. – V. 31. – № 20. – P. 4118–4121.
15. **De Panthou, F. L.** Spin-Transition and Ferromagnetic Interactions in Copper(II) Complexes of a 3-Pyridyl-Substituted Imino Nitroxide. Dependence of the Magnetic Properties upon Crystal Packing / F. L. De Panthou, D. Luneau, R. Musin, L. Öhrström, A. Grand, P. Turek, P. Rey // *Inorg. Chem.* – 1996. – V. 35. – № 12. – P. 3484–3491.
16. **Ovcharenko, V. I.** Thermally induced magnetic anomalies in solvates of the bis(hexafluoroacetylacetonate)copper(II) complex with pyrazolyl-substituted nitronyl nitroxide / V. I. Ovcharenko, G. V. Romanenko, K. Y. Maryunina, A. S. Bogomyakov, E. V. Gorelik // *Inorg. Chem.* – 2008. – V. 47. – № 20. – P. 9537–9552.
17. **Romanenko, G. V.** Relationship between the Thermally Induced Reorientations of Aromatic Solvate Molecules in $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ -Nitroxide Breathing Crystals and the Character of the Magnetic Anomaly / G. V. Romanenko, K. Y. Maryunina, A. S. Bogomyakov, R. Z. Sagdeev, V. I. Ovcharenko // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50. – № 14. – P. 6597–6609.
18. **Доброхотова, Ж. В.** Фазовые переходы в сольвате гетероспинового комплекса $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с нитронилнитроксильным радикалом / Ж. В. Доброхотова, А. В. Тюрин, М. А. Рюмин, В. М. Новоторцев, К. Ю. Марюнина, Г. В. Романенко, Р. З. Сагдеев, В. И. Овчаренко // *Изв. АН, Сер. Хим.* – 2013. – Т. 62. – № 2. – С. 405-409.
19. **Марюнина К. Ю.** Комплексы $\text{Cu}(\text{II})$ с нитроксилами и особенности их магнетохимического поведения / Марюнина К. Ю., Романенко Г. В., Зуева Е. М., Фокин С. В., Богомяков А. С., Овчаренко В. И. // *Изв. АН, Сер. Хим.* – 2013. – Т. 62. – № 11. – С. 2337-2344.
20. **Hosokoshi, Y.** V-E-2 Suppression of the Structural Change under Pressure of $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ Complex with 5- Bromo-1,3-phenylenebis(N-tert-butyl-aminoxyl) [Электронный ресурс] / Y. Hosokoshi, K. Suzuki, F. Iwahori, K. Inoue // *Annual review IMS* / ed. T. Taira. – Okazaki, Japan: Institute for Molecular Science. – 2001. – P. 113. – Режим доступа: https://www.ims.ac.jp/en/about/publication/ann_rev_2001/ar2001.pdf

21. **Maryunina, K. Y.** A heterospin pressure sensor / K. Y. Maryunina, X. Zhang, S. Nishihara, K. Inoue, V. A. Morozov, G. V. Romanenko, V. I. Ovcharenko // *J. Mater. Chem. C.* – 2015. – V. 3. – № 30. – P. 7788–7791.
22. **Artiukhova, N. A.** Cu(II) complex with nitronyl nitroxide whose paramagnetism is suppressed by temperature decrease and/or pressure increase / N. A. Artiukhova, G. V. Romanenko, A. S. Bogomyakov, I. Y. Barskaya, S. L. Veber, M. V. Fedin, K. Y. Maryunina, K. Inoue, V. I. Ovcharenko // *J. Mater. Chem. C.* – 2016. – V. 4. – № 47. – P. 11157–11163.
23. **Inoue, K.** Magnetic Properties of Bis(hexafluoroacetylacetonato)copper(II) Complex with 5-Bromo-1,3-phenylenebis(N-tert-butyl-aminoxyl) Having Polymeric Chain Structure / K. Inoue, F. Iwahori, H. Iwamura // *Chem. Lett.* – 1998. – V. 27. – № 8. – P. 737–738.
24. **Iwahori, F.** Synthesis and Magnetic Properties of Bis(Hexafluoroacetylacetonato)Copper(II) Complex with 5-Bromo-1,3-Phenylenebis(N-tert-Butylaminoxyl) as a Bridging Ligand / F. Iwahori, K. Inoue, H. Iwamura // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1999. – V. 334. – № 1. – P. 533–538.
25. **Cambi, L.** Über die magnetische Suszeptibilität der komplexen Verbindungen / L. Cambi, L. Szegő // *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft.* – 1931. – V. 64. – № 10. – P. 2591–2598.
26. **McMahon, M. I.** High-Pressure Crystallography / M.I. McMahon // *Advanced X-Ray Crystallography* / ed. K. Rissanen. – Berlin, Heidelberg, FRG: Springer, 2011. – P. 69–109. – ISBN 978-3-642-27406-0.
27. *High-Pressure Crystallography* / ed. A. Katrusiak, P. McMillan. – Dordrecht: Springer Netherlands, 2004. – 567 P. – ISBN 978-1-4020-1953-1.
28. **Tse, J. S.** A chemical perspective on high pressure crystal structures and properties / J. S. Tse // *Natl. Sci. Rev.* – 2020. – V. 7. – № 1. – P. 149–169.
29. **Katrusiak, A.** Lab in a DAC - High-pressure crystal chemistry in a diamond-anvil cell / A. Katrusiak // *Acta Crystallogr. Sect. B.* – 2019. – V. 75. – № 1959. – P. 918–926.
30. *High-Pressure Crystallography* / ed. E. Boldyreva, P. Dera. – Dordrecht: Springer Netherlands, 2010. – 612 P. ISBN 978-90-481-9260-1
31. **Zakharov, B. A.** High pressure: a complementary tool for probing solid-state processes / B. A. Zakharov, E. V. Boldyreva // *CrystEngComm.* – 2019. – V. 21. – № 1. – P. 10–22.
32. **Ridley, C. J.** High pressure neutron and X-ray diffraction at low temperatures / C. J. Ridley, K. V. Kamenev // *Zeitschrift für Krist.* – 2014. – V. 229. – № 3. – P. 171–199.
33. **Duffy, T. S.** Ultra-high pressure dynamic compression of geological materials / T. S. Duffy, R. F. Smith // *Front. Earth Sci.* – 2019. – V. 7. – P. 1–20.
34. **Han, S. K.** Polymorphism of gold under laser-based ramp compression to 690 GPa / S. K. Han, R. F. Smith, D. Kim, J. K. Wicks, J. R. Rygg, A. Lazicki, J. H. Eggert, T. S. Duffy // *Phys. Rev.*

- B. – 2021. – V. 103. – № 18. – P. 184109.
35. **Fratanduono, D. E.** Establishing gold and platinum standards to 1 terapascal using shockless compression / D. E. Fratanduono, M. Millot, D. G. Braun, S. J. Ali, A. Fernandez-Pañella, C. T. Seagle, J.-P. Davis, J. L. Brown, Y. Akahama, R. G. Kraus, M. C. Marshall, R. F. Smith, E. F. O'Bannon, J. M. McNaney, J. H. Eggert // *Science*. – 2021. – V. 372. – № 6546. – P. 1063–1068.
36. **Dubrovinskaia, N.** Terapascal static pressure generation with ultrahigh yield strength nanodiamond / N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, N. A. Solopova, A. Abakumov, S. Turner, M. Hanfland, E. Bykova, M. Bykov, C. Prescher, V. B. Prakapenka, S. Petitgirard, I. Chuvashova, B. Gasharova, Y.-L. Mathis, P. Ershov, I. Snigireva, A. Snigirev // *Sci. Adv.* – 2016. – V. 2. – № 7. – P. e1600341.
37. **Uwatoko, Y.** High Pressure Apparatus for Magnetization Measurements / Y. Uwatoko, T. Hotta, E. Matsuoka, H. Mori, T. Ohki, J. L. Sarraot, J. D. Thompson, N. Möri, G. Oomi // *Rev. HIGH Press. Sci. Technol.* – 1998. – V. 7. – P. 1508–1510.
38. **Done, R.** High pressure gas vessels for neutron scattering experiments. [Электронный ресурс] / R. Done, O. Kirichek, B. E. Evans, Z. A. Bowden // arXiv (physics.ins-det) Report No. D20.2.1.1. – 2010. – 18 p. – Режим доступа: <https://arxiv.org/abs/1007.3135>.
39. **Rodríguez-Velamazán, J. A.** Temperature- and pressure-dependent structural study of $\{\text{Fe}(\text{pmd})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\}_n$ spin-crossover compound by neutron Laue diffraction / A. Rodríguez-Velamazán, L. Cañadillas-Delgado, M. Castro, G. J. McIntyre, J. A. Real // *Acta Crystallogr. Sect. B*. – 2014. – V. 70. – № 3. – P. 436–443.
40. **Parisiades, P.** Light-irradiation at 700 MPa down to 1.5 K for neutron diffraction / P. Parisiades, C. Payre, J. P. Gonzales, J. L. Laborier, J. P. Bidet, P. Guionneau, P. Rosa, E. Lelièvre-Berna, M. H. Lemée-Cailleau // *Meas. Sci. Technol.* – 2016. – V. 27. – № 4. – P. 047001.
41. **McMonagle, C. J.** High-pressure sapphire capillary cell for synchrotron single-crystal X-ray diffraction measurements to 1500 bar / C. J. McMonagle, D. R. Allan, M. R. Warren, K. V. Kamenev, G. F. Turner, S. A. Moggach // *J. Appl. Crystallogr.* – 2020. – V. 53. – № 6. – P. 1519–1523.
42. **Wang, Y.** Large Volume Presses for High-Pressure Studies Using Synchrotron Radiation // *High-Pressure Crystallography* / ed. E. Boldyreva, P. Dera. – Dordrecht: Springer Netherlands, 2010. – P. 81–96. – ISBN 978-90-481-9260-1.
43. **Shen, G.** High-pressure studies with x-rays using diamond anvil cells / G. Shen, H. K. Mao // *Reports Prog. Phys.* – 2017. – V. 80. – № 1. – P. 016101.

44. **Binns, J.** Use of a miniature diamond-anvil cell in high-pressure single-crystal neutron Laue diffraction / J. Binns, K. V. Kamenev, G. J. McIntyre, S. A. Moggach, S. Parsons // *IUCrJ.* – 2016. – V. 3. – № 3. – P. 168–179.
45. **Jackson, D. D.** Magnetic susceptibility measurements at high pressure using designer diamond anvils / D. D. Jackson, C. Aracne-Ruddle, V. Malba, S. T. Weir, S. A. Catledge, Y. K. Vohra // *Rev. Sci. Instrum.* – 2003. – V. 74. – № 4. – P. 2467–2471.
46. **Forman, R. A.** Pressure measurement made by the utilization of ruby sharp-line luminescence / R. A. Forman, G. J. Piermarini, J. Dean Barnett, S. Block // *Science.* – 1972. – V. 176. – № 4032. – P. 284–285.
47. **Mao, H. K.** Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions / H. K. Mao, J. Xu, P. M. Bell // *J. Geophys. Res.* – 1986. – V. 91. – № B5. – P. 4673.
48. **Graf, D. E.** Nonmetallic gasket and miniature plastic turnbuckle diamond anvil cell for pulsed magnetic field studies at cryogenic temperatures / D. E. Graf, R. L. Stillwell, K. M. Purcell, S. W. Tozer // *High Press. Res.* – 2011. – V. 31. – № 4. – P. 533–543.
49. **Pasternak, S.** A diamond anvil cell with resistive heating for high pressure and high temperature x-ray diffraction and absorption studies / S. Pasternak, G. Aquilanti, S. Pascarelli, R. Poloni, B. Canny, M.-V. Coulet, L. Zhang // *Rev. Sci. Instrum.* – 2008. – V. 79. – № 8. – P. 085103.
50. **Fedotenko, T.** Laser heating setup for diamond anvil cells for in situ synchrotron and in house high and ultra-high pressure studies / T. Fedotenko, L. Dubrovinsky, G. Aprilis, E. Koemets, A. Snigirev, I. Snigireva, A. Barannikov, P. Ershov, F. Cova, M. Hanfland, N. Dubrovinskaia // *Rev. Sci. Instrum.* – 2019. – V. 90. – № 10. – P. 104501.
51. **Weir, C. E.** Infrared studies in the 1- to 15-micron region to 30,000 atmospheres / C. E. Weir, E. R. Lippincott, A. Van Valkenburg, E. N. Bunting // *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem.* – 1959. – V. 63A. – № 1. – P. 55.
52. **Merrill, L.** Miniature diamond anvil pressure cell for single crystal x-ray diffraction studies / L. Merrill, W. A. Bassett // *Rev. Sci. Instrum.* – 1974. – V. 45. – № 2. – P. 290–294.
53. **Ahsbabs, H.** New pressure cell for single-crystal X-ray investigations on diffractometers with area detectors / H. Ahsbabs // *Zeitschrift für Krist.* – 2004. – V. 219. – № 6. – P. 305–308.
54. **Boehler, R.** New anvil designs in diamond-cells / R. Boehler, K. De Hantsetters // *High Press. Res.* – 2004. – V. 24. – № 3. – P. 391–396.

55. **Hauser, A.** Ligand Field Theoretical Considerations / A. Hauser // Spin Crossover in Transition Metal Compounds I. Topics in Current Chemistry / ed. P. Gülich, H. A. Goodwin. – Berlin, Heidelberg, FRG: Springer, 2004. – P. 49–58. – ISBN 978-3540403944.
56. **Spiering, H.** Total free energy of a spin-crossover molecular system / H. Spiering, K. Boukheddaden, J. Linares, F. Varret // Phys. Rev. B. – 2004. – V. 70. – № 18. – P. 184106.
57. **Gülich, P.** Thermal and Optical Switching of Iron(II) Complexes / P. Gülich, A. Hauser, H. Spiering // Angew. Chemie Int. Ed. – 1994. – V. 33. – № 20. – P. 2024–2054.
58. **Mounaix, P.** One-dimensional tunable photonic crystals with spin crossover material for the terahertz range / P. Mounaix, E. Freysz, J. Degert, N. Daro, J.-F. Létard, P. Kužel, V. Vigneras, L. Oyenhart // Appl. Phys. Lett. – 2006. – V. 89. – № 17. – P. 174105.
59. **Bonhommeau, S.** Photoswitching of the Dielectric Constant of the Spin-Crossover Complex $[\text{Fe}(\text{L})(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ / S. Bonhommeau, T. Guillon, L. M. Lawson Daku, P. Demont, J. Sanchez Costa, J.-F. Létard, G. Molnár, A. Bousseksou // Angew. Chemie Int. Ed. – 2006. – V. 45. – № 10. – P. 1625–1629.
60. **Bousseksou, A.** Observation of a thermal hysteresis loop in the dielectric constant of spin crossover complexes: towards molecular memory devices / A. Bousseksou, G. Molnár, P. Demont, J. Menegotto // J. Mater. Chem. – 2003. – V. 13. – № 9. – P. 2069–2071.
61. **Hauser, A.** Four-wave-mixing in the Fe (II) spin-crossover system $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ (ptz = 1-propyltetrazole) / A. Hauser // Chem. Phys. Lett. – 1993. – V. 202. – № 1–2. – P. 173–178.
62. **Loutete-Dangui, E. D.** Thermal spin transition in $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3]\text{Br}_2$ investigated by spectroscopic ellipsometry / E. D. Loutete-Dangui, F. Varret, E. Codjovi, P. R. Dahoo, H. Tokoro, S. Ohkoshi, C. Eypert, J. F. Létard, J. M. Coanga, K. Boukheddaden // Phys. Rev. B. – 2007. – V. 75. – № 18. – P. 184425.
63. **Hauser, A.** Light-Induced Spin Crossover and the High-Spin→Low-Spin Relaxation / A. Hauser // Spin Crossover in Transition Metal Compounds II. Topics in Current Chemistry / ed. P. Gülich, H. A. Goodwin. – Berlin, Heidelberg, FRG: Springer, 2004. – P. 155–198. – ISBN 978-3-540-40396-8.
64. **Molecular Magnetic Materials** / ed. B. Sieklucka, D. Pinkowicz. – Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017. – 496 p. – ISBN 9783527339532.
65. **Halcrow, M. A.** Structure: function relationships in molecular spin-crossover complexes / M. A. Halcrow // Chem. Soc. Rev. – 2011. – V. 40. – № 7. – P. 4119.
66. **Halcrow, M. A.** Relationship between the Molecular Structure and Switching Temperature in a Library of Spin-Crossover Molecular Materials / M. A. Halcrow, I. Capel Berdiell, C. M. Pask,

- R. Kulmaczewski // *Inorg. Chem.* – 2019. – V. 58. – № 15. – P. 9811–9821.
67. **Levchenko, G.** Electrical Voltage Control of the Pressure-Induced Spin Transition at Room Temperature in the Microporous 3D Polymer [Fe(pz)Pt(CN)₄] / G. Levchenko, G. Bukin, H. Fylymonov, Q. Li, A. B. Gaspar, J. A. Real // *J. Phys. Chem. C.* – 2019. – V. 123. – № 9. – P. 5642–5646.
68. **Groom, C. R.** The Cambridge structural database / C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward // *Acta Crystallogr. Sect. B.* – 2016. – V. 72. – № 2. – P. 171–179.
69. **Guionneau, P.** High pressure and very low temperature effects on the crystal structures of some iron(II) complexes / P. Guionneau, C. Brigouleix, Y. Barrans, A. E. Goeta, J. F. Létard, J. A. K. Howard, J. Gaultier, D. Chasseau // *Comptes Rendus l'Academie des Sci. - Ser. IIC Chem.* – 2001. – V. 4. – № 2. – P. 161–171.
70. **Shepherd, H.** A High Pressure Investigation of the Order-Disorder Phase Transition and Accompanying Spin Crossover in [FeL¹₂](ClO₄)₂ (L¹ = 2,6-bis{3-methylpyrazol-1-yl}-pyrazine) / H. Shepherd, G. Tonge, L. Hatcher, M. Bryant, J. Knichal, P. Raithby, M. Halcrow, R. Kulmaczewski, K. Gagnon, S. Teat // *Magnetochemistry.* – 2016. – V. 2. – № 1. – P. 9.
71. **Granier, T.** High-Pressure Single-Crystal X-ray Diffraction Study of Two Spin-Crossover Iron(II) Complexes: Fe(Phen)₂(NCS)₂ and Fe(Btz)₂(NCS)₂ / T. Granier, B. Gallois, J. Gaultier, J. A. Real, J. Zarembowitch // *Inorg. Chem.* – 1993. – V. 32. – № 23. – P. 5305–5312.
72. **Mason, H. E.** Structural and spectroscopic characterisation of the spin crossover in [Fe(abpt)₂(NCS)₂] polymorph A / H. E. Mason, W. Li, M. A. Carpenter, M. L. Hamilton, J. A. K. Howard, H. A. Sparkes // *New J. Chem.* – 2016. – V. 40. – № 3. – P. 2466–2478.
73. **Gutlih, P.** Pressure effect studies on spin crossover systems / P. Gutlih, V. Ksenofontov, A. Gaspar // *Coord. Chem. Rev.* – 2005. – V. 249. – № 17–18. – P. 1811–1829.
74. **Rodríguez-Velamazán, J. A.** A multifunctional magnetic material under pressure / J. A. Rodríguez-Velamazán, O. Fabelo, C. M. Beavers, E. Natividad, M. Evangelisti, O. Roubeau // *Chem. - A Eur. J.* – 2014. – V. 20. – № 26. – P. 7956–7961.
75. **Shepherd, H. J.** Antagonism between Extreme Negative Linear Compression and Spin Crossover in [Fe(dpp)₂(NCS)₂]-py / H. J. Shepherd, T. Palamarciuc, P. Rosa, P. Guionneau, G. Molnár, J.-F. Létard, A. Bousseksou // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2012. – V. 51. – № 16. – P. 3910–3914.
76. **Pinkowicz, D.** Enforcing Multifunctionality: A Pressure-Induced Spin-Crossover Photomagnet / D. Pinkowicz, M. Rams, M. Mišek, K. V. Kamenev, H. Tomkowiak, A. Katrusiak, B. Sieklucka // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V. 137. – № 27. – P. 8795–8802.
77. **Gaspar, A. B.** Pressure effect investigations on spin-crossover coordination compounds / A. B.

- Gaspar, G. Molnár, A. Rotaru, H. J. Shepherd // *Comptes Rendus Chim.* – 2018. – V. – 21. – № 12. – P. 1095–1120.
78. **Levchenko, G. G.** Spin crossover in iron(II)-containing complex compounds under a pressure (Review Article) / G. G. Levchenko, A. V. Khristov, V. N. Varyukhin // *Low Temp. Phys.* – 2014. – V. 40. – № 7. – P. 571–585.
79. **Guionneau, P.** Structural Aspects of Spin Crossover. Example of the $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}_n(\text{NCS})_2]$ Complexes / P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard, D. Chasseau // *Spin Crossover in Transition Metal Compounds II. Topics in Current Chemistry* / ed. P. Gülich, H. A. Goodwin. – Berlin, Heidelberg, FRG: Springer, 2004. – P. 97–128. – ISBN 978-3-540-40396-8.
80. **Molnár, G.** Spin Crossover Nanomaterials: From Fundamental Concepts to Devices / G. Molnár, S. Rat, L. Salmon, W. Nicolazzi, A. Bousseksou // *Adv. Mater.* – 2018. – V. 30. – № 5. – P. 1703862.
81. **Köhler, C. P.** Nature of the phase transition in spin crossover compounds / C. P. Köhler, R. Jakobi, E. Meissner, L. Wiehl, H. Spiering, P. Gülich // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1990. – V. 51. – № 3. – P. 239–247.
82. **Ksenofontov, V.** Spin crossover behavior under pressure of $\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCS})_2$ compounds with substituted 2'-pyridylmethylene 4-anilino ligands / V. Ksenofontov, G. Levchenko, H. Spiering, P. Gülich, J.-F. Létard, Y. Bouhedja, O. Kahn // *Chem. Phys. Lett.* – 1998. – V. 294. – № 6. – P. 545–553.
83. **Gaspar, A. B.** Polymorphism and Pressure Driven Thermal Spin Crossover Phenomenon in $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCX})_2]$ ($\text{X} = \text{S}$, and Se): Synthesis, Structure and Magnetic Properties / A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, N. Moliner, V. Ksenofontov, G. Levchenko, P. Gülich, J. A. Real // *Monatshefte für Chemie.* – 2003. – V. 134. – № 2. – P. 285–294.
84. **Ksenofontov, V.** Pressure Effect on Spin Crossover in $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ and $[\text{CrI}_2(\text{depe})_2]$ / V. Ksenofontov, A. B. Gaspar, G. Levchenko, B. Fitzsimmons, P. Gülich // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108. – № 23. – P. 7723–7727.
85. **Gaspar, A. B.** Spin crossover behaviour in the iron(II)-2,2-dipyridilamine system: Synthesis, X-ray structure and magnetic studies / A. B. Gaspar, G. Agustí, V. Martínez, M. C. Muñoz, G. Levchenko, J. A. Real // *Inorganica Chim. Acta.* – 2005. – V. 358. – № 13. – P. 4089–4094.
86. **Galet, A.** Pressure Effect Investigations on the Spin Crossover Systems $\{\text{Fe}[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]_2(\text{bipy})\}$ and $\{\text{Fe}[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]_2(\text{phen})\}$ / A. Galet, A. B. Gaspar, G. Agusti, M. C. Muñoz, G. Levchenko, J. A. Real // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2006. – V. 2006. – № 18. – P. 3571–3573.
87. **Li, B.** Pressure Effects on a Spin-Crossover Monomeric Compound $[\text{Fe}(\text{pmea})(\text{SCN})_2]$ ($\text{pmea} =$

- bis[(2-pyridyl)methyl]-2-(2-pyridyl)ethylamine) / B. Li, R.-J. Wei, J. Tao, R.-B. Huang, L.-S. Zheng // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49. – № 2. – P. 745–751.
88. **Sugahara, A.** Study on the spin-crossover transition in $[\text{Fe}(\text{cis-/trans-stpy})_4(\text{X})_2]$ (stpy: styrylpyridine, X: NCS, NCBH_3) under high pressure toward ligand-driven light-induced spin change / A. Sugahara, K. Moriya, M. Enomoto, A. Okazawa, N. Kojima // *Polyhedron.* – 2011. – V. 30. – № 18. – P. 3127–3130.
89. **Yang, F.-L.** An iron(ii) incomplete spin-crossover compound: pressure effects and Mössbauer spectroscopy study / F.-L. Yang, B. Li, T. Hanajima, Y. Einaga, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, J. Tao // *Dalton Trans.* – 2010. – V. 39. – № 9. – P. 2288–2292.
90. **Sciortino, N. F.** An Investigation of Photo- and Pressure-Induced Effects in a Pair of Isostructural Two-Dimensional Spin-Crossover Framework Materials / N. F. Sciortino, S. M. Neville, C. Desplanches, J.-F. Létard, V. Martinez, J. A. Real, B. Moubaraki, K. S. Murray, C. J. Kepert // *Chem. - A Eur. J.* – 2014. – V. 20. – № 24. – P. 7448–7457.
91. **Bousseksou, A.** Switching of Molecular Spin States in Inorganic Complexes by Temperature, Pressure, Magnetic Field and Light: Towards Molecular Devices / A. Bousseksou, G. Molnár, G. Matouzenko // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2004. – V. 2004. – № 22. – P. 4353–4369.
92. **Babilotte, K.** Theoretical investigations on the pressure effects in spin-crossover materials: Reentrant phase transitions and other behavior / K. Babilotte, K. Boukheddaden // *Phys. Rev. B.* – 2020. – V. 101. – № 17. – P. 174113.
93. **Marchivie, M.** Structural Characterization of a Photoinduced Molecular Switch / M. Marchivie, P. Guionneau, J. A. K. Howard, G. Chastanet, J.-F. Létard, A. E. Goeta, D. Chasseau // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – № 2. – P. 194–195.
94. **Gallois, B.** Structural Changes Associated with the Spin Transition in $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$: A Single-Crystal X-ray Investigation / B. Gallois, C. Hauw, J. A. Real, J. Zarembowitch // *Inorg. Chem.* – 1990. – V. 29. – № 6. – P. 1152–1158.
95. **Legrand, V.** On the precision and accuracy of structural analysis of light-induced metastable states / V. Legrand, S. Pillet, H.-P. Weber, M. Souhassou, J.-F. Létard, P. Guionneau, C. Lecomte // *J. Appl. Crystallogr.* – 2007. – V. 40. – № 6. – P. 1076–1088.
96. **Pillet, S.** Out-of-equilibrium charge density distribution of spin crossover complexes from steady-state photocrystallographic measurements: experimental methodology and results / S. Pillet, V. Legrand, H.-P. Weber, M. Souhassou, J.-F. Létard, P. Guionneau, C. Lecomte // *Zeitschrift für Krist.* – 2008. – V. 223. – № 4-5/2008. – P. 235–249.
97. **Lee, J.-F. J.-J.** X-ray Absorption Spectroscopic Studies on Light-Induced Excited Spin State Trapping of an Fe(II) Complex / J.-F. J.-J. Lee, H. Sheu, C.-R. Lee, J.-M. Chen, J.-F. J.-J. Lee,

- C.-C. Wang, C.-H. Huang, Y. Wang // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122. – № 24. – P. 5742–5747.
98. **Usha, S.** High-pressure magnetic susceptibility studies of spin-state transition in Fe(II) complexes / S. Usha, R. Srinivasan, C. N. R. Rao // *Chem. Phys.* – 1985. – V. 100. – № 3. – P. 447–455.
99. **König, E.** Unusual magnetic behaviour of some iron(II)–bis-(1,10-phenanthroline) complexes / E. König, K. Madeja. // *Chem. Commun. (London)*. – 1966. – № 3. – P. 61–62.
100. **Real, J. A.** Communication between iron(II) building blocks in cooperative spin transition phenomena / J. A. Real, A. B. Gaspar, V. Niel, M. C. Muñoz // *Coord. Chem. Rev.* – 2003. – V. 236. – № 1–2. – P. 121–141.
101. **Konno, M.** Temperature- or Pressure-Induced Structure Changes of a Spin Crossover Fe(II) Complex; [Fe(bpy)₂(NCS)₂] / M. Konno, M. Mikami-Kido // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1991. – V. 64. – № 2. – P. 339–345.
102. **Goodwin, A. L.** Large negative linear compressibility of Ag₃[Co(CN)₆] / A. L. Goodwin, D. A. Keen, M. G. Tucker // *Proc. Natl. Acad. Sci.* – 2008. – V. 105. – № 48. – P. 18708–18713.
103. **Cairns, A. B.** Rational Design of Materials with Extreme Negative Compressibility: Selective Soft-Mode Frustration in KMn[Ag(CN)₂]₃ / A. B. Cairns, A. L. Thompson, M. G. Tucker, J. Haines, A. L. Goodwin // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134. – № 10. – P. 4454–4456.
104. **Fortes, A. D.** Negative Linear Compressibility and Massive Anisotropic Thermal Expansion in Methanol Monohydrate / A. D. Fortes, E. Suard, K. S. Knight // *Science*. – 2011. – V. 331. – № 6018. – P. 742–746.
105. **Kusz, J.** Isostructural phase transition in the spin crossover compound [Fe(dpp)₂(NCS)₂] · py / J. Kusz, M. Zubko, A. Fitch, P. Gülich // *Zeitschrift für Krist.* – 2011. – V. 226. – № 7. – P. 576–584.
106. **Garcia, Y.** Pressure-Induced High Spin State in [Fe(btr)₂(NCS)₂]·H₂O (btr = 4,4'-bis-1,2,4-triazole) † / Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, G. Schmitt, P. Gülich // *J. Phys. Chem. B*. – 2000. – V. 104. – № 21. – P. 5045–5048.
107. **Chorazy, S.** Octacyanidorhenate(V) Ion as an Efficient Linker for Hysteretic Two-Step Iron(II) Spin Crossover Switchable by Temperature, Light, and Pressure / S. Chorazy, T. Charytanowicz, D. Pinkowicz, J. Wang, K. Nakabayashi, S. Klimke, F. Renz, S. ichi Ohkoshi, B. Sieklucka // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2020. – V. 59. – № 36. – P. 15741–15749.
108. **Handzlik, G.** How to Quench Ferromagnetic Ordering in a CN-Bridged Ni(II)-Nb(IV) Molecular Magnet? A Combined High-Pressure Single-Crystal X-Ray Diffraction and Magnetic Study / G. Handzlik, B. Sieklucka, H. Tomkowiak, A. Katrusiak, D. Pinkowicz //

- Magnetochemistry. – 2019. – V. 5. – № 2. – P. 33.
109. **Chorazy, S.** Octacyanidometallates for multifunctional molecule-based materials / S. Chorazy, J. J. Zakrzewski, M. Magott, T. Korzeniak, B. Nowicka, D. Pinkowicz, R. Podgajny, B. Sieklucka // *Chem. Soc. Rev.* – 2020. – V. 49. – № 16. – P. 5945–6001.
 110. **Sato, O.** Photoinduced Magnetization of a Cobalt-Iron Cyanide / O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto // *Science.* – 1996. – V. 272. – № 5262. – P. 704–705.
 111. **Ohkoshi, S.** Light-induced spin-crossover magnet / S. Ohkoshi, K. Imoto, Y. Tsunobuchi, S. Takano, H. Tokoro // *Nat. Chem.* – 2011. – V. 3. – № 7. – P. 564–569.
 112. **Gütlich P.** Spin Crossover - Quo Vadis? / P. Gütlich // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2013. – V. 2013. – № 5–6. – P. 581–591.
 113. **Sun, H. Y.** Photo-switched magnetic coupling in spin-crossover complexes / H. Y. Sun, Y. S. Meng, T. Liu // *Chem. Commun.* – 2019. – V. 55. – № 58. – P. 8359–8373.
 114. **Liu, T.** Photoinduced Metal-to-Metal Charge Transfer toward Single-Chain Magnet / T. Liu, Y.-J. Zhang, S. Kanegawa, O. Sato // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – № 24. – P. 8250–8251.
 115. **Hoshino, N.** Three-way switching in a cyanide-bridged [CoFe] chain / N. Hoshino, F. Iijima, G. N. Newton, N. Yoshida, T. Shiga, H. Nojiri, A. Nakao, R. Kumai, Y. Murakami, H. Oshio // *Nat. Chem.* – 2012. – V. 4. – № 11. – P. 921–926.
 116. **Sato, O.** Switchable molecular magnets / O. Sato // *Proc. Japan Acad. Ser. B.* – 2012. – V. 88. – № 6. – P. 213–225.
 117. **Decurtins, S.** Light-induced excited spin state trapping in a transition-metal complex: The hexa-1-propyltetrazole-iron (II) tetrafluoroborate spin-crossover system / S. Decurtins, P. Gütlich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser // *Chem. Phys. Lett.* – 1984. – V. 105. – № 1. – P. 1–4.
 118. **Pinkowicz, D.** Nature of Magnetic Interactions in 3D $\{[M^{II}(\text{pyrazole})_4]_2[\text{Nb}^{IV}(\text{CN})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (M = Mn, Fe, Co, Ni) Molecular Magnets / D. Pinkowicz, R. Pelka, O. Drath, W. Nitek, M. Bałanda, A. M. Majcher, G. Poneti, B. Sieklucka // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49. – № 16. – P. 7565–7576.
 119. **Новиков, В. В.** Современные физические методы для молекулярного дизайна мономолекулярных магнитов / В.В. Новиков, Ю.В. Нелюбина // *Успехи химии.* – 2021. – Т. 90. – № 10. – С. 1330-1358.
 120. **Овчаренко, В. И.** Новый метод синтеза гетероспиновых комплексов металлов с нитроксильными радикалами / В. И. Овчаренко, О. В. Кузнецова // *Успехи химии.* – 2020. – Т. 89. – № 11. – С. 1261-1273.
 121. **Milios, C. J.** Toward a Magnetostructural Correlation for a Family of Mn_6 SMMs / C. J. Milios,

- R. Inglis, A. Vinslava, R. Bagai, W. Wernsdorfer, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou, E. K. Brechin // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – № 41. – P. 12505–12511.
122. **Prescimone, A.** High pressure induced spin changes and magneto-structural correlations in hexametallc SMMs / A. Prescimone, C. J. Milios, J. Sanchez-Benitez, K. V. Kamenev, C. Loose, J. Kortus, S. Moggach, M. Murrie, J. E. Warren, A. R. Lennie, S. Parsons, E. K. Brechin // *Dalton Trans.* – 2009. – № 25. – P. 4858–4867.
123. **Prescimone, A.** High pressure effects on a trimetallic Mn^{II/III} SMM / A. Prescimone, J. Sanchez-Benitez, K. V. Kamenev, S. A. Moggach, A. R. Lennie, J. E. Warren, M. Murrie, S. Parsons, E. K. Brechin // *Dalton Trans.* – 2009. – V. 3. – № 36. – P. 7390–7395.
124. **Sato, Y.** Syntheses, structures and magnetic properties of the tricyanoethenolate adducts of quadridentate Schiff base manganese(III) complexes / Y. Sato, H. Miyasaka, N. Matsumoto, H. Ōkawa // *Inorganica Chim. Acta.* – 1996. – V. 247. – № 1. – P. 57–63.
125. **Miyasaka, H.** Out-of-plane dimers of Mn(III) quadridentate Schiff-base complexes with saltmen²⁻ and naphmen²⁻ ligands: structure analysis and ferromagnetic exchange / H. Miyasaka, R. Clérac, T. Ishii, H.-C. Chang, S. Kitagawa, M. Yamashita // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 2002. – № 7. – P. 1528–1534.
126. **Miyasaka, H.** Out-of-plane Dimer Structures and Magnetic Properties of Mn(III) Quadridentate Schiff Base Compounds with N, N'-(1, 1, 2, 2-Tetramethylethylene)bis(5-chlorosalicylideneiminato) / H. Miyasaka, K. Mizushima, S. Furukawa, K.-I. Sugiura, T. Ishii, M. Yamashita // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2002. – V. 379. – № 1. – P. 171–178.
127. **Thiel, A. M.** High-Pressure Crystallography as a Guide in the Design of Single-Molecule Magnets / A. M. Thiel, E. Damgaard-Møller, J. Overgaard // *Inorg. Chem.* – 2020. – V. 59. – № 3. – P. 1682–1691.
128. **Yamauchi, J.** Antiferromagnetic long-range ordering of organic free radicals under high pressure / J. Yamauchi, K. Takeda, K. Konishi // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1993. – V. 233. – № 1. – P. 97–104.
129. **Mito, M.** Pressure Induced Enhancement of T_c in Weak-Ferromagnetic Radical Crystal 1,3,5-Triphenyl-6-Oxoverdazyl / M. Mito, M. Hitaka, T. Kawae, K. Takeda, K. Suzuki, K. Mukai // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1999. – V. 334. – № November 2014. – P. 369–378.
130. **Hosokoshi, Y.** Pressure effect on organic radicals / Y. Hosokoshi, M. Tamura, M. Kinoshita // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1997. – V. 306. – № May. – P. 423–430.
131. **Kinoshita, M.** *p*-nitrophenyl nitronyl nitroxide: the first organic ferromagnet / M. Kinoshita // *Philos. Trans. Royal Soc. A.* – 1999. – V. 357. – № 1762. – P. 2855–2872.
132. **Hosokoshi, Y.** Pressure effects on organic radicals with ferromagnetic and antiferromagnetic

- interactions / Y. Hosokoshi, K. Inoue // *Synth. Met.* – 1999. – V. 103. – № 1–3. – P. 2323–2324.
133. **Mito, M.** Pressure-induced ferro- to antiferromagnetic transition in a purely organic compound, β -phase para-nitrophenyl nitronyl nitroxide / M. Mito, T. Kawae, M. Takumi, K. Nagata, M. Tamura, M. Kinoshita, K. Takeda // *Phys. Rev. B.* – 1997. – V. 56. – № 22. – P. R14255–R14258.
134. **Takeda, K.** Pressure effects on intermolecular interactions of the organic ferromagnetic crystalline β -phase p -nitrophenyl nitronyl nitroxide / K. Takeda, K. Konishi, M. Tamura, M. Kinoshita // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V. 53. – № 6. – P. 3374–3380.
135. **Takeda, K.** Pressure dependence of intermolecular interactions in the genuine organic β -phase p-nitrophenyl nitronyl nitroxide crystal accompanying a ferro- to antiferromagnetic transition / K. Takeda, M. Mito, T. Kawae, M. Takumi, K. Nagata, M. Tamura, M. Kinoshita // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – V. 102. – № 4. – P. 671–676.
136. **Mito, M.** Pressure effects of genuine organic crystalline ferromagnet possessing intermolecular contacts between nitroxide oxygen and methyl hydrogen atoms / M. Mito, T. Kawae, M. Hitaka, K. Takeda, T. Ishida, T. Nogami // *Chem. Phys. Lett.* – 2001. – V. 333. – № 1–2. – P. 69–75.
137. **Mito, M.** Pressure effects on an organic radical ferromagnet: 2,5-difluorophenyl- α -nitronyl nitroxide / M. Mito, H. Deguchi, T. Tanimoto, T. Kawae, S. Nakatsuji, H. Morimoto, H. Anzai, H. Nakao, Y. Murakami, K. Takeda // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* – 2003. – V. 67. – № 2. – P. 2–9.
138. **Awaga, K.** Pressure-induced enhancement of the ferromagnetic intermolecular interaction in an α -nitronyl nitroxide organic radical / K. Awaga, Y. Maruyama // *Chem. Mater.* – 1990. – V. 2. – № 5. – P. 535–539.
139. **Thomson, R. I.** Pressure-induced enhancement of magnetic-ordering temperature in an organic radical to 70 K: A magnetostructural correlation / R. I. Thomson, C. M. Pask, G. O. Lloyd, M. Mito, J. M. Rawson // *Chem. - A Eur. J.* – 2012. – V. 18. – № 28. – P. 8629–8633.
140. **Tian, D.** The Metallic State in Neutral Radical Conductors: Dimensionality, Pressure and Multiple Orbital Effects / D. Tian, S. M. Winter, A. Mailman, J. W. L. Wong, W. Yong, H. Yamaguchi, Y. Jia, J. S. Tse, S. Desgreniers, R. A. Secco, S. R. Julian, C. Jin, M. Mito, Y. Ohishi, R. T. Oakley // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V. 137. – № 44. – P. 14136–14148.
141. **Bogdanov, N. E.** Pancake-bonding of semiquinone radicals under variable temperature and pressure conditions / N. E. Bogdanov, V. Milašinović, B. A. Zakharov, E. V. Boldyreva, K. Molčanov // *Acta Crystallogr. Sect. B.* – 2020. – V. 76. – № 2. – P. 285–291.
142. **Lekin, K.** Hysteretic Spin Crossover between a Bisdithiazolyl Radical and Its Hypervalent σ -

- Dimer / K. Legin, S. M. Winter, L. E. Downie, X. Bao, J. S. Tse, S. Desgreniers, R. A. Secco, P. A. Dube, R. T. Oakley // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – № 45. – P. 16212–16224.
143. **Legin, K.** Heat, Pressure and Light-Induced Interconversion of Bisdithiazolyl Radicals and Dimers / K. Legin, H. Phan, S. M. Winter, J. W. L. Wong, A. A. Leitch, D. Laniel, W. Yong, R. A. Secco, J. S. Tse, S. Desgreniers, P. A. Dube, M. Shatruk, R. T. Oakley // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136. – № 22. – P. 8050–8062.
144. **Mailman, A.** Crossing the Insulator-to-Metal Barrier with a Thiazyl Radical Conductor / A. Mailman, S. M. Winter, X. Yu, C. M. Robertson, W. Yong, J. S. Tse, R. A. Secco, Z. Liu, P. A. Dube, J. A. K. Howard, R. T. Oakley // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134. – № 24. – P. 9886–9889.
145. **Phan, H.** Photoinduced Solid State Conversion of a Radical σ -Dimer to a π -Radical Pair / H. Phan, K. Legin, S. M. Winter, R. T. Oakley, M. Shatruk // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135. – № 42. – P. 15674–15677.
146. **Kertesz, M.** Pancake Bonding: An Unusual Pi-Stacking Interaction / M. Kertesz // *Chem. - A Eur. J.* – 2019. – V. 25. – № 2. – P. 400–416.
147. **Molčanov, K.** Partially Covalent Two-Electron/Multicentric Bonding between Semiquinone Radicals / K. Molčanov, C. Jelsch, B. Landeros, J. Hernández-Trujillo, E. Wenger, V. Stilinović, B. Kojić-Prodić, E. C. Escudero-Adán // *Cryst. Growth Des.* – 2019. – V. 19. – № 1. – P. 391–402.
148. **Mitsumi, M.** Structure-Property Relationships of Bistable Multifunctional One-dimensional Rhodium-Semiquinonato Complex / M. Mitsumi, Y. Miyasaki, Y. Kitagawa // *Nihon Kessho Gakkaishi.* – 2016. – V. 58. – № 3. – P. 145–151.
149. **Mitsumi, M.** Bistable multifunctionality and switchable strong ferromagnetic-to-antiferromagnetic coupling in a one-dimensional rhodium(i)-semiquinonato complex / M. Mitsumi, T. Nishitani, S. Yamasaki, N. Shimada, Y. Komatsu, K. Toriumi, Y. Kitagawa, M. Okumura, Y. Miyazaki, N. Górska, A. Inaba, A. Kanda, N. Hanasaki // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136. – № 19. – P. 7026–7037.
150. **Suzuki, K.** Pressure effects on molecular magnets of mn complexes with bisaminoxylbenzene derivatives / K. Suzuki, Y. Hosokoshi, K. Inoue // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2002. – V. 379. – № June. – P. 247–252.
151. **Hosokoshi, Y.** Pressure Effect on Mn Complexes of Bisaminoxyl Radicals [Электронный ресурс] / Y. Hosokoshi, K. Suzuki, K. Inoue // *Annual review IMS* / ed. T. Taira. – Okazaki, Japan: Institute for Molecular Science. – 2001. – P. 112-113. – Режим доступа: https://www.ims.ac.jp/en/about/publication/ann_rev_2001/ar2001.pdf.

152. **Laukhin, V.** Pressure effect on the 3-D magnetic ordering of a quasi-1-D enantiopure molecular magnet / V. Laukhin, B. Martínez, J. Fontcuberta, D. B. Amabilino, M. Minguet, J. Veciana // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108. – № 48. – P. 18441–18445.
153. **Li, B.** The effects of pressure on valence tautomeric transitions of dinuclear cobalt complexes / B. Li, F. L. Yang, J. Tao, O. Sato, R. Bin Huang, L. S. Zheng // *Chem. Commun.* – 2008. – № 45. – P. 6019–6021.
154. **Ksenofontov, V.** Pressure Effect Studies on Spin Crossover and Valence Tautomeric Systems / V. Ksenofontov, A. B. Gaspar, P. Gütllich // *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III. Topics in Current Chemistry* / ed. P. Gütllich, H. A. Goodwin. – Berlin, Heidelberg, FRG: Springer, 2004. – P. 23–64. – ISBN 9783642073274.
155. **Roux, C.** Pressure-Induced Valence Tautomerism in Cobalt o-Quinone Complexes: An X-ray Absorption Study of the Low-Spin $[\text{Co}^{\text{III}}(3,5\text{-DTBSQ})(3,5\text{-DTBCat})(\text{phen})]$ to High-Spin $[\text{Co}^{\text{II}}(3,5\text{-DTBSQ})_2(\text{phen})]$ Interconversion / C. Roux, D. M. Adams, J. P. Itié, A. Polian, D. N. Hendrickson, M. Verdaguer // *Inorg. Chem.* – 1996. – V. 35. – № 10. – P. 2846–2852.
156. **Caneschi, A.** Pressure- and temperature-induced valence tautomeric interconversion in a o-dioxolene adduct of a cobalt-tetraazamacrocyclic complex / A. Caneschi, A. Dei, F. Fabrizi De Biani, P. Gütllich, V. Ksenofontov, G. Levchenko, A. Hofer, F. Renz // *Chem. - A Eur. J.* – 2001. – V. 7. – № 18. – P. 3926–3930.
157. **Evangelio, E.** Valence tautomerism: New challenges for electroactive ligands / E. Evangelio, D. Ruiz-Molina // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2005. – № 15. – P. 2957–2971.
158. **Adams, D. M.** Photoinduced Valence Tautomerism in Cobalt Complexes Containing Semiquinone Anion as Ligand: Dynamics of the High-Spin $[\text{Co}^{\text{II}}(3,5\text{-dtbsq})_2]$ to Low-Spin $[\text{Co}^{\text{III}}(3,5\text{-dtbsq})(3,5\text{-dtbcac})]$ Interconversion / D. M. Adams, B. Li, J. D. Simon, D. N. Hendrickson // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 1995. – V. 34. – № 1314. – P. 1481–1483.
159. **Markevtssev, I. N.** Field-induced spin phase transition in a Co complex / I. N. Markevtsev, M. P. Monakhov, V. V. Platonov, A. S. Mischenko, A. K. Zvezdin, M. P. Bubnov, G. A. Abakumov, V. K. Cherkasov // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2006. – V. 300. – № 1. – P. e407–e410.
160. **Poneti, G.** Soft-X-ray-Induced Redox Isomerism in a Cobalt Dioxolene Complex / G. Poneti, M. Mannini, L. Sorace, P. Sainctavit, M.-A. Arrio, E. Otero, J. Criginski Cezar, A. Dei // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2010. – V. 49. – № 11. – P. 1954–1957.
161. **Jung, O.-S.** Bistability and Low-Energy Electron Transfer in Cobalt Complexes Containing Catecholate and Semiquinone Ligands / O.-S. Jung, C.G. Pierpont // *Inorg. Chem.* – 1994. – V. 33. – № 10. – P. 2227–2235.

162. **Tezgerevska, T.** Valence tautomerism in metal complexes: Stimulated and reversible intramolecular electron transfer between metal centers and organic ligands / T. Tezgerevska, K. G. Alley, C. Boskovic // *Coord. Chem. Rev.* – 2014. – V. 268. – P. 23–40.
163. **Overgaard, J.** Magnetism and variable temperature and pressure crystal structures of a linear oligonuclear cobalt bis-semiquinonate / J. Overgaard, L. H. Møller, M. A. Borup, M. Tricoire, J. P. S. Walsh, M. Diehl, E. Rentschler // *Dalton Trans.* – 2016. – V. 45. – № 32. – P. 12924–12932.
164. **Halcrow, M. A.** Jahn–Teller distortions in transition metal compounds, and their importance in functional molecular and inorganic materials / M. A. Halcrow // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – V. 42. – № 4. – P. 1784–1795.
165. **Kaszub, W.** Ultrafast Photoswitching in a Copper-Nitroxide-Based Molecular Magnet / W. Kaszub, A. Marino, M. Lorenc, E. Collet, E. G. Bagryanskaya, E. V. Tretyakov, V. I. Ovcharenko, M. V. Fedin // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2014. – V. 53. – № 40. – P. 10636–10640.
166. **Tolstikov, S. E.** Heterospin complex showing spin transition at room temperature / S. E. Tolstikov, N. A. Artiukhova, G. V. Romanenko, A. S. Bogomyakov, E. M. Zueva, I. Y. Barskaya, M. V. Fedin, K. Y. Maryunina, E. V. Tretyakov, R. Z. Sagdeev, V. I. Ovcharenko // *Polyhedron.* – 2015. – V. 100. – P. 132–138.
167. **Drozdyuk, I. Y.** Light-Induced Magnetostructural Anomalies in a Polymer Chain Complex of $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ with *tert*-Butylpyrazolyl nitroxides / I. Y. Drozdyuk, S. E. Tolstikov, E. V. Tretyakov, S. L. Veber, V. I. Ovcharenko, R. Z. Sagdeev, E. G. Bagryanskaya, M. V. Fedin // *J. Phys. Chem. A.* – 2013. – V. 117. – № 30. – P. 6483–6488.
168. **Morozov, V.** Spin crossover in an elastic chain of exchange clusters beyond mean field approximation / V. Morozov, N. Lukzen, V. Ovcharenko // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. – V. 12. – № 41. – P. 13667.
169. **Морозов, В. А.** Спин-кроссовер в точно решаемой модели упругой цепочки обменных кластеров / В. А. Морозов, Н. Н. Лукзен, В. И. Овчаренко // *Доклады Академии Наук.* – 2010. – Т. 430. – № 5. – С. 647–649.
170. **Streltsov, S. V.** Interplay between lattice, orbital, and magnetic degrees of freedom in the chain-polymer Cu(II) breathing crystals / S. V. Streltsov, M. V. Petrova, V. A. Morozov, G. V. Romanenko, V. I. Anisimov, N. N. Lukzen // *Phys. Rev. B.* – 2013. – V. 87. – № 2. – P. 024425.
171. **Morozov, V.A.** Cooperative spin-crossover-like transitions in the inhomogeneous chain of exchange clusters / V.A. Morozov // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – V. 15. – № 24. – P.

- 9931–9939.
172. **Морозов, В. А.** Описание спин-кроссовера в неоднородной цепочке обменных кластеров / В. А. Морозов // *Ж. Структ. Хим.* – 2013. – Т. 54. – № 6. – С. 965 – 971.
173. **Морозов, В. А.** Качественное описание трансформации термических магнитоструктурных переходов в цепочке обменных кластеров под действием внешнего давления / В. А. Морозов // *Ж. Структ. Хим.* – 2014. – Т. 55. – № 6. – С. 1088 – 1094.
174. **Морозов, В. А.** Влияние взаимодействия полимерных цепей на термические переходы ян-теллеровских обменных кластеров в соединениях семейства «дышащих» кристаллов / В. А. Морозов, Р. З. Сагдеев // *Изв. АН, Сер. Хим.* – 2017. – Т. 66. – № 2. – С. 201–207.
175. **Зуева, Е. М.** Микроскопические механизмы магнитных переходов в цепочно-полимерных комплексах меди(II) с нитронилнитроксильными радикалами / Е. М. Зуева, Э. Р. Рябых., Ан. М. Кузнецов // *Изв. АН, Сер. Хим.* – 2009. – Т. 58. – №8. – С. 1605–1613.
176. **Sánchez-de-Armas, R.** Copper–nitroxide based breathing crystals: a unified mechanism of gradual magnetostructural transition supported by quantum chemistry calculations / R. Sánchez-de-Armas, N. Cruz Hernández, C. J. Calzado // *Inorg. Chem. Front.* – 2019. – V. 6. – № 5. – P. 1228–1237.
177. **Fokin, S.** Problem of a Wide Variety of Products in the Cu(hfac)₂-Nitroxide System / S. Fokin, V. Ovcharenko, G. Romanenko, V. Ikorskii // *Inorg. Chem.* – 2004. – V. 43. – № 3. – P. 969–977.
178. **Ovcharenko, V.** A Copper-Nitroxide Adduct Exhibiting Separate Single Crystal-to-Single Crystal Polymerization-Depolymerization and Spin Crossover Transitions / V. Ovcharenko, S. Fokin, E. Chubakova, G. Romanenko, A. Bogomyakov, Z. Dobrokhotova, N. Lukzen, V. Morozov, M. Petrova, M. Petrova, E. Zueva, I. Rozentsveig, E. Rudyakova, G. Levkovskaya, R. Sagdeev // *Inorg. Chem.* – 2016. – V. 55. – № 12. – P. 5853–5861.
179. **Ovcharenko, V. I.** First example of a reversible single-crystal-to-single-crystal polymerization-depolymerization accompanied by a magnetic anomaly for a transition-metal complex with an organic radical / V. I. Ovcharenko, S. V. Fokin, E. T. Kostina, G. V. Romanenko, A. S. Bogomyakov, E. V. Tretyakov // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – № 22. – P. 12188–12194.
180. **Veber, S. L.** Diamagnetic dilution due to the phase spin transition – An opportunity for the EPR study of intercluster exchange in “breathing” crystals of copper(II) hexafluoroacetylacetonate with pyrazole-substituted nitronyl nitroxide / S. L. Veber, M. V. Fedin, K. Y. Maryunina, G. V. Romanenko, R. Z. Sagdeev, E. G. Bagryanskaya, V. I. Ovcharenko // *Inorganica Chim. Acta.* – 2008. – V. 361. – № 14–15. – P. 4148–4152.

181. **Prescimone, A.** Pressure-driven orbital reorientations and coordination-sphere reconstructions in $[\text{CuF}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pyz})]$ / A. Prescimone, C. Morien, D. Allan, J. A. Schlueter, S. W. Tozer, J. L. Manson, S. Parsons, E. K. Brechin, S. Hill // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2012. – V. 51. – № 30. – P. 7490–7494.
182. **Aguirrechu-Comerón, A.** Experimental and ab Initio Study of Catena(bis(μ 2-iodo)-6-methylquinoline-copper(I)) under Pressure: Synthesis, Crystal Structure, Electronic, and Luminescence Properties / A. Aguirrechu-Comerón, R. Hernández-Molina, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, U. R. Rodríguez-Mendoza, V. Lavín, R. J. Angel, J. Gonzalez-Platas // *Inorg. Chem.* – 2016. – V. 55. – № 15. – P. 7476–7484.
183. **Conesa-Egea, J.** Cunning defects: emission control by structural point defects on Cu(I)I double chain coordination polymers / J. Conesa-Egea, J. González-Platas, U. R. Rodríguez-Mendoza, J. I. Martínez, O. Pilar, V. Fernández-Moreira, R. D. Costa, J. Fernández-Cestau, F. Zamora, P. Amo-Ochoa // *J. Mater. Chem. C.* – 2020. – V. 8. – № 4. – P. 1448–1458.
184. **Huitorel, B.** Luminescence mechanochromism of copper iodide clusters: a rational investigation / B. Huitorel, R. Utrera-Melero, F. Massuyeau, J.-Y. Mevelec, B. Baptiste, A. Polian, T. Gacoin, C. Martineau-Corcoc, S. Perruchas // *Dalton Trans.* – 2019. – V. 48. – № 22. – P. 7899–7909.
185. **Conesa-Egea, J.** Multistimuli Response Micro- and Nanolayers of a Coordination Polymer Based on Cu_2I_2 Chains Linked by 2-Aminopyrazine / J. Conesa-Egea, J. Gallardo-Martínez, S. Delgado, J. I. Martínez, J. Gonzalez-Platas, V. Fernández-Moreira, U. R. Rodríguez-Mendoza, P. Ocón, F. Zamora, P. Amo-Ochoa // *Small.* – 2017. – V. 13. – № 33. – P. 1700965.
186. **Jarzemska, K. N.** Impact of High Pressure on Metallophilic Interactions and Its Consequences for Spectroscopic Properties of a Model Tetranuclear Silver(I)–Copper(I) Complex in the Solid State / K. N. Jarzemska, R. Kamiński, K. F. Dziubek, M. Citroni, D. Paliwoda, K. Durka, S. Fanetti, R. Bini // *Inorg. Chem.* – 2018. – V. 57. – № 14. – P. 8509–8520.
187. **Keller, S.** Luminescent Cu(I) complexes with bisphosphane and halogen-substituted 2,2'-bipyridine ligands / S. Keller, A. Prescimone, H. Bolink, M. Sessolo, G. Longo, L. Martínez-Sarti, J. M. Junquera-Hernández, E. C. Constable, E. Ortí, C. E. Housecroft // *Dalton Trans.* – 2018. – V. 47. – № 40. – P. 14263–14276.
188. **García-Valdivia, A. A.** Rational design of an unusual 2D-MOF based on Cu(I) and 4-hydroxypyrimidine-5-carbonitrile as linker with conductive capabilities: a theoretical approach based on high-pressure XRD / A. A. García-Valdivia, F. J. Romero, J. Cepeda, D. P. Morales, N. Casati, A. J. Mota, L. A. Zotti, J. J. Palacios, D. Choquesillo-Lazarte, J. F. Salmerón, A.

- Rivadeneira, A. Rodríguez-Diéguez // *Chem. Commun.* – 2020. – V. 56. – № 66. – P. 9473–9476.
189. **Racioppi, S.** Different Metallophilic Attitudes Revealed by Compression / S. Racioppi, M. Andrzejewski, V. Colombo, A. Sironi, P. Macchi // *Inorg. Chem.* – 2020. – V. 59. – № 4. – P. 2223–2227.
190. **Aguirrechu-Comerón, A.** Equation of state and structural characterization of $\text{Cu}_4\text{I}_4\{\text{PPh}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}_4$ under pressure / A. Aguirrechu-Comerón, P. Rodríguez-Hernández, U. R. Rodríguez-Mendoza, O. Vallcorba, A. Muñoz, S. Perruchas, J. Gonzalez-Platas // *High Press. Res.* – 2019. – V. 39. – № 1. – P. 69–80.
191. **Prescimone, A.** High pressure studies of hydroxo-bridged Cu(II) dimers / A. Prescimone, J. Sanchez-Benitez, K. K. Kamenev, S. A. Moggach, J. E. Warren, A. R. Lennie, M. Murrie, S. Parsons, E. K. Brechin // *Dalton Trans.* – 2010. – V. 39. – № 1. – P. 113–123.
192. **McMonagle, C. J.** Pressure-and temperature induced phase transitions, piezochromism, NLC behaviour and pressure controlled Jahn-Teller switching in a Cu-based framework / C. J. McMonagle, P. Comar, G. S. Nichol, D. R. Allan, J. González, J. A. Barreda-Argüeso, F. Rodríguez, R. Valiente, G. F. Turner, E. K. Brechin, S. A. Moggach // *Chem. Sci.* – 2020. – V. 11. – № 33. – P. 8793–8799.
193. **Galloway, K. W.** Pressure-induced switching in a copper(ii) citrate dimer / K. W. Galloway, S. A. Moggach, P. Parois, A. R. Lennie, J. E. Warren, E. K. Brechin, R. D. Peacock, R. Valiente, J. González, F. Rodríguez, S. Parsons, M. Murrie // *CrystEngComm.* – 2010. – V. 12. – № 9. – P. 2516–2519.
194. **Gould, J. A.** Tuning the coordination chemistry of a Cu(ii) complex at high-pressure / J. A. Gould, M. J. Rosseinsky, S. A. Moggach // *Dalton Trans.* – 2012. – V. 41. – № 18. – P. 5464–5467.
195. **Graham, A. J.** The effect of pressure on Cu-btc: framework compression vs. guest inclusion / A. J. Graham, J.-C. Tan, D. R. Allan, S. A. Moggach // *Chem. Commun.* – 2012. – V. 48. – № 10. – P. 1535–1537.
196. **McKellar, S. C.** The effect of pressure on the post-synthetic modification of a nanoporous metal–organic framework / S. C. McKellar, A. J. Graham, D. R. Allan, M. I. H. Mohideen, R. E. Morris, S. A. Moggach // *Nanoscale.* – 2014. – V. 6. – № 8. – P. 4163–4173.
197. **Giordano, N.** Pressure-induced inclusion of neon in the crystal structure of a molecular $\text{Cu}_2(\text{pacman})$ complex at 4.67 GPa / N. Giordano, C. M. Beavers, K. V. Kamenev, J. B. Love, J. R. Pankhurst, S. J. Teat, S. Parsons // *Chem. Commun.* – 2020. – V. 56. – № 23. – P. 3449–3452.

198. **Collings, I. E.** Disorder-order transitions in the perovskite metal-organic frameworks $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ at high pressure / I. E. Collings, M. Bykov, E. Bykova, M. Hanfland, S. Van Smaalen, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia // *CrystEngComm*. – 2018. – V. 20. – № 25. – P. 3512–3521.
199. **Halder, G. J.** Pressure-Induced Sequential Orbital Reorientation in a Magnetic Framework Material / G. J. Halder, K. W. Chapman, J. A. Schlueter, J. L. Manson // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2011. – V. 50. – № 2. – P. 419–421.
200. **Artiukhova, N.** Spin Transition in the $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ Complex with (4-Ethylpyridin-3-yl)-Substituted Nitronyl Nitroxide Caused by the “Asymmetric” Structural Rearrangement of Exchange Clusters in the Heterospin Molecule / N. Artiukhova, G. Romanenko, G. Letyagin, A. Bogomyakov, S. Veber, O. Minakova, M. Petrova, V. Morozov, V. Ovcharenko // *Crystals*. – 2019. – V. 9. – № 6. – P. 285.
201. **Артюхова, Н. А.** Чувствительность характеристик спинового перехода сольватов молекулярных комплексов Cu^{II} с нитроксилами к типу упаковки / Н. А. Артюхова, Г. В. Романенко, Г. А. Летягин, А. С. Богомяков, С. Е. Толстиков, В. И. Овчаренко, // *Изв. АН, Сер. хим.* – 2019. – Т. 68. – № 4. – С. 732–742.
202. APEX2 / разработчик Bruker AXS Inc. – Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS Inc., 2013. – Электронная программа.
203. SAINT / разработчик Bruker AXS Inc. – Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS Inc., 2013. – Электронная программа.
204. SADABS / разработчик Bruker AXS Inc. – Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS Inc., 2012. – Электронная программа.
205. XPREP / разработчик Bruker AXS Inc. – Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS Inc., 2008. – Электронная программа.
206. SHELXTL / разработчик Bruker AXS Inc. – Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS Inc., 2000. – Электронная программа.
207. **Kabsch, W.** Evaluation of single-crystal X-ray diffraction data from a position-sensitive detector / W. Kabsch // *J. Appl. Crystallogr.* – 1988. – V. 21. – № 6. – P. 916–924.
208. **Sheldrick, G. M.** SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination / G.M. Sheldrick // *Acta Crystallogr. Sect. A*. – 2015. – V. 71. – № 1. – P. 3–8.
209. **Sheldrick, G. M.** Crystal structure refinement with SHELXL / G.M. Sheldrick // *Acta Crystallogr. Sect. C*. – 2015. – V. 71. – № 1. – P. 3–8.
210. **Болдырева, Е. В.** Исследование твердофазных превращений при помощи рентгеновской дифракции в условиях высоких давлений *in situ* / Болдырева Е. В., Захаров Б.А., Рашенко

- С.В., Сереткин Ю.В., Туманов Н.А. – Новосибирск: Изд-во Сибирского отделения Российской академии наук, 2016. – 144 С. – ISBN 9785769215261.
211. **Nakamura, Y.** Rheology and nonhydrostatic pressure evaluation of solidified oils including Daphne oils by observing microsphere deformation / Y. Nakamura, A. Takimoto, M. Matsui // *J. Phys. Conf. Ser.* – 2010. – V. 215. – P. 012176.
212. **Dawson, A.** Use of a CCD diffractometer in crystal structure determinations at high pressure / A. Dawson, D. R. Allan, S. Parsons, M. Ruf // *J. Appl. Crystallogr.* – 2004. – V. 37. – № 3. – P. 410–416.
213. **Eiling, A.** Pressure and temperature dependence of electrical resistivity of Pb and Sn from 1-300K and 0-10 GPa-use as continuous resistive pressure monitor accurate over wide temperature range; superconductivity under pressure in Pb, Sn and In / A. Eiling., J. S. Schilling // *J. Phys. F Met. Phys.* – 1981. – V. 11. – № 3. – P. 623–639.
214. **Stoll, S.** EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR / S. Stoll, A. Schweiger // *J. Magn. Reson.* – 2006. – V. 178. – № 1. – P. 42–55.
215. **Kahn, O.** Spin-Transition Polymers: From Molecular Materials Toward Memory Devices / O. Kahn, C. J. Martinez // *Science.* – 1998. – V. 279. – № 5347. – P. 44–48.
216. **Bondi, A.** van der Waals Volumes and Radii / A. Bondi // *J. Phys. Chem.* – 1964. – V. 68. – № 3. – P. 441–451.
217. **Zhao, Y. H.** Fast calculation of van der Waals volume as a sum of atomic and bond contributions and its application to drug compounds / Y. H. Zhao, M. H. Abraham, A. M. Zissimos // *J. Org. Chem.* – 2003. – V. 68. – № 19. – P. 7368–7373.
218. **Addison, A. W.** Synthesis, Structure, and Spectroscopic Properties of Copper(II) Compounds containing Nitrogen-Sulphur Donor Ligands / A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1984. – V. 7. – № 1. – P. 1349–1356.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Табл. П1. Кристаллографические данные и параметры эксперимента для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*\text{PzEt}}]$ при изменении давления

P , ГПа	10^{-4} *	0.23(5)	0.28(5)	0.45(5)**
ПГС, Z	$P2_1/n$, 4			
a , Å	13.113(6)	13.1515(10)	13.2342(10)	13.447(2)
b , Å	15.597(7)	15.3237(5)	15.0960(5)	14.5414(11)
c , Å	16.766(8)	16.4617(11)	16.2821(10)	16.096(3)
β , °	111.173(19)	111.355(4)	111.536(4)	112.404(11)
V , Å ³	3198(3)	3089.7(3)	3025.8(3)	2909.7(8)
$D_{\text{выч}}$, Г/см ³	1.622	1.679	1.715	1.783
I_{hkl} изм./независ.	20570/7920	22543 / 2830	16043 / 2714	17100 / 2118
$R_{\text{инт}}$	0.0416	0.0866	0.0717	0.1648
θ_{max} , °	28.334	28.274	28.249	25.348
Число $I_{\text{hkl}} > 2\sigma(I) / N^{***}$	7920 / 523	1381 / 460	1343 / 460	911 / 280
$Goof$	1.004	1.018	1.028	1.017
Полнота, %	–	36.9	36.2	39.8
$R1 / wR2 (I > 2\sigma_I)$	0.0495 / 0.1164	0.0684 / 0.1709	0.0835 / 0.1855	0.1011 / 0.1917
$R1 / wR2$ (все I_{hkl})	0.1081 / 0.1391	0.1657 / 0.2163	0.1804 / 0.2346	0.2401 / 0.2519

* см. ссылку [22]

** в связи с растрескиванием кристалла при фазовом переходе, качество полученных данных при 0.45 ГПа было существенно ниже, чем при более низких давлениях. Структуру пришлось расшифровать в изотропном приближении для большинства неводородных атомов (в анизотропном приближении были уточнены атомы Cu, F).

*** N – число уточняемых параметров

Табл. П2. Кристаллографические данные и параметры экспериментов для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzMe}}]_n$ -II при изменении давления

P, ГПа (T = 295 K)	0.02(5)	0.04(5)	0.14(5)	0.23(5)	0.32(5)	0.42(5)	0.75(5)	1.10(5)
ПГС, Z	$P\bar{1}, 2$							
$a, \text{Å}$	11.0895(4)	10.9524(4)	10.2682(4)	10.1175(8)	10.1156(9)	9.9914(6)	9.8800(11)	9.7664(4)
$b, \text{Å}$	10.2358(2)	10.2271(2)	10.1791(2)	10.1263(15)	10.1244(18)	10.0827(11)	10.019(2)	9.9217(2)
$c, \text{Å}$	13.7487(4)	13.7161(4)	14.2921(4)	14.2272(18)	14.2246(19)	14.0907(12)	13.885(3)	13.7566(4)
$\alpha, ^\circ$	95.2030(10)	95.6350(10)	96.805(2)	97.061(10)	97.052(11)	97.279(7)	97.597(14)	97.9750(10)
$\beta, ^\circ$	102.939(2)	103.098(2)	104.771(2)	104.597(8)	104.617(9)	104.253(6)	103.650(11)	103.159(2)
$\gamma, ^\circ$	102.682(2)	102.487(2)	101.291(2)	101.225(10)	101.209(12)	101.221(7)	101.252(14)	101.282(2)
$V, \text{Å}^3$	1467.74(8)	1443.38(7)	1393.98(7)	1360.7(3)	1359.9(3)	1326.5(2)	1286.9(4)	1249.25(7)
$D_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	1.618	1.645	1.703	1.745	1.746	1.790	1.845	1.901
$\theta_{\text{max}}, ^\circ$	28.172	28.085	28.223	26.389	24.968	24.770	24.779	28.747
Число I_{hkl} (измеренных/ независимых)	11077 / 2171	10864 / 2143	10614 / 2090	8226 / 1815	6914 / 1610	8032 / 1653	7070 / 1583	9522 / 1860
$R_{\text{инт}}$	0.0509	0.0513	0.0275	0.2477	0.2494	0.1069	0.2546	0.0252
$I_{\text{hkl}} > 2\sigma_I / N$	1525 / 372	1542 / 393	1623 / 401	734 / 393	732 / 393	832 / 393	761 / 393	1594 / 401
<i>Goof</i>	0.963	1.060	1.037	1.033	1.012	1.104	1.092	1.101
$R_1 /$	0.0476 /	0.0493 /	0.0480 /	0.0787 /	0.0785 /	0.0886 /	0.0764 /	0.0384 /
$wR_2 (I > 2\sigma I)$	0.1247	0.1391	0.1209	0.1642	0.1833	0.2249	0.2006	0.1074
CCDC*	1904619	1884557	1884558	1884559	1884561	1884563	1884562	1884564

* Структурные данные загружены в КБСД и могут быть получены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif

Табл. ПЗ. Кристаллографические данные и параметры экспериментов для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]$ при изменении давления при $T = 295 \text{ K}$

P, ГПа	10^{-4} *	0.09(5)	0.21(5)	0.23(5)	0.32(5)	0.52(5)
ПГС, Z				C2/c, 8		
$a, \text{Å}$	30.516(5)	30.5521(16)	29.6156(8)	29.4239(11)	29.2577(12)	29.1487(8)
$b, \text{Å}$	9.540(2)	9.5501(5)	9.4376(2)	9.3895(3)	9.3230(3)	9.2638(2)
$c, \text{Å}$	25.194(4)	25.227(3)	24.4849(14)	24.3583(18)	24.223(2)	24.1246(14)
$\beta, ^\circ$	123.96(1)	123.955(6)	122.817(3)	122.755(4)	122.863(4)	122.970(3)
$V, \text{Å}^3$	6084(2)	6105.5(9)	5751.3(4)	5659.5(5)	5549.9(6)	5465.2(4)
$D_{\text{выч}}, \text{Г}\cdot\text{см}^{-3}$	1.592	1.586	1.684	1.711	1.745	1.772
Число I_{hkl} (измеренных/независимых)	5344 / 5344	20996 / 2574	18479 / 2531	20845 / 2800	20582 / 2753	18647 / 2402
$R_{\text{инт}}$	0.0832	0.0596	0.0597	0.0555	0.0529	0.0542
$\theta_{\text{max}}, ^\circ$	25.0	28.143	28.492	28.312	28.667	28.214
Число $I_{\text{hkl}} > 2\sigma(I)$	5344	1318	1493	1679	1796	1611
Число уточняемых параметров	485	477	448	465	418	418
<i>Goof</i>	1.075	1.034	1.039	0.999	1.033	1.039
Полнота съемки, %	99.9	34.4	34.6	39.8	38.5	35.6
$R_1 / wR_2 (I > 2\sigma_I)$	0.0770 / 0.2091	0.0669 / 0.1318	0.0661 / 0.1431	0.0540 / 0.1008	0.0649 / 0.1375	0.0694 / 0.1492
R_1 / wR_2 (все I_{hkl})	0.1124 / 0.2259	0.1510 / 0.1692	0.1268 / 0.1677	0.1168 / 0.1215	0.1133 / 0.1591	0.1141 / 0.1711
CCDC	203485	2006374	2006375	2006378	2006381	2006379

* см. ссылку [8]

Табл. П4. Кристаллографические данные и параметры экспериментов для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzAllyl}}]$ при изменении давления от 10^{-4} до 0.25 ГПа

P, ГПа (T = 295 K)	10^{-4} *	0.10(5)	0.19(5)	0.25(5)
ПГС, Z			C2/c, 8	
a, Å	30.898(4)	30.8016(17)	30.500(2)	30.4886(13)
b, Å	9.5905(12)	9.5638(11)	9.4530(15)	9.4507(9)
c, Å	25.654(3)	25.6063(15)	25.3959(19)	25.3844(12)
β , °	124.762(2)	124.876(3)	124.891(4)	124.852(2)
V, Å ³	6245.2(14)	6188.3(9)	6005.9(12)	6002.3(7)
$D_{\text{выч}}$, г·см ⁻³	1.576	1.591	1.639	1.640
Число I_{hkl} (изм./ незав.)	12940 / 4480	20853 / 3675	20029 / 3527	20040 / 3459
$R_{\text{инт}}$	0.0196	0.1016	0.0859	0.0764
θ_{max} , °	23.26	28.790	28.050	27.365
Число $I_{\text{hkl}} > 2\sigma(I)$	3787	1504	1606	1675
Число уточняемых параметров	521	481	464	464
Goof	0.918	1.017	1.008	1.017
Полнота съемки, %	99.7	45.6	48.3	50.9
$R_1 / wR_2 (I > 2\sigma_I)$	0.0387 / 0.1114	0.0557 / 0.0999	0.0607 / 0.1188	0.0610 / 0.1143
R_1 / wR_2 (все I_{hkl})	0.0462 / 0.1187	0.1937 / 0.1371	0.1688 / 0.1544	0.1567 / 0.1443
CCDC	983231	2006377	2006373	2006382

* см. ссылку [19]

Табл. П5. Кристаллографические данные и параметры экспериментов для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzAllyl}}]$ при изменении давления от 0.37 до 1.05 ГПа

P, ГПа (T = 295 K)	0.37(5)	0.51(5)	0.73(5)*	1.05(5)*
ПГС, Z			C2/c, 8	
a, Å	29.9398(15)	29.7294(18)	29.401(5)	29.322(2)
b, Å	9.3324(10)	9.2649(13)	9.028(2)	8.9272(13)
c, Å	24.5574(13)	24.4261(16)	24.163(4)	24.0350(17)
β , °	122.184(3)	122.332(3)	123.15(3)	123.595(4)
V, Å ³	5807.2(8)	5684.8(10)	5370(2)	5240.6(10)
$D_{\text{выч}}$, г·см ⁻³	1.695	1.732	1.833	1.878
Число I_{hkl} (изм./ незав.)	19708 / 3473	19000 / 3413	16360 / 16360	16025 / 16025
$R_{\text{инт}}$	0.0802	0.0783	0.1233	0.1047
θ_{max} , °	28.660	28.656	28.130	28.241
Число $I_{\text{hkl}} > 2\sigma(I)$	1714	1773	7812	7255
Число уточняемых параметров	470	479	489	472
Goof	1.021	1.014	1.035	0.994
Полнота съемки, %	46.3	46.7	45.9	45.6
$R_1 / wR_2 (I > 2\sigma_I)$	0.0648 / 0.1330	0.0670 / 0.1477	0.0746 / 0.1928	0.0606 / 0.1341
R_1 / wR_2 (все I_{hkl})	0.1596 / 0.1671	0.1535 / 0.1795	0.1880 / 0.2563	0.1719 / 0.1706
CCDC	2006372	2006376	2006380	2006383

* структура уточнена для двойника с использованием неусредненного массива (HKLF 5).

Табл. П6. Кристаллографические данные и параметры эксперимента для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$ при изменении температуры (серия А: последовательное охлаждение от комнатной температуры).

Серия	Серия А					
№ опыта	1	2	3	4	5	6
Обозначение	A295	A270	A260	A240	A220	A150
T, K	295	270	260	240	220	150
$a, \text{Å}$	10.127(1)	10.0814(7)	10.0737(3)	10.0486(8)	10.0141(2)	10.499(3)
$b, \text{Å}$	11.583(1)	11.5638(9)	11.5461(4)	11.5144(9)	11.4805(2)	11.001(4)
$c, \text{Å}$	15.278(1)	15.2180(11)	15.2112(5)	15.2038(12)	15.1768(3)	14.768(4)
$\alpha, ^\circ$	71.366(4)	71.071(3)	71.125(1)	71.239(3)	71.2225(9)	74.55(2)
$\beta, ^\circ$	79.821(3)	79.551(3)	79.514(1)	79.434(3)	79.2193(9)	78.94(2)
$\gamma, ^\circ$	64.705(3)	65.046(3)	65.097(1)	65.322(3)	65.5310(9)	65.11(2)
$V, \text{Å}^3$	1533.7(2)	1519.4(2)	1516.29(9)	1511.1(2)	1500.67(5)	1485.1(8)
$D_{\text{выч}}, \text{Г}\cdot\text{см}^{-3}$	1.602	1.617	1.621	1.626	1.638	1.655
I_{hkl} (изм./независ.)	55778 / 5399	17398 / 5297	16131 / 5312	19464 / 5374	23152 / 5346	5346 / 2695
$R_{\text{инт}}$	0.0428	0.0309	0.0285	0.0320	0.0403	0.0421
$\theta_{\text{max}}, ^\circ$	67.724	67.406	67.643	67.671	67.612	54.99
$I_{\text{hkl}} (I > 2\sigma) / N$	4448 / 523	4797 / 523	4771 / 523	5057 / 515	4846 /	1933 /
$Goof$	1.039	1.048	0.906	1.034	1.032	3.810
$R1 / wR2 (I > 2\sigma_I)$	0.0594 / 0.1576	0.0610 / 0.1597	0.0676 / 0.2266	0.0541 / 0.1461	0.0492 / 0.1319	0.1735 / 0.4184
$R1 / wR2$ (все I_{hkl})	0.0700 / 0.1677	0.0653 / 0.1642	0.0720 / 0.2349	0.0562 / 0.1483	0.0535 / 0.1364	0.2132 / 0.4685

Табл. П7. Кристаллографические данные и параметры эксперимента для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$ при изменении температуры (серии экспериментов В, С, D, E). Также указаны температуры T' в предыдущие моменты времени

Серия	Серия В			Серия С из В		D	E
№ опыта	7	8	9	10	11	12	13
Обозначение	B220	B100	B290	C240	C120	D295	E295
T', K	~80	~80	~80	~80→325	~80→325	~80	~80→350
T, K	220	100	290	240	120	295	295
$a, \text{Å}$	10.5102(7)	10.4486(4)	10.532(3)	10.090(5)	10.075(3)	10.546(3)	10.1373(5)
$b, \text{Å}$	11.0689(6)	10.9730(4)	11.147(3)	11.524(5)	11.454(4)	11.125(3)	11.5856(6)
$c, \text{Å}$	14.7998(9)	14.6918(5)	14.934(4)	15.170(7)	15.099(4)	14.920(4)	15.2771(8)
$\alpha, ^\circ$	74.226(4)	74.348(2)	74.067(15)	71.07(3)	70.457(15)	74.35(2)	71.293(3)
$\beta, ^\circ$	78.778(4)	78.567(3)	79.133(15)	79.54(2)	78.801(15)	79.11(2)	79.794(3)
$\gamma, ^\circ$	65.416(4)	65.001(2)	65.860(17)	64.48(2)	64.557(15)	65.78(2)	64.670(3)
$V, \text{Å}^3$	1500.17(17)	1463.18(10)	1532.6(7)	1504(1)	1480.2(8)	1531.1(8)	1534.40(14)
$D_{\text{выч}}, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	1.638	1.680	1.603	1.634	1.660	1.605	1.602
I_{hkl} (изм./независ.)	20227 / 5348	25649 / 5228	16065 / 5378	2590 / 1567	3986 / 1222	18688 / 5853	18006 / 5369
$R_{\text{инт}}$	0.0426	0.1099	0.1371	0.0593	0.1011	0.2081	0.0356
$\theta_{\text{max}}, ^\circ$	67.695	67.612	67.104	46.983	35.003	25.943	67.619
$I_{\text{hkl}} (I > 2\sigma) / N$	4306 / 487	3934 / 487	2547 / 469	750 / 285	769 / 259	1701 / 443	3817 / 505
<i>Goof</i>	1.029	0.944	0.911	0.976	1.054	0.711	1.036
$R1 / wR2 (I > 2\sigma_I)$	0.0392 / 0.1031	0.0420 / 0.1004	0.0577 / 0.1351	0.0812 / 0.2091	0.0978 / 0.2593	0.0567 / 0.0852	0.0662 / 0.1785
$R1 / wR2$ (все I_{hkl})	0.0519 / 0.1104	0.0604 / 0.1085	0.1242 / 0.1726	0.1557 / 0.2561	0.1440 / 0.2979	0.2167 / 0.1190	0.0891 / 0.20007

Табл. П8. Кристаллографические характеристики и детали эксперимента для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyMe}}]_2 \cdot o\text{-Xyl}$.

Solv	<i>o</i> -Xyl	
T, K	295	125
ПГС, Z	$P2_1/c, 2$	
<i>a</i> ,	13.064(3)	12.9554(3)
<i>b</i> ,	11.518(2)	11.4479(2)
<i>c</i> , Å	22.554(5)	22.1419(4)
β , °	101.28(3)	103.161(1)
<i>V</i> , Å ³	3328.1(11)	3197.66(11)
$D_{\text{выч}}$, г·см ⁻³	1.555	1.618
θ_{max} , °	28.52	67.671
I_{hkl} (изм./независ.)	29475 / 8196	25788 / 5683
$R_{\text{инт}}$	0.1333	0.0308
$I_{hkl} (I > 2\sigma_I) / N$	1834 / 524	5141 / 539
<i>Goof</i>	0.606	1.050
$R_1 / wR_2 (I > 2\sigma_I)$	0.0481 / 0.1101	0.0379 / 0.0976
R_1 / wR_2 (все I_{hkl})	0.2522 / 0.1738	0.0423 / 0.1008
CCDC	1872716	1872703

Табл. П9. Кристаллографические характеристики и детали эксперимента для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyMe}}]_2 \cdot \text{Solv}$ (Solv = PhH, PhMe)

Solv	PhH				PhMe			
T, K	320	295	220	125	295	240	175	110
ПГС, Z	$P2_1/c, 2$				$P2_1/c, 2$			
<i>a</i> ,	13.0409(4)	13.0367(3)	13.0077(5)	12.9396(5)	13.0080(8)	12.9897(8)	12.938(2)	12.900(2)
<i>b</i> ,	11.3940(4)	11.3550(2)	11.3005(4)	11.2440(5)	11.5631(8)	11.5312(8)	11.496(2)	11.447(2)
<i>c</i> , Å	22.3277(7)	22.2540(5)	22.1370(8)	22.0193(9)	22.3879(14)	22.2855(15)	22.232(4)	22.053(4)
β , °	102.229(1)	102.416(1)	103.536(2)	105.275(2)	102.840(3)	103.258(3)	104.423(6)	105.262(5)
<i>V</i> , Å ³	3242.35(18)	3217.2(1)	3163.6(2)	3090.5(2)	3283.2(4)	3249.1(4)	3202.5(10)	3141.7(9)
$D_{\text{выч}}$, г·см ⁻³	1.567	1.579	1.606	1.644	1.562	1.578	1.601	1.632
θ_{max} , °	67.797	28.31	67.559	67.620	28.305	67.519	67.477	67.481
I_{hkl} (изм./независ.)	37798 / 5823	26364 / 7966	13448 / 5066	23442 / 5509	30742 / 8120	27045 / 5770	22926 / 5155	27413 / 5563
$R_{\text{инт}}$	0.0386	0.0840	0.0358	0.0296	0.0752	0.0318	0.0403	0.1037
$I_{hkl} (I > 2\sigma_I) / N$	4743 / 542	3579 / 551	4199 / 542	5041 / 466	3404 / 553	5319 / 513	4716 / 479	5299 / 487
<i>Goof</i>	1.047	0.809	1.142	1.048	0.825	1.027	1.025	1.066
R_1 / wR_2 ($I > 2\sigma_I$)	0.0436 / 0.1235	0.0419 / 0.0925	0.0623 / 0.2023	0.0336 / 0.0875	0.0493 / 0.1140	0.0535 / 0.1420	0.0637 / 0.1555	0.05559 / 0.1460
R_1 / wR_2 (все I_{hkl})	0.0526 / 0.1320	0.1082 / 0.1095	0.0714 / 0.2086	0.0370 / 0.0902	0.1313 / 0.1371	0.0562 / 0.1444	0.0706 / 0.1656	0.0604 / 0.1681
CCDC	1872709	1872712	1872714	1872702	1872686	1872698	1872706	1872690

Табл. П10. Кристаллографические характеристики и детали эксперимента для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2 \cdot \text{PhBr}$.

Solv	PhBr					
	295	240	175	115	95	91
Т, К	295	240	175	115	95	91
ПГС, Z	$P\bar{1}, 1$					
<i>a</i> ,	11.8430(10)	11.7184(5)	11.5890(4)	11.4834(4)	11.3530(3)	11.3467(4)
<i>b</i> ,	12.6000(10)	12.5663(5)	12.5145(3)	12.4786(5)	12.8172(4)	12.8308(4)
<i>c</i> , Å	14.4210(10)	14.3697(7)	14.3240(4)	14.2792(5)	14.1695(4)	14.1650(5)
α , °	66.899(3)	67.016(3)	67.249(2)	67.408(2)	67.311(2)	67.291(2)
β , °	71.281(3)	71.065(3)	70.924(2)	70.843(2)	71.185(2)	71.187(2)
γ , °	65.383(3)	65.614(2)	65.7610(10)	65.895(2)	64.066(2)	64.040(2)
<i>V</i> , Å ³	1767.3(2)	1740.29(14)	1711.65(9)	1688.43(11)	1681.07(9)	1680.88(11)
<i>D</i> _{выч} , г·см ⁻³	1.686	1.684	1.740	1.764	1.772	1.772
θ _{max} , °	28.060	27.969	28.539	29.677	28.585	28.697
<i>I</i> _{hkl} (изм./независ.)	31684 / 8485	23363 / 8292	22503 / 8568	33469 / 9319	31486 / 8504	27822 / 8202
<i>R</i> _{инт}	0.0521	0.0688	0.1235	0.1791	0.1270	0.1094
<i>I</i> _{hkl} (<i>I</i> > 2σ _{<i>I</i>}) / N	4523 / 613	4603 / 586	5802 / 559	6271 / 532	6085 / 478	6085 / 478
<i>Goof</i>	0.918	0.838	0.970	0.978	0.934	0.957
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ _{<i>I</i>})	0.0472 / 0.1296	0.0620 / 0.1741	0.0567 / 0.1491	0.0511 / 0.1249	0.0422 / 0.0959	0.0367 / 0.0834
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (все <i>I</i> _{hkl})	0.0972 / 0.1398	0.1089 / 0.1999	0.0813 / 0.1597	0.0798 / 0.1470	0.0649 / 0.1020	0.0540 / 0.0875
CCDC	1872693	1872689	1872691	1872695	1872696	1872694

Табл. П11. Кристаллографические характеристики и детали эксперимента для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2 \cdot \text{PhH}$.

Solv	PhH			
T, K	295	240	200	125
ПГС, Z	$P\bar{1}, 1$			
a ,	11.7611(4)	11.5719(6)	11.4582(5)	11.3142(4)
b ,	12.4079(4)	12.3503(6)	12.3270(5)	12.2863(5)
c , Å	14.3303(4)	14.1578(7)	14.0303(6)	13.8868(5)
α , °	67.179(2)	67.9277(14)	68.333(2)	68.7938(14)
β , °	72.101(2)	73.6583(15)	74.780(2)	75.8842(15)
γ , °	65.815(2)	66.3047(14)	66.549(2)	66.7929(15)
V , Å ³	1730.73(10)	1696.63(15)	1673.98(13)	1642.45(11)
$D_{\text{выч}}$, г·см ⁻³	1.570	1.601	1.623	1.654
θ_{max} , °	29.101	67.760	67.513	67.656
I_{hkl} (изм./независ.)	28834 / 8979	24936 / 6050	18993 / 5896	46445 / 5860
$R_{\text{инт}}$	0.0646	0.0285	0.0498	0.0403
$I_{hkl} (I > 2\sigma_I) / N$	4314 / 523	5881 / 551	5144 / 551	5509 / 550
$Goof$	0.869	1.040	1.049	1.037
$R_1 / wR_2 (I > 2\sigma_I)$	0.0459 / 0.1049	0.0379 / 0.1018	0.0400 / 0.1044	0.0290 / 0.0782
R_1 / wR_2 (все I_{hkl})	0.1127 / 0.1214	0.0386 / 0.1024	0.0465 / 0.1110	0.0309 / 0.0801
CCDC	1872715	1872710	1872704	1872705

Табл. П12. Кристаллографические характеристики и детали эксперимента для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2 \cdot \text{PhMe}$.

Solv	PhMe				
T, K	295	240	200	150	105
ПГС, Z	$P\bar{1}$, 1				
a ,	11.7995(2)	11.6812(5)	11.6150(7)	11.4381(18)	11.339(2)
b ,	12.5519(2)	12.5060(5)	12.4859(8)	12.6317(19)	12.665(3)
c , Å	14.3987(2)	14.3317(6)	14.2920(9)	14.136(2)	14.067(3)
α , °	66.8940(10)	67.0802(14)	67.2115(18)	67.519(4)	67.673(6)
β , °	71.8740(10)	71.7160(15)	71.6975(19)	72.233(5)	72.335(6)
γ , °	65.7680(10)	65.9304(14)	65.9698(19)	65.496(4)	65.345(6)
V , Å ³	1759.79(5)	1730.56(13)	1714.94(19)	1691.0(5)	1673.0(6)
$D_{\text{выч}}$, г·см ⁻³	1.570	1.597	1.611	1.634	1.652
θ_{max} , °	29.773	67.586	67.540	67.671	67.689
I_{hkl} (изм./независ.)	35255 / 9880	25359 / 6162	29048 / 6105	26205 / 5984	22164 / 5919
$R_{\text{инт}}$	0.064	0.0237	0.0236	0.0424	0.0285
$I_{hkl} (I > 2\sigma_I) / N$	5133 / 577	5999 / 533	6000 /	5803 / 498	5787 / 486
$Goof$	0.876	1.045	1.039	1.041	1.080
$R_1 / wR_2 (I > 2\sigma_I)$	0.0417 / 0.1033	0.0445 / 0.1207	0.0430 / 0.1131	0.0468 / 0.1213	0.0365 / 0.0997
R_1 / wR_2 (все I_{hkl})	0.0911 / 0.1235	0.0452 / 0.1213	0.0434 / 0.1135	0.0478 / 0.1227	0.0374 / 0.1017
CCDC	1872687	1872711	1872708	1872713	1872707

Табл. П13. Кристаллографические характеристики и детали эксперимента для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2 \cdot \text{Solv}$ (Solv = *o*-Xyl, *p*-Xyl)

Solv	<i>o</i> -Xyl		<i>p</i> -Xyl	
T, K	295	105	295	150
ПГС, Z	$P2_1/n, 2$	$P2_1/c, 24$	$P2_1/n, 2$	
<i>a</i> ,	12.9932(3)	24.0832(9)	12.8549(5)	12.7136(3)
<i>b</i> ,	11.3805(3)	32.7355(13)	11.6175(4)	11.5203(2)
<i>c</i> , Å	24.2415(5)	50.376(2)	23.6799(8)	23.3051(5)
β , °	105.023(1)	99.426(2)	102.552(2)	101.9457(9)
<i>V</i> , Å ³	3462.05(14)	39179(3)	3451.9(2)	3339.45(12)
$D_{\text{выч}}$, г·см ⁻³	1.522	1.613	1.526	1.557
θ_{max} , °	28.31	28.350	28.377	67.700
I_{hkl} (изм./независ.)	28919 / 8562	430654 / 88449	32550 / 8559	37541 / 5959
$R_{\text{инт}}$	0.0546	0.1229	0.0781	0.0322
$I_{hkl} (I > 2\sigma_I) / N$	2684 / 596	36565 / 5422	4179 / 559	5480 /
<i>Goof</i>	0.796	0.928	0.856	1.025
$R_1 / wR_2 (I > 2\sigma_I)$	0.0547 / 0.1456	0.1054 / 0.2094	0.0439 / 0.1025	0.0381 / 0.0957
R_1 / wR_2 (все I_{hkl})	0.1699 / 0.1849	0.2343 / 0.2537	0.1015 / 0.1186	0.0351 / 0.0935
CCDC	1872717	1872700	1872692	1872699

Табл. П14. Кристаллографические характеристики и детали эксперимента для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$

T, K	295	240	200	50
ПГС, Z	$P2_1/c, 2$			$P\bar{1}, 2$
$a,$	13.1963(6)	13.0640(12)	13.0323(15)	13.012(5)
$b,$	16.5504(8)	16.3791(14)	16.1955(19)	15.673(5)
$c, \text{Å}$	15.6804(7)	15.6909(14)	15.7062(17)	15.761(6)
$\alpha, ^\circ$	107.291(2)	107.388(6)	107.539(8)	89.670(17)
$\beta, ^\circ$				89.813(15)
$\gamma, ^\circ$				71.729(17)
$V, \text{Å}^3$	3269.9(3)	3204.1(5)	3160.9(6)	3052(2)
$D_{\text{выч}}, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	1.609	1.642	1.664	1.724
I_{hkl} (изм./независ.)	29320 / 8041	25827 / 7672	25278 / 7814	16895 / 12096
$R_{\text{инт}}$	0.1037	0.1306	0.1475	0.1670
$\theta_{\text{max}}, ^\circ$	28.338	28.003	28.444	28.298
$I_{hkl} (I > 2\sigma_I) / N$	3147 / 560	2866 / 560	2391 / 533	4416 / 931
$Goof$	0.826	0.796	0.958	0.788
$R_1 / wR_2 (I > 2\sigma_I)$	0.0497 / 0.1110	0.0550 / 0.1067	0.1024 / 0.2797	0.0847 / 0.1859
R_1 / wR_2 (все I_{hkl})	0.1511 / 0.1354	0.1608 / 0.1349	0.2835 / 0.3242	0.2282 / 0.2621
CCDC	1907474	1907471	1907473	1907466

Табл. П15. Кристаллографические характеристики и детали эксперимента для $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\text{L}^{\text{PyEt}})_2]$

T, K	295	240	200	154	150	100	50	240*
ПГС	$P2_1/c$							
Z	2	2	2	2	6	4	4	2
a ,	15.933(4)	15.7740(14)	15.7701(14)	15.7115(16)	15.6154(6)	30.0780(18)	30.024(5)	15.7875(9)
b ,	16.839(3)	16.7111(16)	16.7095(16)	16.6697(18)	49.9624(19)	17.4789(12)	17.399(3)	16.7372(10)
c , Å	18.876(4)	18.7239(17)	18.7214(17)	18.6560(20)	18.5882(7)	18.4869(10)	18.484(3)	18.7786(10)
β , °	105.222(15)	105.097(3)	105.086(3)	104.995(4)	104.731(2)	104.393(3)	104.292(4)	105.053(4)
V , Å ³	4887.0(18)	4765.3(8)	4763.3(8)	4719.8(9)	14025.5(9)	9414.1(10)	9357(2)	4791.8(5)
V / Z , Å ³	2443.5	2382.7	2381.6	2358.2	2337.6	2353.5	2339.2	2395.9
$D_{\text{выч}}$, г·см ⁻³	1.726	1.770	1.771	1.787	1.804	1.792	1.803	1.760
I_{hkl}	46296	46774	47325	33759	129178	53780	57734	43340
(изм./независ.)	12184	8544	8548	7972	34443	22273	22802	11552
$R_{\text{инт}}$	0.1720	0.0347	0.0649	0.0459	0.1086	0.1220	0.1268	0.0905
θ_{max} , °	28.487	67.746	67.738	67.203	28.283	28.041	28.340	28.078
$I_{hkl} (I > 2\sigma_I) / N$	3060 / 775	7775 / 813	7490 /	6159 / 814	12227 / 2170	9146 / 1387	10773 / 1387	3527 / 812
$Goof$	0.738	1.042	1.000	1.204	0.735	0.718	0.776	0.752
R_1 / wR_2	0.0580 /	0.0458 /	0.0481	0.0619	0.0460	0.0547	0.0561	0.0449
($I > 2\sigma_I$)	0.1233	0.1327	0.1346	0.1862	0.0663	0.1020	0.1099	0.0793
R_1 / wR_2	0.2402	0.0491	0.0522	0.0820	0.1714	0.1465	0.1279	0.1986
(все I_{hkl})	0.1706	0.1364	0.1385	0.2297	0.0832	0.1294	0.1311	0.1044
CCDC	1907469	1907464	1907465	1907463	1907468	1907461	1907462	1907470

* – после нагревания до 50 К.